

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

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DA NANOCARGA NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CURTA E LONGA DURAÇÃO DE UM  
NANOCOMPÓSITO DE PEEK/nHA

André Luís Marcomini

São Carlos

2014



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

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DA NANOCARGA NAS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CURTA E LONGA DURAÇÃO DE UM  
NANOCOMPÓSITO DE PEEK/nHA

André Luís Marcomini

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

Orientadora: Dra. Rosario Elida Suman Bretas

Agência financiadora: CAPES

São Carlos  
2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M321i Marcomini, André Luís  
Influência do tratamento superficial da nanocarga nas propriedades mecânicas de curta e longa duração de um nanocompósito de PEEK/nHA / André Luís Marcomini. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
131 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. PEEK. 2. Nanohidroxiapatita. 3. Aminosilano. 4. Fadiga. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Luis Antonio Gorla Marcomini e Elina Mara da Silva Marcomini,  
Que o amor que vocês têm por suas profissões seja sempre minha fonte de  
inspiração!

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2012)



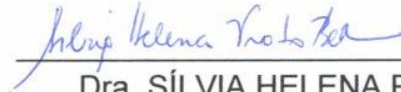
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
ANDRÉ LUÍS MARCOMINI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 15 DE SETEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



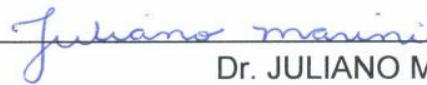
---

Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS  
ORIENTADORA  
UFSCar



---

Dra. SÍLVIA HELENA PRADO BETTINI  
UFSCar



---

Dr. JULIANO MARINI  
UNIFEI





## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Profa. Rosario Bretas pela oportunidade, pela confiança, e principalmente pela atenção que me foi dedicada nesses dois anos. Ela sempre esteve pronta para me atender.

Agradeço aos meus pais por todo o apoio de sempre, sem eles, eu não teria chegado até aqui. Agradeço à minha Avó e à minha irmã pelas conversas e pela companhia.

Agradeço o apoio e todos os conselhos que foram dados pelo meu grande amigo o Dr. Cesar Beatrice com o qual trabalhei como aluno de iniciação científica em 2010, e desde então, ele é mais que um conselheiro, é um “pai de profissão” para mim.

Agradeço à MSc. Bruna Turino Rego que sempre teve pronta resposta às minhas dúvidas

Agradeço ao Dr. Pablo Muñoz pelo auxílio nas análises de FTIR e pelos ricos conselhos relacionados à etapa do tratamento superficial da nanocarga.

Aos técnicos do laboratório de polímeros Lourival, Fernando, e especialmente ao Osvaldo pelo auxílio no Processamento e nos testes de fadiga.

À MSc. Francielle Candian Firmino Marcos e à Profa. Dra. Elizabeth Assaf pelas análises de área superficial por BET.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório que também me treinaram em equipamentos e me ajudaram em algumas etapas, Bia, Talita, Jack, João Paulo, Aline, Juliano, Carol, Tchuga, Rogério, Wilson, Marcus e Tarcísio.

Agradeço ao Jorge e ao Gustavo que me permitiram a primeira experiência como co-orientador.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À UFSCar e ao PPG-CEM pela oportunidade.

Ao Guilherme, Geraldo, Fernando e Marcelo da secretaria do PPG-CEM pela atenção e por todos os problemas resolvidos.

Ao Prof. Dr. Wilson Nunes dos Santos pelo termopar.

Ao Dr. Daniel Cassar pelo auxílio no MOLP.

Ao Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo da UNIVAP pelas amostras de nHA.

À Fran Candian por todo o apoio, carinho e paciência durante um ano e meio dessa dissertação.

À Larissa Gallo por todo o apoio, carinho e paciência durante meio ano dessa dissertação.

Aos meus amigos de Araraquara (Avner, Robert, João Paulo, Lucas, Pedro, Rafael, Gustavo, Natália Luchiari e Bia Moretti) e aos meus amigos de São Carlos (Flavia, Gabriela, Dan, Amadeu e Daniel Sousa) pelos momentos de descontração.

## RESUMO

Foram estudadas as propriedades mecânicas de curta e longa duração de nanocompósitos de PEEK/nHA que possuem aplicação potencial como implantes ortopédicos. A nanohidroxiapatita (nHA) foi tratada com o agente de acoplamento aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (AEAPTMS). Após o tratamento, a nanopartícula foi misturada à matriz polimérica de poli(éter-éter-cetona) (PEEK) em uma extrusora de rosca dupla. Foram moldados por injeção corpos de prova do nanocompósito, que foram submetidos a diversos ensaios mecânicos para terem suas propriedades comparadas com as do polímero puro e com as do nanocompósito com nHA pura. Através do ensaio de tração verificou-se que o Limite de Resistência à Tração (LRT) do nanocompósito diminuiu com a silanização da nanocarga; no entanto, a deformação na ruptura aumentou. Foram realizados ensaios de fadiga nos quais se verificou que a presença do silano aumentou a vida em fadiga do nanocompósito produzido, sugerindo maior interação entre a matriz e a nanocarga. Os ensaios de impacto, permitiram verificar a maior resistência da amostra com nHA silanizada. Provavelmente, as moléculas de silano plastificaram a matriz polimérica. É possível que tenha ocorrido oligomerização das moléculas de silano. Os corpos de prova injetados foram submetidos a um tratamento térmico posterior a injeção. O intuito foi verificar como o aumento da cristalinidade induzido pelo tratamento térmico influenciou nas propriedades mecânicas. Após o tratamento térmico, a presença do silano não ocasionou grandes modificações no comportamento mecânico do material. Também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura e análise dinâmico mecânica (MEV e DMA, respectivamente) com o intuito de caracterizar a estrutura do nanocompósito. A morfologia observada nas micrografias foi correlacionada com as propriedades dinâmico-mecânicas obtidas. Conclui-se que o nanocompósito silanizado além de ter módulo elástico próximo ao do osso natural (o que permite aplicação potencial como implantes ortopédicos), também possui uma estrutura mais homogênea que a do nanocompósito não silanizado.



## **INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT OF NANOPARTICLE IN SHORT AND LONG TERM MECHANICAL PROPERTIES OF PEEK/nHA NANOCOMPOSITE**

### **ABSTRACT**

In this dissertation the mechanical properties of short and long term of PEEK/nHA nanocomposites with potential application as orthopedic implants were studied. The nanohydroxyapatite (nHA) was surface-treated with the coupling agent aminoethylaminopropyltrimethoxysilane (AEAPTS). After treatment, the nanoparticles were mixed with the polymeric matrix of poly (ether ether ketone) (PEEK) in a twin screw extruder. Subsequently specimens of the nanocomposite were injection molded. These specimens were subjected to mechanical tests to have their properties compared with the pure polymer and the nanocomposite with the pure nHA. First, tensile tests were conducted; through these analyses, it was found the stress and strain at break increased. The presence of the silane increased the fatigue life of the nanocomposite suggesting a higher interaction between the matrix and the nanofiller. The impact tests confirmed the higher resistance of the sample with silanized nHA. It was concluded that the silanization of the nHA was effective, strengthening the interface PEEK/nHA; however, silane molecules also plastified the polymer matrix. The injected test specimens were subjected to annealing. The objective was to determine how the increase in crystallinity induced by annealing influenced the mechanical properties. After the annealing, the presence of the silane did not cause significant changes in the mechanical behavior of the material. Analysis of scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA) were done in order to characterize the structure of the nanocomposites. The morphology observed in the micrographs was correlated with the dynamic mechanical properties. It was concluded that the nanocomposite with silanized nHA besides having elastic modulus behavior similar to natural bone, also had a more homogeneous structure than the nanocomposite with pure nHA.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	iv
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS .....	3
2.1 Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) .....	3
2.2 Biocerâmicas – Nanohidroxiapatita (nHA) .....	4
2.3 Nanocompósitos poliméricos .....	8
2.4 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos .....	13
2.5 Obtenção dos Nanocompósitos via mistura no estado fundido .....	14
2.6 Caracterização Estrutural dos nanocompósitos.....	20
2.7 Compatibilização do Sistema Através de Tratamento Superficial da nanocarga.....	25
2.8 Propriedades Mecânicas de Curta Duração: Resistência à Tração e ao Impacto .....	32
2.9 Propriedades Mecânicas de Longa Duração: Fadiga .....	36
2.10 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Materiais .....	49
3.2 Metodologia .....	50

3.2.1	Caracterização inicial das matérias primas .....	51
3.2.2	Tratamento superficial da Nanocarga.....	52
3.2.3	Preparação dos nanocompósitos em extrusora dupla rosca .....	56
3.2.4	Moldagem por Injeção dos nanocompósitos.....	59
3.2.5	Caracterização Estrutural das peças moldadas por injeção .....	61
3.2.6	Caracterização Mecânica sob tração.....	63
3.2.7	Resistencia ao impacto IZOD com Entalhe.....	63
3.2.8	Análise da vida em Fadiga dos Materiais.....	64
3.2.9	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica .....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
4.1	Caracterização inicial das matérias primas .....	67
4.1.1	Análise Térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	67
4.1.2	Caracterização reológica do PEEK.....	67
4.1.3	Caracterização Estrutural dos diferentes tipos morfológicos de nHA .....	69
4.2	Tratamento Superficial da nanocarga .....	80
4.2.1	Análise da reação de silanização através de infravermelho resolvido por transformada de Fourier (FTIR).....	80
4.3	Caracterização Estrutural do nanocompósito obtido em extrusora de rosca dupla.....	83
4.3.1	Caracterização estrutural por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	83
4.3.2	Caracterização reológica dos nanocompósitos extrudados.....	84
4.4	Moldagem por injeção dos Corpos de Prova.....	86
4.4.1	Caracterização Estrutural Peças Moldadas por injeção por MEV .....	87
4.4.2	Caracterização Estrutural Peças Moldadas por injeção por MOLP..	90
4.4.3	Caracterização Estrutural Peças Moldadas por injeção por DSC.....	92



4.4.4 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por injeção por WAXS .....	96
4.5 Análise do comportamento mecânico sob tração .....	98
4.6 Análise do comportamento mecânico sob Fadiga .....	103
4.7 Análise do comportamento mecânico sob impacto .....	109
4.8 Análise Térmica Dinâmico Mecânica .....	112
5 CONCLUSÃO .....	119
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	121
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	123



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Percolação e área excluída conforme a geometria do objeto .....	11
Tabela 2.2 Diferentes tipos de passo e suas respectivas capacidades de transporte .....	18
Tabela 2.3 Elementos de malaxagem e seus respectivos ângulos, capacidade de mistura e de transporte .....	19
Tabela 2.4 Largura do disco relacionada à sua eficiência de gerar mistura distributiva ou dispersiva .....	20
Tabela 2.5 Declividades referentes ao ensaio em regime oscilatório .....	24
Tabela 3.1 nomenclatura das amostras extudadas.....	58
Tabela 3.2 Condições de injeção utilizadas .....	60
Tabela 3.3 Nomenclatura das amostras injetadas .....	61
Tabela 4.1 Valores de área superficial para os diferentes tipos de nHA .....	70
Tabela 4.2 Indexação dos picos referentes à nHA.....	78
Tabela 4.3 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas da nHA.....	82
Tabela 4.4 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do silano .....	82
Tabela 4.5 Parâmetros obtidos na análise de DSC .....	96
Tabela 4.6 Principais parâmetros obtidos no ensaio de tração para as amostras sem TT .....	100
Tabela 4.7 Principais parâmetros obtidos no ensaio de tração das amostras tratadas termicamente .....	103
Tabela 4.8 Número de ciclos para falha (amostras sem TT) .....	106
Tabela 4.9 Número de ciclos para falha (amostras com TT) .....	108
Tabela 4.10 Valores de Resistência ao impacto para as amostras testadas .	112
Tabela 4.11 Módulos de armazenamento à Temperatura e frequência fisiológicas (37°C; 1 Hz) .....	119
Tabela 4.12 Módulos de perda à Temperatura e frequência fisiológicas (37°C; 1 Hz); Tg obtida no pico de E".....	119



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Conformação da cadeia do PEEK; (b) Célula unitária cristalina ortorrômbica do PEEK. ....	3
Figura 2.2 Rede cristalina da hidroxiapatita .....	6
Figura 2.3 Partículas de nHA com diferentes tamanhos e níveis de excentricidade .....	7
Figura 2.4 Rede percolada bidimensional formada por cargas com morfologia de quadrados .....	9
Figura 2.5 Limite de percolação versus L/D .....	11
Figura 2.6 Aspecto da nanocarga utilizada por Shen et al (micrografia de microscopia eletrônica de transmissão, MET).....	12
Figura 2.7 Tipos de estruturas que podem ser obtidas para um nanocompósito de partículas esféricas .....	14
Figura 2.8 Etapas da obtenção de um nanocompósito pela mistura no estado fundido. ....	16
Figura 2.9 Rede percolada: Cargas possuem contato e restrição de movimento .....	16
Figura 2.10 Componentes de uma rosca ou elemento de rosca.....	18
Figura 2.11 (a) Viscosidade versus taxa em regime permanente de cisalhamento e (b) módulos de armazenamento e perda em regime oscilatório .....	23
Figura 2.12 Mecanismo de interação entre o agente de acoplagem silano e a nHA .....	26
Figura 2.13 FTIR: (a) mCHA, (b) aCHA, (c) CHA.....	28
Figura 2.14 Cadeia de EVOH enxertada na superfície da nHA através de um grupamento ácido fosfônico .....	31
Figura 2.15 (a) Curvas tensão x deformação para nanocompósitos não compatibilizados; (b) Curvas tensão x deformação para nanocompósitos compatibilizados.....	34
Figura 2.16 Curva S-N ilustrativa para um material tipicamente viscoelástico e de baixa condutividade térmica.....	40

Figura 2.17 Análise de DMTA para os nanocompósitos de PA6. Curvas de Módulo de Armazenamento e Tangente de Perda .....	45
Figura 3.1 Fluxograma representando as etapas que foram desenvolvidas nesse trabalho. ....	50
Figura 3.2 Simplificação da Célula unitária da nHA.....	53
Figura 3.3 Elementos utilizados no perfil de rosca empregado neste trabalho.	57
Figura 3.4 Dimensões dos corpos de prova para resistência a tração .....	63
Figura 3.5 Corpos de prova de impacto .....	64
Figura 3.6 Esquema demonstrando métodos de obtenção da temperatura do corpo de prova.....	65
Figura 4.1 DSC obtido para a amostra de pellet de PEEK. ....	67
Figura 4.2 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o PEEK puro. ....	69
Figura 4.3 Micrografias da nHA comercial com diferentes aumentos.....	71
Figura 4.4 Microscopia Eletronica de varredura da nHA produzida por gotejamento.....	72
Figura 4.5 Micrografias das amostras produzidas por gotejamento após a desaglomeração. ....	74
Figura 4.6 Micrografias das amostras sintetizadas por ultrassom .....	75
Figura 4.7 Difratoograma de Raios-x das diferentes amostras de nHA.....	78
Figura 4.8 EDS das amostras produzidas por (a) gotejamento, (b) ultrassom ..	79
Figura 4.9 Espectro de FTIR, para nHA, nHA modificada, e agente silano .....	80
Figura 4.10 Micrografias dos nanocompósitos extrudados a diferentes magnificações.....	84
Figura 4.11 Viscosidade versus Taxa de cisalhamento para os materiais extrudados.....	85
Figura 4.12 Corpos de prova injetados para as três amostras antes e depois de serem tratados termicamente .....	87
Figura 4.13 Micrografias dos nanocompósitos de PEEK/nHA, após a moldagem por injeção, a diferentes magnificações. ....	89
Figura 4.14 (a) Micrografia da amostra sem tratamento térmico e (b) micrografia da amostra com tratamento térmico. ....	91

Figura 4.15 (a) Micrografia da borda da amostra sem tratamento térmico e (b) Micrografia da borda da amostra com tratamento térmico.....	91
Figura 4.16 (a) Micrografia do centro da amostra sem tratamento térmico e (b) Micrografia do centro da amostra com tratamento térmico.....	92
Figura 4.17 (a) DSC para amostra 3; (b) DSC para amostra 3-TT; (c) DSC para PEEK antes de ser processado.....	94
Figura 4.18 DRX das amostras sem tratamento térmicos.....	97
Figura 4.19 DRX das amostras com tratamento térmico.....	98
Figura 4.20 Curvas tensão-deformação para (a) as amostras sem TT e (b) com TT.....	99
Figura 4.21 Cadeias de silano sendo excluídas da fase cristalina.....	104
Figura 4.22 (a) Curva S-N para amostra sem TT (b) Curva S-N para amostra com TT.....	105
Figura 4.23 Micrografias da superfície de fratura após o ensaio de fadiga....	108
Figura 4.24 Relação entre as temperaturas medidas e o número de ciclos correspondentes para o nível de tensão de 75% do LRT.....	110
Figura 4.25 Resistência ao Impacto em J/m para as amostras que não foram submetidas ao TT.....	111
Figura 4.26 Valores médios de Resistência ao Impacto em J/m para as amostras que foram submetidas ao TT.....	111
Figura 4.27 (a) Módulo de Perda para as amostras sem TT e (b) para as amostras com TT.....	114
Figura 4.28 (a) Módulo de Armazenamento para as amostras sem TT e (b) para as amostras com TT.....	115
Figura 4.29 (a) Curvas referentes aos módulos de armazenamento e perda para as amostras sem TT e (b) para as amostras com TT.....	117





## **PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO**

### Congressos internacionais

- MARCOMINI, A. L.; REGO, B.T.; BRETAS, R. E. S. Propriedades mecânicas de curta e longa duração de um nanocompósito de PEEK/nHA com tratamento superficial da nanocarga. In: XIV Latin American Symposium on Polymers. Porto de Galinhas – PE. Outubro, 2014.

- MARCOMINI, A. L.; REGO, B.T.; BRETAS, R. E. S. Influência do tratamento superficial da nanocarga na estrutura de um nanocompósito de PEEK/nHA. In: 2º ENCONTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS DE SÃO CARLOS – ECEM - SanCas. São Carlos, SP. Novembro, 2014.



## 1 INTRODUÇÃO

O PEEK vem sendo estudado nas últimas décadas como material alternativo para a confecção de implantes ortopédicos. Esses estudos ocorrem não apenas por conta da biocompatibilidade do polímero, mas também pela sua elevada resistência química e mecânica. O PEEK possui também excelente resistência à hidrólise, alta resistência térmica, além da altíssima estabilidade quando exposto à radiação ultravioleta [1].

O PEEK, porém, não é um material bioativo, embora biocompatível, ou seja, não interage quimicamente com o meio fisiológico. Uma forma de tornar o PEEK bioativo [2], por exemplo, no caso de implantes ósseos consiste no desenvolvimento de um compósito que contenha a referida resina como matriz e a hidroxiapatita (HA) como carga, pois, esta biocerâmica é capaz de fazer com que o compósito interaja com os tecidos ósseos ao redor, nos quais poderá ser posicionado o implante. Vale ressaltar que a presença de uma carga inorgânica pode melhorar as propriedades do nanocompósito em comparação com as propriedades referentes à matriz pura. Segundo a teoria dos nanocompósitos [3], com uma quantidade de carga relativamente pequena pode-se melhorar efetivamente as propriedades de um compósito, devido tanto ao aumento expressivo da área superficial proporcionado pela carga (devido às dimensões nanométricas), quanto à melhoria de interação que ocorre por conta das nanopartículas serem da mesma ordem de grandeza dimensional que as cadeias poliméricas.

Em um trabalho recente deste grupo [2], verificou-se que o PEEK e a nHA (com morfologia esférica e sem o uso de agente de acoplagem) possuíam uma interação razoável, mas que ainda assim, não era suficiente para que a presença da nanocarga melhorasse as propriedades mecânicas do material,

pois, os aglomerados de nHA funcionavam muitas vezes como pontos concentradores de tensão, ocasionando, eventualmente, a piora de algumas propriedades mecânicas. A literatura demonstra que a interação química entre esses dois materiais é fraca [1,2,4]; entretanto, é possível encontrar estudos nos quais a presença da nHA melhora as propriedades mecânicas de um dado polímero [5]. Por exemplo, no SPEK (poli-éter-cetona-sulfonado), que é um polímero de estrutura muito parecida com a do PEEK, mas que possui um grupamento sulfona que provavelmente modificou a interface do nanocompósito. Assim, acreditamos que uma compatibilização do sistema é necessária para a obtenção de propriedades ainda melhores, através da melhoria da interface. Além disso, a utilização de uma nanocarga com razão de aspecto L/D (L=comprimento e D= diâmetro) maior que 1, poderia produzir uma maior superfície de interação, culminando também em melhoria de propriedades mecânicas.

Este projeto de mestrado teve como objetivo a produção de um nanocompósito de PEEK com nHA utilizando um agente de acoplagem. Esse nanocompósito foi comparado com o polímero puro e com o nanocompósito sem agente de acoplagem. Logo, o estudo das propriedades mecânicas, de curta (tração e impacto) e longa duração (fadiga) desse nanocompósito foi necessário, assim como a correlação destas propriedades mecânicas com o comportamento dinâmico-mecânico e a morfologia resultante deste nanocompósito. Em síntese, o objetivo foi produzir um nanocompósito com estrutura mais homogênea, dessa forma, com melhores propriedades mecânicas, mas que ainda tivesse seu módulo dentro da faixa do osso natural (2 até 7 GPa) para que ainda tivesse aplicação potencial como implante ortopédico.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÕES BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)

O PEEK é um termoplástico de engenharia de alto desempenho térmico e mecânico pertencente à família das poliarilétercetonas (PAEKs) que se caracterizam pela presença de anéis aromáticos unidos por oxigênio (éter) e por carbonilas (cetona). No caso específico do PEEK, a relação das unidades éter/cetona é de 2 para 1, como mostrado na Figura 2.1a. A presença dos anéis aromáticos fornece rigidez às cadeias do PEEK, originando, como consequência a elevada estabilidade térmica e o melhor comportamento mecânico desse material.

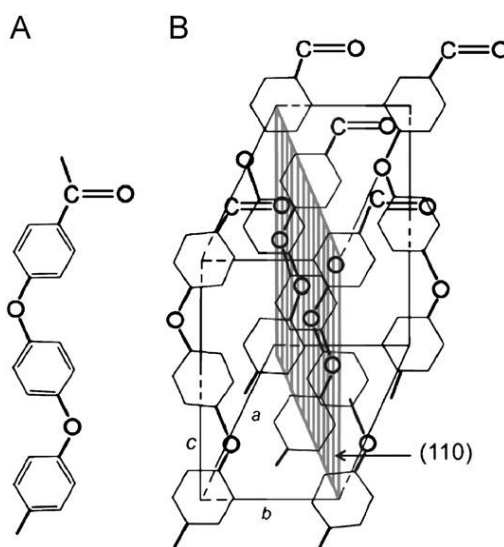


Figura 2.1: (a) Conformação da cadeia do PEEK; (b) Célula unitária cristalina ortorrômbica do PEEK [6].

A temperatura de transição vítrea  $T_g$  dessa resina é de aproximadamente  $143^{\circ}\text{C}$ , e a temperatura de fusão cristalina  $T_m$  de aproximadamente  $334^{\circ}\text{C}$ . Essas temperaturas de transição fornecem ao material alto desempenho em temperaturas elevadas. No entanto, também fazem com que as temperaturas

de processamento se encontrem na faixa de 370-400°C. O PEEK é um termoplástico semicristalino, podendo atingir valores de cristalinidade máxima de até 48%.

Devido a suas excelentes propriedades termomecânicas, a partir de 1980 o PEEK e os compósitos que o tinham como matriz foram bastante explorados como materiais para aplicação industrial e aeroespacial. Foi apenas no final da década de 1990 que se verificou o potencial do PEEK para substituir os implantes metálicos, principalmente na área ortopédica [6]. Isso ocorreu porque se descobriu que o material é resistente a degradação em vivo, bem como ao ataque químico realizado por lipídios.

A estrutura cristalina do PEEK, Figura 2.1b, confere a ele excelente resistência química. Os anéis aromáticos são interconectados por grupos éter e cetonas localizados nas posições *para* do anel aromático. A estrutura química do PEEK é estabilizada por ressonância, característica intrínseca ao anel aromático, e que ocorre no PEEK ao longo de toda a molécula. Como os elétrons estão sempre se movimentando ao longo da molécula, a reatividade da mesma torna-se então prejudicada, o que resulta em altíssima estabilidade química. Além disso, o PEEK não pode ser deteriorado pela exposição a solventes, exceto quando é exposto ao ácido sulfúrico concentrado [2]. A biocompatibilidade do PEEK está diretamente relacionada a essa estabilidade.

## **2.2 Biocerâmicas – Nanohidroxiapatita (nHA)**

As biocerâmicas podem ser divididas em três principais classes: bioinertes, que possuem biocompatibilidade, mas não interagem com o tecido vivo, bioativas que além da biocompatibilidade são capazes de interagir com tecidos vivos, e as bioabsorvíveis, que são absorvidas pelo organismo humano

após um determinado período de tempo. O interesse nas biocerâmicas surgiu no final da década de 1960, como alternativa aos materiais metálicos, uma vez que as mesmas possuíam uma biocompatibilidade maior com o corpo humano. Esta maior biocompatibilidade está associada com formação de uma forte ligação química que ocorre entre a biocerâmica e o osso [7].

Existem biocerâmicas que funcionam como regeneradoras do tecido ósseo e outras que atuam como dispositivos de distribuição de drogas [8]. Também existem biocerâmicas que podem ser utilizadas para as duas aplicações.

Para que uma biocerâmica seja considerada regeneradora de tecido ósseo, ela deve atender algumas características [8], tais como: fornecer suporte mecânico temporário (durante a consolidação de um osso fraturado), possuir uma arquitetura porosa de modo a permitir vascularização (isto para que os vasos sanguíneos possam passar pelo tecido ósseo); também deve evitar qualquer tipo de resposta inflamatória, pois, a mesma poderia ocasionar a formação de uma cápsula fibrosa ao redor do implante, tornando-o ineficaz. Finalmente, a biocerâmica de reconstrução de tecido ósseo deve também adsorver proteínas que favoreçam a adesão celular de modo a estimular o crescimento de células ao redor do implante.

Uma biocerâmica muito estudada na literatura tanto da área de materiais quanto da área de saúde é a hidroxiapatita, que também é a componente cerâmica dos ossos e dentes humanos. Em um implante metálico na boca, por exemplo, utiliza-se hidroxiapatita (HA) na confecção de um revestimento para o mesmo. Neste caso, esta combinação se faz necessária, pois como o material metálico não está propenso à propagação de trincas, demanda-se a combinação das propriedades mecânicas do mesmo, para que o implante resista às tensões oclusivas sofridas na boca, com a biocompatibilidade e a bioatividade da cerâmica.

A HA é formada por átomos de cálcio, fósforo, oxigênio e hidrogênio, arranjados conforme a fórmula:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Esses átomos organizam-se

especialmente em uma estrutura cristalina hexagonal compacta, como pode ser visualizado na Figura 2.2. Os parâmetros de rede são  $a = b = 0,9423 \text{ nm}$  e  $c = 0,6875 \text{ nm}$  [9,10].

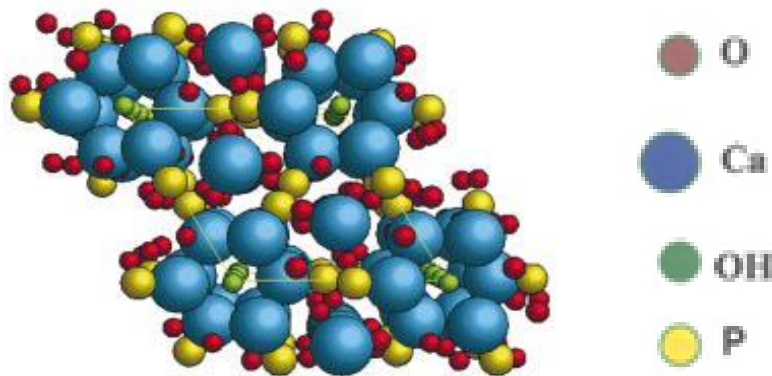


Figura 2.2 Rede cristalina da hidroxiapatita [9].

As propriedades químicas da HA, bem como sua geometria de partícula, podem ser modificadas através do método de preparação [11]. Dependendo do substrato utilizado durante a síntese química, taxa de resfriamento empregada, ou mesmo técnica utilizada para separar produtos e subprodutos, podem ser obtidas HA com geometrias de partículas desde esféricas até aciculares, ou mesmo geometrias irregulares com alta rugosidade superficial.

Mir et al [11] estudaram diferentes rotas de síntese de hidroxiapatita visando verificar qual delas gerava o material com cristais de menor tamanho. Os autores também verificaram o efeito da temperatura na cristalização da mesma. As partículas de HA tinham dimensões nanométricas. Foram realizadas análises de raios-x que indicaram que o material sintetizado possuía fases tanto cristalinas quanto amorfas. Os autores selecionaram as amostras com maior porcentagem de fase amorfa (40%) para uma análise mais completa. O estudo foi realizado aquecendo a nHA em pó até diferentes temperaturas: 300, 500, 700, 900 e 1150 °C. Os cristalitos foram estudados na direção [0 0 1], na qual eram providos de uma morfologia anisotrópica ainda superior em relação a anisotropia existente também nas demais direções de cada amostra. Segundo os autores o tamanho dos cristais aumentou conforme foram realizados aquecimentos à temperaturas mais altas, já a excentricidade



tornou-se cada vez menor ao aumentar a temperatura do aquecimento, (a figura 2.3 mostra representações de partículas de nHA com diferentes tamanhos e níveis de excentricidade). As amostras também foram analisadas por infravermelho, microscopia de força atômica e análise termogravimétrica. As nanopartículas eram anisotrópicas. Conforme foram secas à altas temperaturas obteve-se sua cristalização.

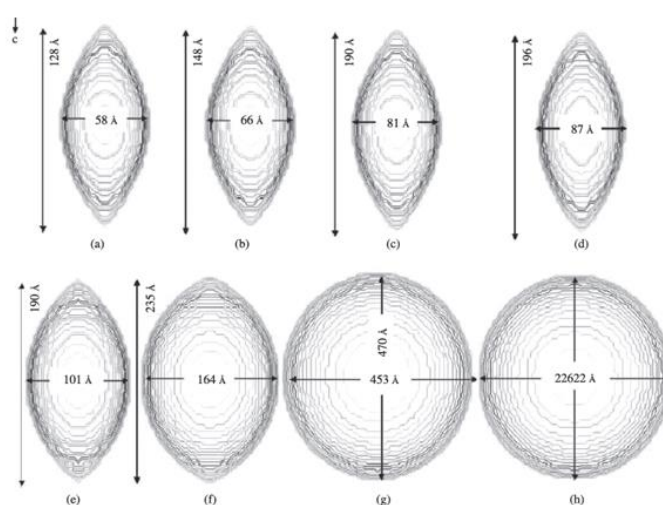


Figura 2.3 Partículas de nHA com diferentes tamanhos e níveis de excentricidade [11].

Quando se deseja obter partículas de HA em escala nanométrica, o grande problema que se tem, é que uma vez sintetizadas, as mesmas tenderão a se aglomerar, formando aglomerados de dimensões microcrométricas. Logo, para formar um nanocomposito esses aglomerados devem ser quebrados para que as nanopartículas sejam bem dispersas e bem distribuídas na matriz polimérica, fornecendo para a mesma, as propriedades desejadas. Evidentemente, quando se realiza o processamento no estado fundido, o que se espera, é que a ação do cisalhamento aplicado à matriz fundida seja capaz de realizar tanto a dispersão quanto a distribuição descritas

### 2.3 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos de matriz polimérica aditivados com cargas de dimensões nanométricas [3,12-14]. Isto é, cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (entre 1 e 100 nm). Durante a produção desses nanocompósitos as cargas deverão estar bem dispersas e homogeneamente distribuídas [14-17]. Se cargas como a montmorilonita (MMT) que formam agregados lamelares são utilizadas, estes agregados ou tactóides devem ser quebrados, de maneira que a mesma se disperse e se distribua homogeneamente na matriz polimérica. No caso do presente estudo, os aglomerados de nHA podem ser avaliados de maneira análoga aos tactóides, ou seja, sua quebra é necessária para que ocorra dispersão.

Porém, estas partículas, após a dispersão, não podem estar muito afastadas umas das outras; é necessário que elas formem uma “rede percolada” através da matriz polimérica. Por definição, teoricamente, uma rede percolada se forma quando a concentração volumétrica das partículas atinge um dado valor crítico chamado “*limite ou concentração de percolação*”  $\phi_c$  na qual ocorre a transição entre uma comunicação inter-partículas “local” para uma comunicação inter-partículas “infinita” [18]. Ou seja, as partículas formam uma rede através da matriz polimérica devido aos contatos entre elas. Esta concentração de percolação varia com a forma e o tamanho das nanopartículas.

Baker et al [19] realizaram um estudo teórico que visava estabelecer as variáveis que relacionam a geometria da nanocarga com a fração volumétrica necessária para que ocorra a percolação. Nesse trabalho foram realizadas simulações computacionais utilizando o método estatístico conhecido como Monte Carlo. Os autores fizeram a simulação da percolação de um sistema

bidimensional e de um sistema tridimensional. No bidimensional, a geometria escolhida para a nanocarga foi a de quadrados, conforme mostra a figura 2.4; no sistema tridimensional foi utilizada a geometria de cubos. Os autores encontraram a menor fração de área e volume correspondente ao limite de percolação, respectivamente para os sistemas bidimensional e tridimensional. Para as geometrias de quadrado, em relação aos convencionalmente utilizados círculos, a fração de área mínima para a percolação foi menor, assim como a fração volumétrica para as geometrias de cubo em relação aos comumente utilizados discos. Os autores concluíram que o fato de o software utilizado detectar intersecções de arestas como contatos fez com que a rede percolada se formasse com menor quantidade de carga, pois, para os círculos e discos, o algoritmo que normalmente é adotado corresponde à coincidência dos centros desses elementos, o que demanda maior quantidade de carga para que ocorra o contato entre as partículas e a formação de rede percolada.

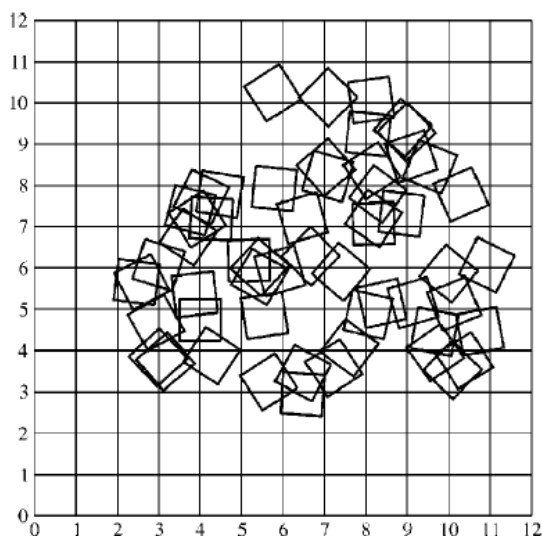


Figura 2.4 Rede percolada bidimensional formada por cargas com morfologia de quadrados [19].

Vale ressaltar que os autores exploraram para ambos os sistemas (bidimensional e tridimensional), o comportamento de cargas alinhadas entre si e distribuídas aleatoriamente. As cargas com distribuição aleatória demandaram menor quantidade de carga para a formação da rede percolada. Esse fato pode ser relacionado, na prática, com a importância de se ter cargas

bem dispersas e bem distribuídas, em um determinado sistema, quando o que se espera é a percolação. Também deve ser levado em consideração que quanto maior a razão de aspecto  $L/D$  da amostra, menor o limite ou concentração de percolação; assim, partículas esféricas proporcionaram limites de percolação bem maiores do que partículas fibrilares ou aciculares [20].

É importante ressaltar que a teoria da percolação é uma teoria estatística, baseada na probabilidade destes contatos acontecerem; assim esta teoria, e conseqüentemente, a concentração de percolação não levam em conta as interações fortes (ou não) que podem ocorrer entre as nanopartículas e a matriz polimérica; estas fortes interações podem, por exemplo, diminuir a área de relaxação ao redor das partículas, diminuindo então a quantidade necessária das mesmas para a percolação. Vale ressaltar novamente, que a percolação além da dispersão da carga, depende da quantidade e da morfologia da mesma. Porém, nem sempre que se tem uma boa dispersão e distribuição em um nanocompósito significa que se obteve percolação. Este valor pode, porém, ser calculado teoricamente [19].

A Tabela 2.1 mostra esses valores (fração volumétrica) para diferentes geometrias da nanocarga [19] enquanto que a figura 2.5 mostra a relação do limite de percolação com o  $L/D$  da nanopartícula [20].

Tabela 2.1 Percolação e área excluída conforme a geometria do objeto [19]

Objeto	Área Excluída	$\varphi_c$
Discos	4	0,676339
Quadrados Alinhados	4	$0,6666 \pm 0,0004$
Quadrados Aleatoriamente Distribuídos	4,547	$0,6254 \pm 0,0002$
Esferas	8	0,289573
Cubos Alinhados	8	$0,2773 \pm 0,0002$
Cubos Aleatoriamente Distribuídos	11	$0,2168 \pm 0,0002$

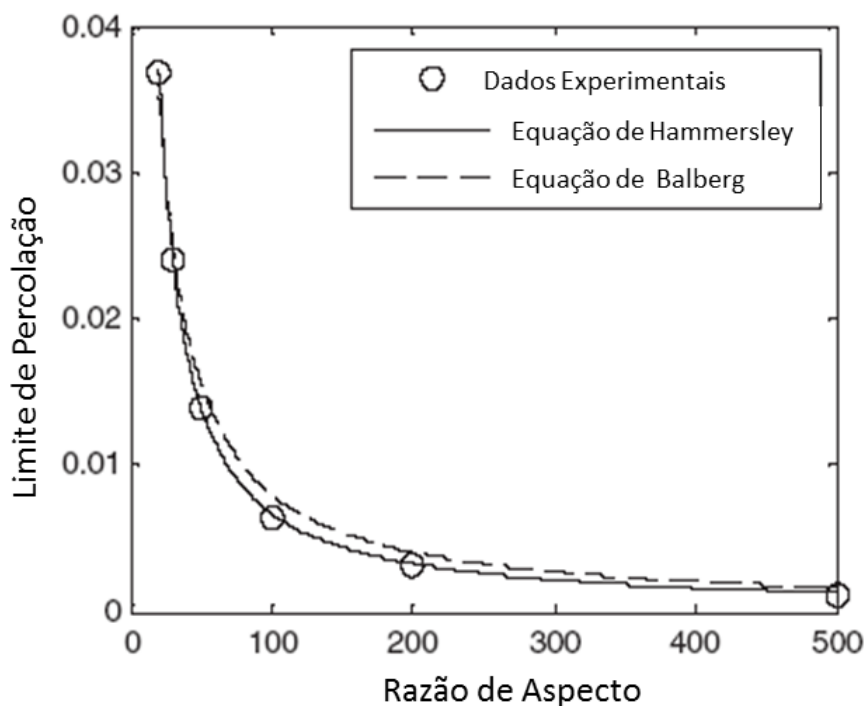


Figura 2.5 Limite de percolação versus L/D [20].

Shen et al [21] em um trabalho sobre um sistema PA 6/ atapulgita realizaram medidas reológicas (módulo de armazenamento e perda) e

observaram que o comportamento de pseudo-sólido aparecia nas amostras carregadas. Os autores concluíram que o limite de percolação era atingido com menor porcentagem de carga para as cargas com alta razão de aspecto em comparação com as de menor razão de aspecto, como, por exemplo, esferas e cubos. Este fato ocorreu, porque para haver percolação, teoricamente deveria existir contato físico entre todas as partículas presentes na matriz polimérica, e este contato é facilitado quando a carga possui alta razão de aspecto e boa dispersão. Esse estudo evidencia a dependência que o limite de percolação de um sistema tem com a morfologia da partícula ou aglomerado da nanocarga dispersa. O aspecto da carga utilizada pode ser visto na figura 2.6.

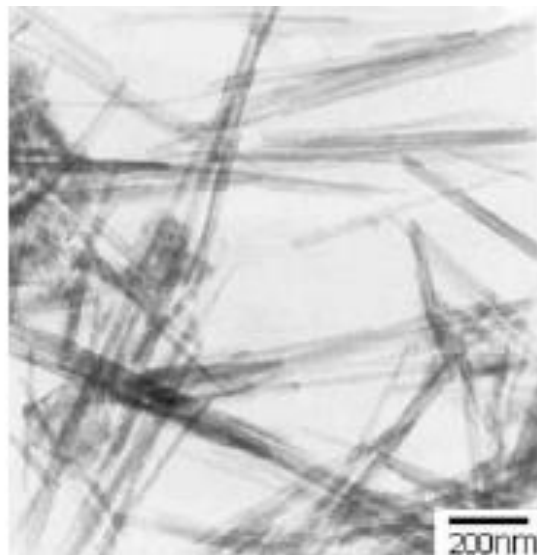


Figura 2.6 Aspecto da nanocarga utilizada por Shen et al (micrografia de microscopia eletrônica de transmissão, MET) [21].

Martin-Gallego et al [22] estudaram a formação de uma rede percolada em diferentes nanocompósitos de matriz epóxi. Os autores utilizaram como nanocargas tanto o grafite (FGS) quanto nanotubos de carbono multi-camada (MWCNT). Os autores observaram a formação de uma rede percolada apenas no nanocompósito de nanocarga MWCNT em uma concentração  $\phi_c$  de 0,25% em massa. Para o nanocompósito de carga FSG não foi observada a percolação. Este resultado era esperado devido à diferença de geometria das nanocargas. Os nanotubos de carbono possuem formato cilíndrico, o que

confere aos mesmos, altas razões de aspecto. Essa característica dos nanotubos faz com que cada um toque os seus vizinhos mais próximos, formando a rede percolada.

Sarvi e Sundararaj [23] estudaram a percolação em um nanocompósito também de MWCNT, porém, com matriz de Poliestireno (PS). Foi realizado um tratamento superficial, nos nanotubos, utilizando polianilina. Os compósitos foram produzidos tanto em solução como no estado fundido. Ao final do trabalho os autores obtiveram concentrações de percolações mais baixas para os nanocompósitos com tratamento superficial. Essa menor concentração de percolação foi atribuída à maior dispersão das nanocargas na matriz; segundo os autores, essa maior dispersão ocorreu por conta da afinidade química que ocorre entre a polianilina e o PS. Essa afinidade química foi responsável pela melhoria de interação entre carga e matriz aumentando tanto a dispersão da nanocarga quanto a adesão interfacial do compósito.

## 2.4 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos

A estrutura do nanocompósito polimérico é função tanto das características de cada um de seus componentes quanto do método de preparação. As possíveis estruturas de um nanocompósito com partículas esféricas podem ser vistas na figura 2.7 e são classificadas em dois tipos: (1) **Fases separadas (microcompósito)**, no qual não existem cadeias poliméricas entre os aglomerados da nanocarga; (2) **Nanocompósito**, no qual os aglomerados de nanocarga estão dispersos completamente na matriz polimérica (cargas com dimensões entre 0 e 100nm). A importância de obter nanocompósitos com a carga bem dispersa se baseia no aumento da área superficial de contato entre os componentes e da consequente maior possibilidade de transferência de tensões da matriz para as partículas [3].

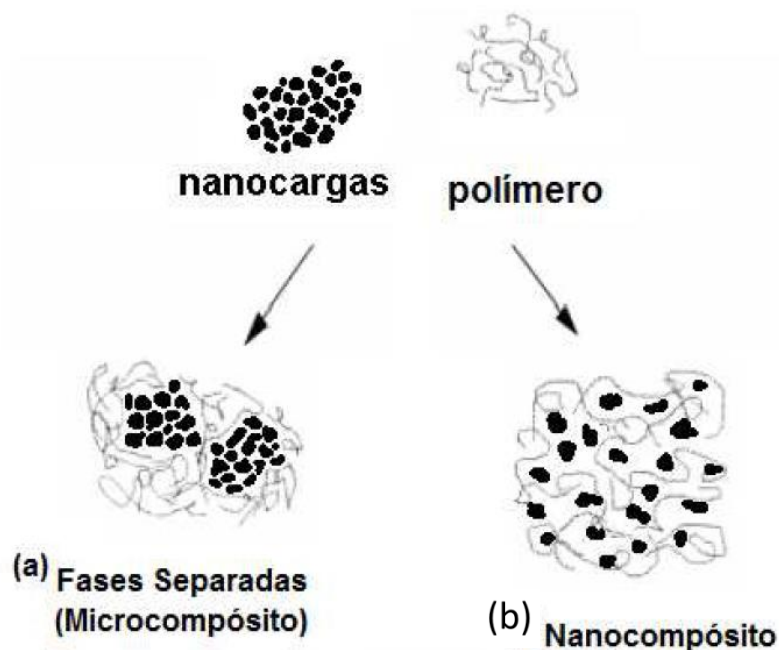


Figura 2.7 Tipos de estruturas que podem ser obtidas para um nanocompósito de partículas esféricas [3].

O método mais utilizado para a obtenção desses nanocompósitos é através da mistura no estado fundido.

## 2.5 Obtenção dos Nanocompósitos via mistura no estado fundido

Industrialmente, a técnica mais utilizada para a produção de nanocompósitos é a mistura no estado fundido, devido principalmente à facilidade da técnica e ao baixo custo de manutenção associado à mesma. A maioria das empresas transformadoras de plástico possui máquinas tradicionais de processamento (extrusoras, misturadores em batelada, injetoras, etc.) que permitem a mistura no estado fundido, conseguindo assim, alta produtividade.

Vale lembrar que os nanocompósitos também podem ser produzidos por polimerização em solução, ou por intercalação por polimerização, porém essas



duas técnicas são mais complexas, pois, envolvem uma série de reações químicas que demandam instalações apropriadas e geram menor produtividade. Sem contar que a primeira técnica possui implicações ambientais relacionadas ao solvente utilizado que, contudo, poderá ser descartado ao final do processo [2].

Na técnica de mistura do fundido, o material polimérico funde tanto por aquecimento externo quanto pela aplicação de taxas de cisalhamento. No caso dos nanocompósitos, as nanocargas são quebradas também devido à ação desse cisalhamento, sem contar que o aquecimento viscoso gerado pelo mesmo permite o aumento de temperatura, aumentando consequentemente a difusividade das cadeias poliméricas para as regiões entre os aglomerados da carga, o que também auxilia o processo de quebra dos mesmos [24]. O processo descrito é esquematizado na figura 2.8. Ao final do processo, espera-se boa dispersão e distribuição da carga. E, a obtenção de um nanocompósito com uma rede percolada, como mostrado na figura 2.9, na qual as linhas finas contínuas representam as cadeias poliméricas e as linhas grossas curtas representam as partículas de carga. Os círculos ao redor das nanopartículas representam a área de restrição das mesmas quando uma tensão é aplicada ao nanocompósito.

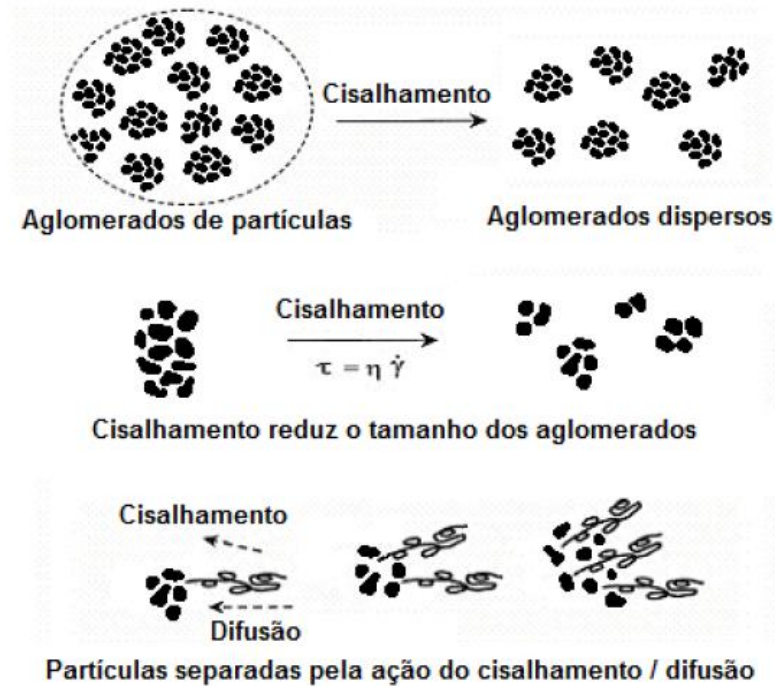


Figura 2.8 Etapas da obtenção de um nanocompósito pela mistura no estado fundido [24].

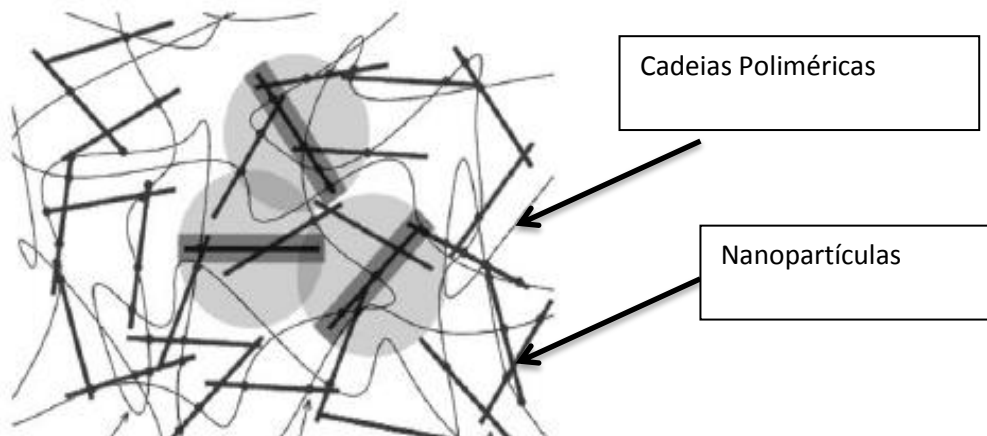


Figura 2.9 Rede percolada: Cargas possuem contato e restrição de movimento [21].

Vaia et al [25] desenvolveram um modelo do comportamento tanto do polímero quanto da nanocarga durante a mistura no estado fundido. Nesse artigo, os autores observaram que a maneira segundo a qual ocorrerá a

mistura dos elementos constituintes do compósito pode ser explicada pela termodinâmica. Nessas condições, a energia livre final do sistema que ditará se as fases permanecerão separadas (microcompósito), ou se o que irá se obter será um nanocompósito com a fase minoritária devidamente dispersa na matriz. Segundo os autores, quando ocorre a mistura, a diminuição da entropia gerada pelo confinamento das cadeias poliméricas entre os aglomerados de nanocarga, deverá ser compensada pelo aumento de possíveis conformações que se tem com a mistura entre carga e matriz. Além disso, quando existe um agente surfactante acoplado na superfície da nanocarga, como a interação entre polímero e a carga modificada aumenta, a mistura torna-se mais espontânea (menor energia livre) e ocorre a quebra dos aglomerados de carga. Então, nessa situação, é obtido um nanocompósito.

Para modificar a formulação dos materiais poliméricos em grande quantidade, geralmente é utilizada uma extrusora de rosca dupla. As extrusoras de rosca dupla são classificadas em corrotacionais, quando o sentido de rotação é o mesmo para ambas as roscas e de contra-rotacionais, quando as duas roscas giram em sentidos opostos. As extrusoras contra-rotacionais são recomendadas para processos de extrusão reativa, como por exemplo, enxertia e policondensação. A corrotacional também pode ser utilizada para processos de extrusão reativa desde que seja utilizada baixa velocidade de rotação. Porém, o tipo de extrusora mais indicado para a obtenção de um nanocompósito é a corrotacional, utilizada em alta rotação [26]. Esse equipamento permite boa incorporação e homogeneização da nanocarga, pois, é capaz de gerar, na massa polimérica, cisalhamento e calor de maneira uniforme, e nessas condições, a temperatura de degradação do material não é excedida [2].

No caso das extrusoras modulares, se tem um controle bastante eficiente do processo, pois, é possível selecionar em que pontos da rosca o material sofrerá maior cisalhamento. Esse tipo de equipamento permite que o perfil de rosca seja montado elemento por elemento, sendo que alguns desses elementos irão possuir maior eficiência de transporte (esses são chamados

elementos de condução), e outros deles irão possuir eficiência na mistura, (esses são conhecidos como elementos de malaxagem ou de mistura).

Os elementos de condução são classificados pelo seu passo, ângulo do filete e espessura do filete; a figura 2.10 mostra um esquema no qual se podem identificar esses três componentes de um elemento de rosca.

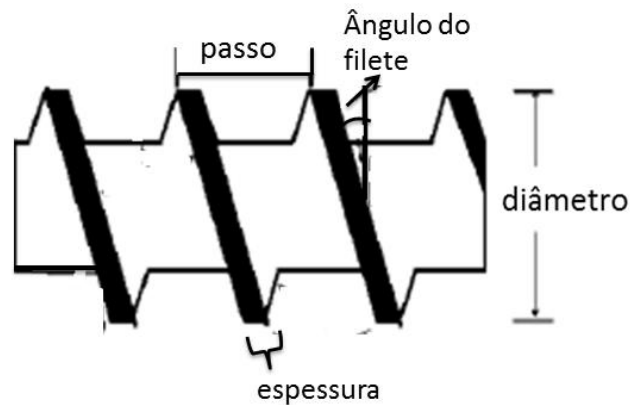


Figura 2.10 Componentes de uma rosca ou elemento de rosca [26].

A eficiência do transporte está ligada diretamente ao passo, que pode ser direito ou esquerdo, isto é, empurrar o material para a saída da extrusora ou de volta para a entrada da mesma, e também à distância entre os filetes (largura do passo). A tabela 2.2 ilustra os diferentes tipos de passo e relaciona os mesmos a sua capacidade de transporte.




Tabela 2.2 :Diferentes tipos de passo e suas respectivas capacidades de transporte [27].

Elementos	Característica	Capacidade de Transporte
	Passo direito e largo	Alta e rápida
	Passo direito e curto	Alta e lenta
	Passo esquerdo	Componente de contra-pressão

Evidentemente, o efeito dos elementos que possuem passo direito deve suprimir o dos que possuem passo esquerdo, de modo que o material seja empurrado para fora da extrusora; os elementos de passo esquerdo são considerados elementos de contra-pressão, tendo como função pressurizar localmente o fluxo de material, criando assim, regiões de alta pressão que estagnam momentaneamente o material e homogeneízam a composição.

Já os elementos de malaxagem têm a eficiência de mistura, classificada tanto pelo ângulo entre os seus discos, quanto pela largura de cada disco; a classificação pode ser vista na tabela 2.3. A angulação de cada disco em relação ao seu posterior possui valores de  $90^\circ$  ou  $30^\circ$ . Os discos a  $90^\circ$  são os que possuem maior eficiência de mistura e menor eficiência de transporte. Os de  $30^\circ$  possuem capacidade de mistura média e podem ser ajustados para possuir passo direito, que gera alta capacidade de transporte, ou passo esquerdo, que faz com que o material atue como componente de contra-pressão, aumentando assim o tempo de residência, pressurizando o material sendo importante para o aumento da eficiência de mistura.




Tabela 2.3 Elementos de malaxagem e seus respectivos ângulos, capacidade de mistura e de transporte [27].

Elementos	Característica	Mistura	Capacidade de transporte
	Neutro ( $90^\circ$ )	Alta	Baixa
	Passo direito ( $30^\circ$ )	Média	Alta
	Passo esquerdo ( $30^\circ$ )	Média (poço fundo)	Componente de contra-pressão

Os elementos de malaxagem podem gerar mistura distributiva ou dispersiva e isto está diretamente relacionado à largura do disco, como mostra a tabela 2.4. Discos mais largos diminuem a eficiência de incorporação da nanocarga, gerando, assim, uma mistura distributiva não tão boa, porém geram

grandes deformações de cisalhamento provocando, conseqüentemente, uma boa mistura dispersiva. Discos mais estreitos, por sua vez, aumentam a eficiência de incorporação, gerando boa mistura distributiva, porém, geram baixa deformação por cisalhamento, produzindo, uma mistura dispersiva não tão boa. Discos de largura média fornecem incorporação e cisalhamento médio, tendo uma eficiência intermediária tanto na mistura distributiva quanto na dispersiva.

Tabela 2.4 Largura do disco relacionada à sua eficiência de gerar mistura distributiva ou dispersiva [27].

Elementos	Característica	Mistura	Deformação de cisalhamento
	Discos largos	Baixa	Alta
	Discos médios	Média	Média
	Discos estreitos	Alta	Baixa

## 2.6 Caracterização Estrutural dos nanocompósitos

As microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura (MET e MEV) [28-30] permitem observar o aspecto tanto da dispersão quanto da distribuição da partícula de uma determinada, porém extremamente pequena região da amostra.

Assim, outra forma de obter informações do estado de dispersão e distribuição das nanopartículas em regiões maiores, pode ser através das medidas das propriedades viscoelásticas dos mesmos, já que estas são sensíveis à modificação da dispersão e da distribuição da nanocarga num compósito. Quando os resultados dessas análises são associados às micrografias obtidas por MEV ou MET [30], a correlação que se obtém pode

auxiliar em uma caracterização ainda mais precisa do estado de dispersão das nanopartículas e da estrutura obtida no nanocompósito. Evidentemente, a mudança no comportamento reológico também pode fornecer informações sobre o efeito da interface. Quando é produzido um nanocompósito com interface eficiente, a viscosidade à taxa de cisalhamento zero tende a aumentar conforme se aumenta a quantidade de carga [21].

O estudo das propriedades reológicas dos nanocompósitos também permite aperfeiçoar as condições de processamento destes materiais; além disso, possui vantagens em relação às técnicas normalmente utilizadas (MET e MEV), como facilidade de uso, tempo de análise e caracterização de uma maior região da amostra.

As principais medidas reológicas utilizadas na caracterização de nanocompósitos são: *Propriedades em Regime Permanente* e *Propriedades em Regime Oscilatório*.

*Propriedades em Regime Permanente:* As propriedades em regime permanente de cisalhamento são caracterizadas basicamente pelas medidas de viscosidade ( $\eta$ ) versus taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ). Como normalmente os polímeros são materiais pseudoplásticos, sua viscosidade cai quando se aumenta a taxa de cisalhamento. Observando a queda da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, pode-se notar, nos compósitos, como a nanocarga irá alterar a queda de viscosidade, ou mesmo o valor de viscosidade no platô newtoniano. Essa medida permite analisar a interação entre a carga e a matriz, e conseqüentemente, fornece informações relacionadas à estrutura do nanocompósito. Assim, observa-se, por exemplo, que quando ocorre uma boa dispersão e distribuição (ou exfoliação no caso de montmorillonita, MMT), o platô Newtoniano original do polímero puro se converte numa tensão de

escoamento e o nanocompósito se comporta como um plástico de Bingham [31,32].

*Propriedades em Regime Oscilatório:* Essa análise nos permite obter também informações sobre o grau de dispersão das partículas de nanocarga. Curvas da função módulo de armazenamento versus frequência de oscilação ou  $G' \times \omega$  de polímeros puros apresentam uma declividade próxima de 2 quando  $\omega \rightarrow 0$  (zona terminal); nessa mesma situação, a inclinação das curvas função módulo de perda versus frequência de oscilação ou  $G'' \times \omega$  apresenta declividade próxima a 1. Em nanocompósitos, quanto maior a quantidade e maior a dispersão da carga, ou seja, quando existem maiores condições de ocorrer percolação mecânica, esses valores de declividade tendem a sofrer uma queda acentuada, ou seja, o material se comporta como um pseudo-sólido [22,23,31] e ambos módulos se tornam independentes da frequência, com as respectivas declividades próximas de 0.

Marini e Bretas [33] estudaram a influência tanto do formato da nanocarga quanto do tratamento superficial da mesma no comportamento reológico de nanocompósitos de poliamida (PA) 6. Para esse estudo, os autores utilizaram nanoargilas de alumínio silicatos tanto de geometria lamelar (montmorillonita) quanto cilíndrica (haloisíta). Ambas as amostras foram tratadas com o agente silano aminoetilaminopropiltrimetóxissilano; também foi utilizada uma nanoargila montmorillonita (MMT) tratada com dietanolmetilaquilamônio, que é um sal de amônio quaternário com cadeias carbônicas alifáticas e insaturadas. Foi analisado tanto o comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento, quanto em regime oscilatório. Os autores observaram um comportamento próximo ao newtoniano tanto para a poliamida pura, quanto para a reforçada com as duas nanoargilas puras. Um comportamento semelhante foi observado também para os nanocompósitos contendo argilas tratadas com silano. Porém as amostras contendo 5 e 7,5% em volume de MMT tratada com o sal de amônio quaternário apresentaram curvas de viscosidade, que podem ser vistas na figura 2.11a, que denotam um



comportamento de fluido de Bingham, o que indicaria que uma rede percolada foi formada.

A formação desta rede percolada é confirmada através das análises em regime oscilatório que podem ser vistas na figura 2.11b. As declividades das retas, na zona terminal são próximas de zero para as amostras que demonstraram comportamento de fluido de Bingham no regime estacionário, o que pode ser visto na tabela 2.5, e confirma a formação de uma rede percolada, uma vez que as amostras se comportam como um pseudosólido [21], não sofrendo rearranjos (relaxação) e nem orientação das partículas da nanocarga.

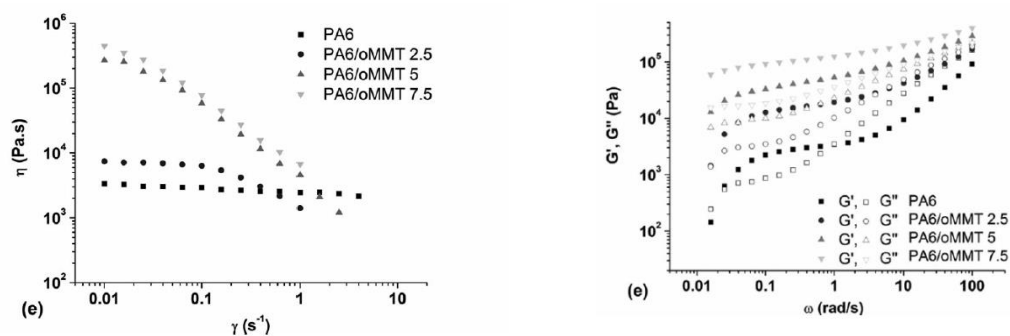


Figura 2.11 (a) Viscosidade versus taxa em regime permanente de cisalhamento e (b) módulos de armazenamento e perda em regime oscilatório [33].

Tabela 2.5: Declividades referentes ao ensaio em regime oscilatório [33].

Amostra	$\alpha G'(\omega)$	$\alpha G''(\omega)$
PA6	1.42	0.62
PA6/HNT 2.5	0.85	0.18
PA6/HNT 5	0.94	0.26
PA6/HNT 7.5	0.75	0.31
PA6/sHNT 2.5	1.25	0.24
PA6/sHNT 5	0.97	0.06
PA6/sHNT 7.5	0.93	0.11
PA6/MMT 2.5	0.97	0.26
PA6/MMT 5	1.44	0.46
PA6/MMT 7.5	1.06	0.59
PA6/sMMT 2.5	1.30	0.42
PA6/sMMT 5	1.02	0.43
PA6/sMMT 7.5	1.06	0.68
PA6/oMMT 2.5	1.10	0.44
PA6/oMMT 5	0.48	0.19
PA6/oMMT 7.5	0.23	0.07

Os autores concluíram então que a melhor compatibilização para aumentar a interação entre a nanocarga e a matriz polimérica é o tratamento superficial da nanocarga com o sal de amônio quaternário, e que o tratamento com os agentes silanos demandava maior estudo para tornar-se efetivamente eficiente. Vale ressaltar que essa maior interação entre a nanocarga e a matriz polimérica auxiliará na transmissão das tensões mecânicas da matriz polimérica para a nanopartícula, evitando também a nova formação de aglomerados de nanopartículas, fato este que diminuiria a área superficial de contato entre matriz e nanopartícula e aumentaria a concentração de percolação.

Convém lembrar que para sistemas nos quais se utiliza uma concentração de nanocarga menor do que o limite de percolação, a análise reológica pode ser substituída pela análise térmica-dinâmica mecânica, pois, as alterações estruturais não irão fazer efeito no estado fundido, pois, como não houve percolação não ocorre o comportamento de pseudo-sólido, portanto a caracterização deve ser feita no estado sólido através da análise de DMA.

## **2.7 Compatibilização do Sistema Através de Tratamento Superficial da nanocarga**

### **1) Tratamento superficial com agentes de acoplagem silanos**

A molécula de um agente silano é composta por duas pontas reativas, em geral, uma delas possui boa interação com a matriz polimérica, e a outra possui boa interação com a nanocarga.. Através do controle da reação, uma das pontas acaba reagindo com os grupos superficiais da nanocarga e a outra fica livre para interagir com a matriz.

A melhoria da adesão interfacial de compósitos de matriz polimérica através de agentes de acoplagem silanos é amplamente estudada na literatura inclusive para compósitos que tem a nHA como nanocarga [34-36].

O mecanismo de reação entre o silano e a nHA foi apresentado por Yu-Song et al [36] em um trabalho recente. Tal mecanismo está ilustrado na figura 2.12:

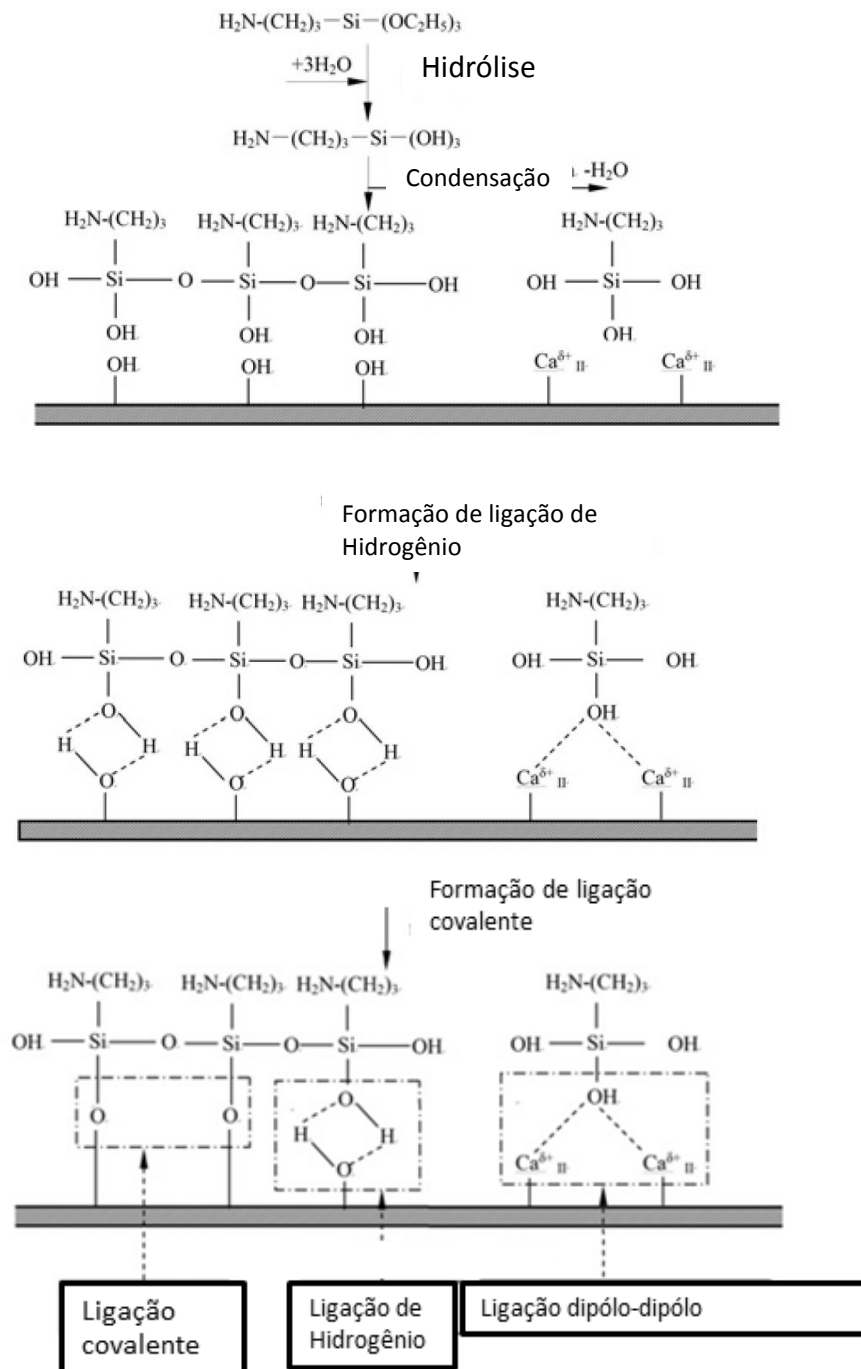


Figura 2.12: Mecanismo de interação entre o agente de acoplamento silano e a nHA [36].

É possível observar que a princípio ocorrem ligações secundárias entre a nanocarga e o agente de acoplamento: ligações de hidrogênio (entre as hidroxilas de ambos os reagentes) e interações do tipo dipolo-dipolo que ocorrem entre os íons Ca e as hidroxilas do silano. Com o desenvolvimento de uma nova etapa do mecanismo reacional ocorre a eliminação de água e algumas ligações que eram de hidrogênio tornam-se covalentes. Dessa forma, os tipos de interação que ocorrem entre um agente silano e a nHA são: ligações de hidrogênio (entre as hidroxilas de ambos os reagentes), ligações covalentes formadas pela conversão de algumas dessas ligações, e interações do tipo dipolo-dipolo que ocorrem entre íons Ca e hidroxila do silano. O conhecimento desse mecanismo é essencial para calcular a concentração de silano que deve ser utilizada na compatibilização.

Rakmae et al. [37] utilizaram dois diferentes silanos como agentes de acoplamento para um sistema poli(ácido láctico)/Hidroxiapatita carbonatada (CHA). Os silanos escolhidos foram o metacriloximetiltrimetoxisilano (MTPS) e o aminopropiltriétoxissilano (APES). O intuito dos autores era produzir um compósito bioativo. Primeiramente os autores queimaram um osso bovino, e então moeram o produto obtido na combustão em um moinho de bolas. Posteriormente, aqueceram o pó obtido a 1100°C por 3 horas a fim de realizar um tratamento térmico. Ao caracterizar esse material, tanto por MEV, quanto por Difração de Raios X de alto ângulo (DRX) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) notou-se que se tinha obtido um pó altamente aglomerado e de morfologia irregular composto de Hidroxiapatita carbonatada. O pó composto de CHA obtido foi modificado com os referidos silanos. Ambas as modificações foram feitas em soluções ácidas, posteriormente neutralizadas. Para verificar se a compatibilização de fato ocorreu, as amostras foram submetidas a uma análise de FTIR, mostrada pela figura 2.13 de modo que após a compatibilização com o MTPS (curva a) aparecerem picos referentes aos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (2950-2850 cm<sup>-1</sup>), e após o tratamento com APES (curva b) apareceram, além dos picos citados anteriormente, vibrações (3400-3100cm<sup>-1</sup>) que poderiam denotar ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da superfície da nHA e os grupos amino do silano. As amostras de

CHA modificadas passaram a ser chamadas pelos autores de mCHA e aCHA, respectivamente a modificada por MTPS e a modificada por APES. Os compósitos baseados em PLA foram preparados em um reômetro de torque à 170°C, 70 rpm, 10min.

Os autores compararam a degradação *in vitro* dos nanocompósitos obtidos com e sem o tratamento por agentes silanos. Conforme ambos foram imersos em solução salina fosfatada tampão (PBS), os compósitos sem silanos apresentaram maior alteração no peso e na morfologia das amostras, na massa molar do polímero e no pH do fluido, se comparados aos compósitos com agentes de acoplamento. Esse fato ocorre devido a mais forte ligação interfacial fornecida pela presença do silano que proporciona menor permeação à água e menor degradação dos compósitos. Em relação à bioatividade do compósito, os autores encontraram, ao imergir ambos em fluido corporal simulado (SBF), que na ausência do silano ocorreu maior formação de fosfato de cálcio do que quando o mesmo estava presente, sugerindo maior bioatividade na ausência do silano.

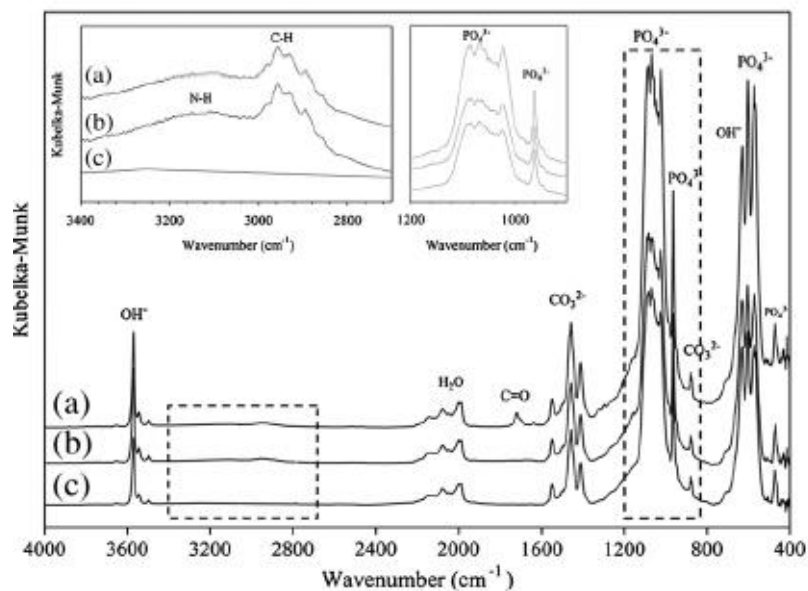


Figura 2.13 FTIR: (a) mCHA, (b) aCHA, (c) CHA [37].

Hedayati et al [38] também utilizaram um agente de acoplamento silano para compatibilizar PEEK e sílica (SiO<sub>2</sub>). Os autores modificaram a superfície

da sílica com 3-glicidoxipropiltrimetóxisilano (GPTMS). Essa modificação ocorreu conforme o pó de nano-sílica foi disperso em uma solução previamente preparada de GPTMS e etanol. A suspensão obtida com a adição do pó foi agitada por três horas através de um aparelho de ultrassom a 110°C. Posteriormente, após a evaporação do solvente, o novo pó obtido foi seco à vácuo, assim como o pó de PEEK, à 150°C por 4h. Os pós (de PEEK e sílica modificada) foram misturados fisicamente em um moinho de bolas planetário. O mesmo procedimento foi adotado para misturar o pó de sílica sem modificação à matriz de PEEK. Os autores (durante a mistura realizada no moinho de bolas) interromperam a mistura para retirar amostras. Análises de MEV foram realizadas, permitindo verificar a estrutura adquirida pelo material em diferentes etapas da moagem. Pôde-se observar que a carga foi ficando cada vez mais dispersa na matriz conforme se realizava a moagem. Ao comparar as micrografias de MET ao final da moagem, observou-se que os compósitos de sílica modificada tiveram a carga dispersa de forma mais uniforme do que os compósitos de sílica não modificada.

Bareiro et al [39] utilizaram o tetraetilortosilicato (TEOS) para modificar a interface de um compósito de Poli(dimetil-siloxano) (PDMS) e nHA. Foi realizado um tratamento superficial na nHA através de reações químicas com o TEOS. A efetividade desse tratamento foi verificada através de análises de MET e também de MEV com EDS acoplado. A caracterização do material permitiu identificar a presença de um recobrimento de silano na nanocarga. O silano é produto da reação entre o TEOS e nHA. Os autores observaram que a presença da nanocarga modificou a temperatura de cura da matriz elastomérica. Em relação à entalpia de cura, os autores observaram que a mesma aumentava com o aumento da concentração de TEOS utilizada para o recobrimento na nHA. Esse resultado demonstra que na presença do agente silano, as partículas de nHA funcionam como uma barreira para a cura do silicone o que é um indicativo de que as partículas de nHA tem maior interação com a matriz quando recobertas com silano.

Cisneros-Pineda et al [40] utilizaram um agente silano na formulação de um osso artificial a base de acrílico; a intenção dos autores foi a de melhorar a compatibilidade entre o Poli(metacrilato de metila) (PMMA) e a nHA, ambos presentes na formulação desse material estudado. A formulação do material era constituída por componentes sólidos que eram o PMMA, a nHA e o Peróxido de Benzoíla (BPO), e também por dois componentes líquidos que eram o MMA e a dimetil-p-toluidina (DMPT). Foi avaliada a influência da presença do silano nas propriedades mecânicas em compressão do material produzido. Concluiu-se que as melhores propriedades mecânicas, que foram obtidas na presença do silano, eram consequência da maior interação entre o PMMA e a nHA promovida pelo silano.

## 2) Enxertia de cadeia previamente crescida.

Além da compatibilização por agentes de acoplagem silanos existem outras técnicas que permitem compatibilizar sistemas compósitos de matriz polimérica com cargas cerâmicas.

A técnica da enxertia de cadeia previamente crescida consiste em realizar a enxertia de uma molécula na superfície da partícula; essa molécula, assim, como o silano [41], deve ter uma ponta que seja capaz de reagir com algum grupamento pertencente à superfície da partícula; porém, nesse caso, a ponta remanescente deverá formar ligações primárias com as cadeias poliméricas. Geralmente essa reação ocorre com um grupo lateral do polímero.

Pramanik et al [42] utilizaram um grupamento ácido fosfônico para enxertar cadeias de poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH) na superfície da nanohidróxiapatita com o intuito de melhorar a adesão interfacial

Nesse trabalho a enxertia ocorreu em duas etapas; primeiramente, a superfície da nHA foi tratada com 2-ácido carbóxi-etilfosfônico. O ácido acoplou-se à superfície da nHA através de uma reação entre o grupo fosfinato e dois grupos hidroxila superficiais da nHA. A enxertia da cadeia polimérica de EVOH ocorreu através de uma reação de esterificação conforme seu grupo lateral



hidroxila reagiu com o grupo ácido carboxílico do 2-ácido carbóxiethylfosfônico liberando água e formando um éster, conforme ilustra a figura 2.14.

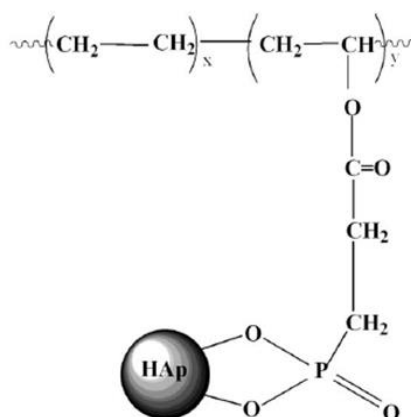


Figura 2.14 Cadeia de EVOH enxertada na superfície da nHA através de um grupamento ácido fosfônico [42].

Após o tratamento superficial, a enxertia das cadeias poliméricas foi confirmada por análise de FTIR; além disso, as análises de MEV mostraram uma dispersão mais uniforme da carga com tratamento na matriz polimérica. As propriedades mecânicas superiores obtidas no ensaio de tração realizado apontam uma maior adesão entre as fases quando é realizada a enxertia da cadeia polimérica na carga. Essa maior adesão é proveniente da maior interação entre as fases que ocorre por conta do aumento da afinidade química entre carga e a matriz, causado pela presença da cadeia na fase inorgânica.

### 3) Enxertia por polimerização radicalar com transferência atômica (ATRP, Atom transfer radical polymerization)

A ATRP ou polimerização radicalar com transferência atômica permite enxertar a cadeia polimérica ao mesmo tempo em que ocorre a polimerização da mesma. Ou seja, a cadeia polimérica cresce a partir de um grupo iniciador previamente enxertado na carga inorgânica. E então, quando termina a polimerização, a cadeia está covalentemente ligada à carga [43-47].

Wang et al [47] utilizaram essa técnica para produzir um nanocompósito de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e HA. Além de produzir o compósito, os autores também avaliaram a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos através de análise termogravimétrica (TGA), MET, e medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O TGA foi utilizado para aferir o grau de enxertia dos iniciadores da ATRP e das moléculas de PMMA na superfície da nHA. Além disso, também foram realizados testes de ângulo de contato que permitiram a observação do aumento da hidrofobicidade na superfície da nanohidroxiapatita, melhorando assim a capacidade do nanocompósito em se dispersar em solventes orgânicos.

Essa técnica de enxertia, assim como a que foi citada anteriormente podem ser empregadas para a produção de nanocompósitos de matriz polimérica, desde que a carga seja, posteriormente à enxertia, diluída na matriz polimérica. As cadeias enxertadas na carga tenderiam a aumentar a dispersão da carga na matriz uma vez que aumentariam a interação entre as duas. Além disso, essa boa interação da matriz com a carga poderia gerar uma boa adesão entre carga e matriz resultando em uma interface eficiente e capaz de transferir tensão da matriz para a carga, resultando em um nanocompósito provido de boas propriedades mecânicas.

## **2.8 Propriedades Mecânicas de Curta Duração: Resistência à Tração e ao Impacto**

Utilizando cargas nanométricas é possível conseguir uma melhoria significativa das propriedades mecânicas de um compósito. Ocorre um resultado interessante na situação em que são produzidos dois compósitos com a mesma porcentagem em peso de carga, porém um deles com cargas de dimensões nanométricas e o outro com cargas de dimensões micrométricas. Ao testar as propriedades desses compósitos, o que se espera é que tanto o módulo elástico, quanto o limite de resistência à tração sejam maiores para o

nanocompósito do que para o microcompósito. Essa melhoria de propriedades é oriunda tanto do aumento de área superficial sofrido pela carga, quanto do fato de a ordem de grandeza dimensional da nanocarga ser igual ao da cadeia polimérica no nanocompósito. Por esta razão, devem ser escolhidas nanocargas que possuam alta razão de aspecto, de modo que a relação área/volume das mesmas seja a máxima possível, permitindo assim maximizar a região para a interação entre as cargas e as cadeias poliméricas.

Evidentemente, o reforço só será eficiente, isto é, as propriedades serão de fato otimizadas, se a interação que ocorre entre a carga e a matriz polimérica for suficientemente atrativa, ocasionando a adesão e a transferência de tensão adequada que se demanda em um nanocompósito.

A condição de que as cargas devam estar bem distribuídas e dispersas no nanocompósito é a que permite que todas as características acima descritas apareçam no material, pois, assim ocorre uma maior área superficial para a interação entre carga e matriz. Uma boa interação química entre ambas pode facilitar essa dispersão, o que permite tanto o aumento de área superficial, quanto a formação de uma boa interface que é a característica imprescindível para que a tensão aplicada em qualquer compósito seja transferida da matriz para a carga [48-50].

Pramanik et al [42] em um trabalho que estudava a eficiência do tratamento superficial de nHA produziram compósitos com diferentes quantidades de nanocarga, utilizando como matriz o copolímero polietileno/álcool polivinílico (PE/PVOH). Ao analisar o comportamento sob tração desses materiais, os autores observaram uma melhoria significativa da resistência à tração quando era aumentada a adesão interfacial entre carga e matriz através de compatibilização. Na figura 2.15 são encontradas as curvas de tensão versus deformação das amostras produzidas por Pramanik et al [42]; a quantidade de carga está discriminada em cada curva. A figura 2.15a é

referente aos nanocompósitos sem compatibilizante, enquanto que a figura 2.15b denota o comportamento dos nanocompósitos compatibilizados. A melhoria de resistência com a compatibilização pode ser observada pelos valores de tensão de ruptura superiores encontrados na figura 2.15b.

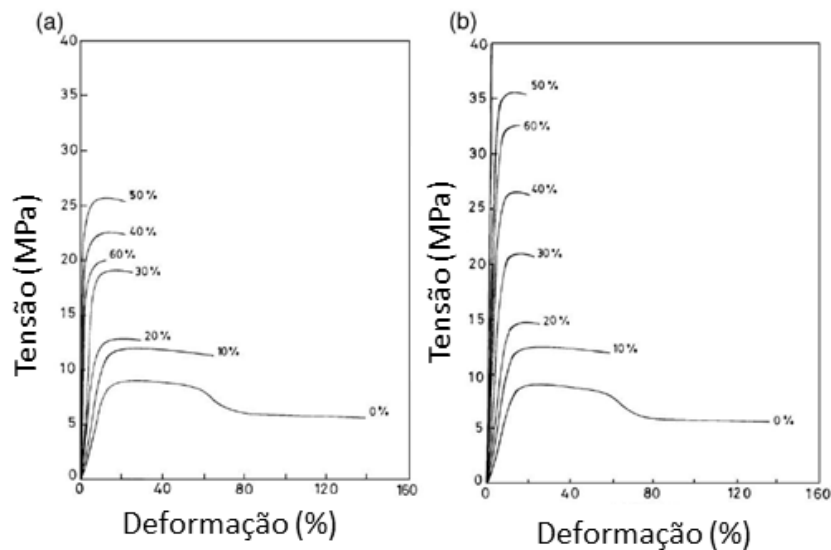


Figura 2.15: (a) Curvas tensão x deformação para nanocompósitos não compatibilizados; (b) Curvas tensão x deformação para nanocompósitos compatibilizados [42].

Pelas curvas de tração apresentadas é possível verificar que conforme aumenta a concentração de nanocarga, a deformação na ruptura diminui; uma maior deformação de ruptura pode, muitas vezes, ser um indicativo do aumento de ductilidade do material, no entanto, é bom sempre associar esse dado a outras técnicas de caracterização mecânica, pois, geralmente, para materiais muito dúcteis a dispersão nesses dados de deformação na ruptura é muito grande, e dessa maneira, torna-se conveniente, observar a resistência ao impacto do material, por exemplo, que quando medida a temperatura ambiente pode ser diretamente correlacionada com a ductilidade.

Geralmente, as amostras são entalhadas antes de terem sua resistência ao impacto testada. O entalhe funciona de modo a iniciar a propagação de trincas de maneira direcionada, e dessa forma aumentar a repetitividade do ensaio.

A presença de uma segunda fase mal dispersa, em geral, prejudica a resistência ao impacto. Partículas de grande tamanho funcionam como pontos concentradores de tensão, facilitando o aparecimento e a propagação de trincas, reduzindo assim a energia de impacto necessária para fraturar a amostra. No entanto, a presença de um compatibilizante, ou de um tratamento superficial, de modo a melhorar a interação entre carga e matriz podem quando associados às taxas de cisalhamento aplicadas ao nanocompósito durante o processamento, aumentar a dispersão da nanocarga, de modo a melhorar a resistência ao impacto, podendo até superar a resistência ao impacto do polímero puro [51].

Chevalier et al [52] avaliaram a resistência ao impacto para uma blenda de PC/PS compatibilizada com SEBS-g-PC, e observaram que a resistência ao impacto da blenda aumentava conforme a quantidade de compatibilizante aumentava. Segundo os autores, a resistência ao impacto aumentou devido à melhor dispersão que ocorreu na fase minoritária devido à melhor interação entre as fases. Nessas condições, não ocorreu o efeito concentrador de tensão devido ao menor volume das partículas da fase dispersa, pelo contrário, as partículas de menor tamanho atuaram como barreira à propagação de trincas.

Ma et al [53] estudaram blendas de PLA/PBAT compatibilizadas "in-situ" utilizando o Peróxido de Dicumila como iniciador para a reação de compatibilização da blenda; durante essa reação, formou-se um copolímero que atuou como compatibilizante para a blenda. Os autores conseguiram melhorar as propriedades mecânicas, inclusive a resistência ao impacto, do PLA ao incorporar a ele o PBAT compatibilizado.

## 2.9 Propriedades Mecânicas de Longa Duração: Fadiga

Quando um material está submetido à tensões cíclicas, no caso em que são aplicadas tensões de tração e compressão de maneira cíclica, isto é, de maneira periódica, se solicita o material por tração e por compressão alternadamente [2]. Níveis mais baixos de tensão, em comparação com as propriedades mecânicas de curta duração, podem fazer com que o material falhe. No estudo referente ao desenvolvimento de um material para implante, é necessário que se analise o comportamento do material sob este tipo de solicitação, pois, será uma solicitação do tipo cíclica que o material virá a sofrer uma vez implantado no organismo humano. A esse tipo de solicitação e falha se dá o nome de fadiga; se ocorrer deformação plástica durante a aplicação dos ciclos de tensões, poderão ser nucleadas trincas, que com a continuidade da solicitação poderão se propagar. Além da nucleação e do crescimento de uma trinca, o estágio terminal da falha por fadiga de um material normalmente ocorre quando a trinca atingiu seu tamanho crítico, podendo crescer rapidamente, culminando em falha catastrófica do material.

Componentes poliméricos moldados terão os locais de iniciação das trincas criados por defeitos de moldagem tais como: linhas de solda, entradas de cavidades de moldes, partículas de aditivos, descontinuidades geométricas, buracos e rechupes. Tanto as partículas quanto as descontinuidades funcionam como pontos concentradores de tensão [54]. No caso de polímeros reforçados, as cargas atuam como pontos concentradores de tensão, e as trincas geralmente nucleiam na interface entre a matriz polimérica e as partículas de reforço, principalmente se não ocorrer a adesão necessária entre essas fases.

Além da falha puramente mecânica, pode ocorrer, em sistemas poliméricos, um segundo tipo de falha. Para entender o mecanismo, através do

qual se dá esse segundo tipo, é necessário analisar todos os fatores envolvidos em um sistema fechado.

Pela primeira lei da termodinâmica [55] podemos dizer que em um sistema fechado, isto é, que não troca calor com suas vizinhanças, a energia aplicada à amostra por meio da solicitação cíclica pode ser representada como  $\delta U_1$ . Após ser aplicada ao material, parte dessa energia será acumulada em forma de calor ( $\delta U_2$ ), parte será armazenada em forma de energia potencial ( $\delta U_3$ ), e parte será dissipada em forma de energia cinética ( $\delta U_4$ ). Como foi estabelecido que o sistema é fechado, a relação mostrada pela equação (2.1), torna-se válida.

$$\delta U_1 = \delta U_2 + \delta U_3 + \delta U_4 \quad (2.1)$$

Materiais com alta condutividade térmica são capazes de dissipar essa energia acumulada em forma de calor. Os polímeros e os compósitos poliméricos, porém, possuem uma complexidade maior associada ao estudo da fadiga, se comparados com outras classes de materiais. Por conta da viscoelasticidade e baixa condutividade térmica dos mesmos, os materiais poliméricos possuem baixa capacidade de dissipar a energia mecânica, e a mesma se acumula nestes materiais em forma de calor ( $\delta U_2$ ). Geralmente, ao longo de uma solicitação cíclica, o calor gerado se acumula cada vez mais no interior da amostra, podendo chegar a amolecer o material.

Este fenômeno descrito implica na existência de dois regimes de falha por fadiga: o primeiro que ocorre a altas tensões e elevadas frequências [56,57], no qual o calor acumulado no material pode fazer com que o mesmo amoleça e ocorra o que se chama de falha térmica; e o segundo que ocorre a níveis mais baixos de tensões e menor número de ciclos, no qual não ocorre um acúmulo significativo de calor no material, o que faz com que o mesmo falhe apenas quando seu limite de resistência é atingido, o que caracteriza a

falha mecânica por propagação de trinca. Assim, para desprezar o efeito de falha térmica, testes cíclicos com polímeros devem ser realizados a baixas frequências [2] e baixos níveis de tensão.

No caso de implantes, os mesmos devem ser então testados em fadiga, já que devem permanecer executando suas funções por períodos de tempo cada vez mais prolongados. Dessa forma, o desenvolvimento de implantes poliméricos com propriedades superiores (como resistência à fadiga, fluência, atrito, etc.) se torna um novo nicho tanto de pesquisa quanto de mercado, uma vez que materiais biocompatíveis como PEEK não são retirados cirurgicamente do organismo como no caso de implantes metálicos; desse modo, apenas a cirurgia de implantação é demandada. Este fato evita o desgaste do paciente e também custos associados a uma nova cirurgia.

Em relação à influência da geometria de partícula na vida sob fadiga de um compósito, Kane et al [58] estudaram essa característica para compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) reforçados com HA; para esse estudo os autores utilizaram concentrações de cargas de 20 e 40% em peso. Nesse trabalho foram utilizados dois tipos de partícula; uma delas consistia de partículas com geometria esférica e a outra de whiskers. Ao submeter ambos os compósitos a uma solicitação por flexão de quatro pontos em regime de fadiga sob condições fisiológicas simuladas, os autores observaram que a vida em fadiga dos compósitos que continham whiskers aciculares chegava a ser 4 ou 5 vezes maior do que os que possuíam partícula esférica. Esse fato ocorreu porque a tensão foi mais bem transferida da matriz para a carga, ao longo do comprimento do whisker. Com esse resultado, fica evidente a influência da morfologia da partícula da carga nas propriedades finais do compósito.

Matematicamente, o comportamento sob fadiga dos materiais pode ser descrito pela lei de Basquin [57-60], representada pela equação (2.2); ela



sugere a proporcionalidade entre a amplitude de tensão aplicada em um determinado sistema e o número de solicitações para a falha:

$$\sigma_a = \frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma_f N_r^b \quad (2.2)$$

Nesta equação,  $\sigma_f$  é o coeficiente da força de fadiga, que é definido como o valor de tensão de fratura para o ensaio de tração estático calculado teoricamente;  $b$  é o expoente da mesma, sendo uma constante que depende do material;  $N_r$  está relacionado ao número de ciclos,  $\sigma_a$  é a amplitude de tensão (amplitude da onda de solicitação cíclica) e  $\Delta\sigma$  é a diferença entre as tensões máxima e a mínima aplicadas;  $N_r$  está relacionado ao número de ciclos pela seguinte equação:

$$N_r = 2(N_f - 1) \approx 2N_f \quad (2.3)$$

Nesta equação,  $N_f$  é o número de ciclos para a falha.

A figura 2.16 é conhecida como curva S-N (stress-number of cycles). Note que quando é aplicada uma maior tensão o número de ciclos para a falha diminui.

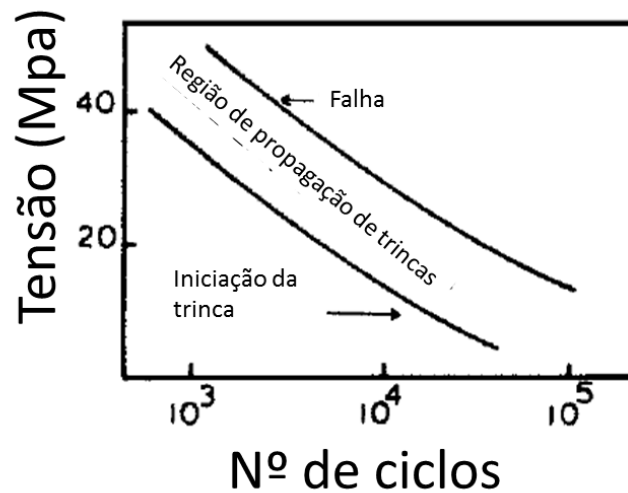


Figura 2.16 Curva S-N ilustrativa para um material tipicamente viscoelástico e de baixa condutividade térmica [55].

Wang et al [57] estudaram o comportamento sob fadiga de nanocompósitos poliméricos. O estudo foi focado na observação da falha mecânica em compósitos de resina epóxi e a falha por amolecimento térmico em compósitos de matriz poliamida (PA) 6.

Foram fabricados compósitos reforçados com partículas rígidas (sílica) e compósitos tenacificados com partículas flexíveis (elastômeros), ambos tendo a resina epóxi como matriz. Também foi produzido um compósito ternário de mesma matriz, ao qual foram adicionadas tanto as partículas rígidas quanto as flexíveis. Ao final do estudo os autores observaram que a vida em fadiga era aumentada com a presença da sílica, no entanto, era reduzida com a adição do elastômero. Para o compósito ternário, a vida em fadiga não foi significativamente mais longa do que a do polímero puro.

Para os compósitos baseados em poliamida (PA6/nanoargila organofílica; PA6/POE enxertado com anidrido maleico; PA6/argila pristina) foi observada a ocorrência de amolecimento térmico quando a temperatura local

de alguma região da amostra testada excedia a  $T_g$  do material. Para medir a temperatura local da amostra, os autores utilizaram uma câmera de infravermelho que acompanhou a evolução da variação de temperatura na amostra ao longo do decorrer do experimento. Esse cuidado adotado pelos autores é de extrema relevância e deverá também ser adotado durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado, pois, nem sempre o aumento de temperatura na amostra, causado pelo acúmulo de energia interna, pode ser controlado pela aplicação de baixos níveis de tensão e frequência. Porém, se for possível monitorar a temperatura da amostra ficaria mais prático discriminar se a falha que ocorreu foi mecânica ou por amolecimento térmico.

Ferreira et al [61] publicaram um trabalho no qual estudaram a influência da presença de uma nanoargila nas propriedades mecânicas de longa duração de um compósito de resina epóxi. A presença da nanocarga reduziu a vida em fadiga do material. Esta redução foi atribuída à má dispersão da nanoargila na matriz e à conseqüente formação de aglomerados; os aglomerados de partículas atuam como pontos concentradores de tensão iniciando o processo de propagação de trincas.

Borrego et al [62] estudaram nanocompósitos de laminados de resina epóxi e fibra de vidro. Na tentativa de aumentar a resistência à fadiga do material, foram adicionadas na composição nanopartículas. As nanopartículas utilizadas eram MWCNT e uma nanoargila. Foi estudada a fadiga no regime de tração-tração na forma de onda cíclica com amplitude constante. A presença das nanocargas aumentou a resistência à fadiga. Os autores concluíram que esse comportamento mecânico sugere que ambas as nanocargas utilizadas atuaram barrando a propagação de trincas. Este comportamento foi observado apenas para concentrações de nanocarga até 0,5%, pois, para essa baixa concentração não ocorreu a formação de aglomerados, pois foi possível dispersar essa fração mássica de argila.

Shokrieh et al [63] estudaram as propriedades em fadiga de um compósito de resina epóxi quando solicitado em flexão. O compósito foi produzido com 0,5% em massa de nanocarga; foram utilizadas como nanocargas o grafite e a fibra de carbono. No compósito utilizou-se 0,25% de grafite e 0,25% de fibra de carbono; foi verificado que as partículas melhoravam as propriedades em regime dinâmico. Os autores observaram que a presença das duas cargas em conjunto contribuiu para essa melhora e atribuíram esse fato ao aumento simultâneo da rigidez e da resistência mecânica do material. A presença das duas cargas aumentou a tenacidade da amostra e nessas condições, elas influenciaram no mecanismo de propagação de trincas, iniciando-as de maneira controlada e atuando como barreira para o crescimento das mesmas.

## **2.10 Análise térmica dinâmico-mecânica**

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) [64] é a técnica que permite relacionar as propriedades mecânicas, dependentes dos parâmetros morfológicos e estruturais do material polimérico, com algumas variáveis como: temperatura, tensão aplicada e natureza da mesma, frequência, tempo de ensaio e taxa de resfriamento.

A técnica permite detectar processos de relaxação, tanto em nível molecular quanto macroscópico, sendo um método preciso para a detecção da  $T_g$  e também para a detecção de outras transições termodinâmicas que também são de segunda ordem (sub  $T_g$ ). Nessa análise o resultado é obtido em forma de módulo complexo de tração ( $E^*$ ) ou cisalhamento ( $G^*$ ). Esses módulos possuem duas componentes, o módulo de armazenamento ( $E'$ ,  $G'$ ), e o módulo de perda ( $E''$ ,  $G''$ ). A razão da componente de perda pela de armazenamento fornece o coeficiente de amortecimento (ou tangente de perda) do material ( $\tan\delta$ ) que nada mais é, do que a razão entre a energia

dissipada em forma de calor e a armazenada no interior do material durante o ensaio. O coeficiente de amortecimento pode ser relacionado a características do material, como tenacidade, resistência ao impacto, tempo de envelhecimento, e vida sob fadiga. Neste último caso, o ângulo  $\delta$  representa a defasagem entre a tensão cíclica aplicada ao material e a resposta (deformação) apresentada pelo mesmo, também cíclica. Quando o material é totalmente elástico,  $\delta$  é igual a 0. Já quando um material viscoso é solicitado nas mesmas condições, a resposta também será cíclica, mas defasada em  $90^\circ$  em relação à solitação. Para os materiais poliméricos, que são viscoelásticos, o valor de  $\delta$  encontra-se entre 0 e  $90^\circ$ . Tal defasagem é proveniente do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares (relaxação das moléculas poliméricas). O tempo para que ocorram esses rearranjos, conseqüentemente, influenciará (e será influenciado) pelo processo de fadiga.

Através da análise de DMTA é possível prever com uma boa exatidão se irá ocorrer ou não a falha térmica por fadiga. Como citado anteriormente, as variáveis associadas ao comportamento termo-mecânico do material polimérico como  $E'$  (módulo de armazenamento em tração) e a  $\tan\delta$  (coeficiente de amortecimento) podem ser relacionados com a frequência de solitação e com a amplitude de tensão através da seguinte equação:

$$\omega\sigma_a^2 \geq 2\beta\bar{h} \frac{E'(1+\tan^2\delta)}{\tan\delta} (T_g - T_\infty) \quad (2.4)$$

Nesta relação,  $\omega$  é a frequência de solitação,  $\sigma_a$  é a amplitude de tensão,  $\beta$  é o fator geométrico da amostra,  $\bar{h}$  é a transferência de calor média representando a troca de calor total entre ambiente e amostra,  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea do material, e  $T_\infty$  é a temperatura ambiente. Embora essa equação seja confirmada por estudos experimentais,  $\bar{h}$  é um parâmetro empírico [65].

Fisicamente, podemos dizer que pela equação (2.4) é possível estimar a ocorrência de amolecimento térmico. Como a análise de DMTA nos fornece tanto  $E'$ , quanto  $\tan\delta$  em função da temperatura é fácil substituir as variáveis na equação, e então verificar se de fato o produto da frequência pelo quadrado da amplitude de tensão é maior do que o outro termo da equação.

Para uma análise mais profunda, vamos tomar como exemplo o estudo de Wang et al [57]; nele, os autores observaram o amolecimento térmico de nanocompósitos de PA6. Antes de serem realizados os ensaios de fadiga propriamente ditos, as amostras foram submetidas a uma análise de DMTA, que pode ser vista na figura 2.17, na qual F0 é a PA6 pura, F1 é o compósito com 10%p de nanoargila organofílica, F2 é o compósito com 20%p de POE-g-MA, e F4 é o compósito com 10%p de argila pristina.

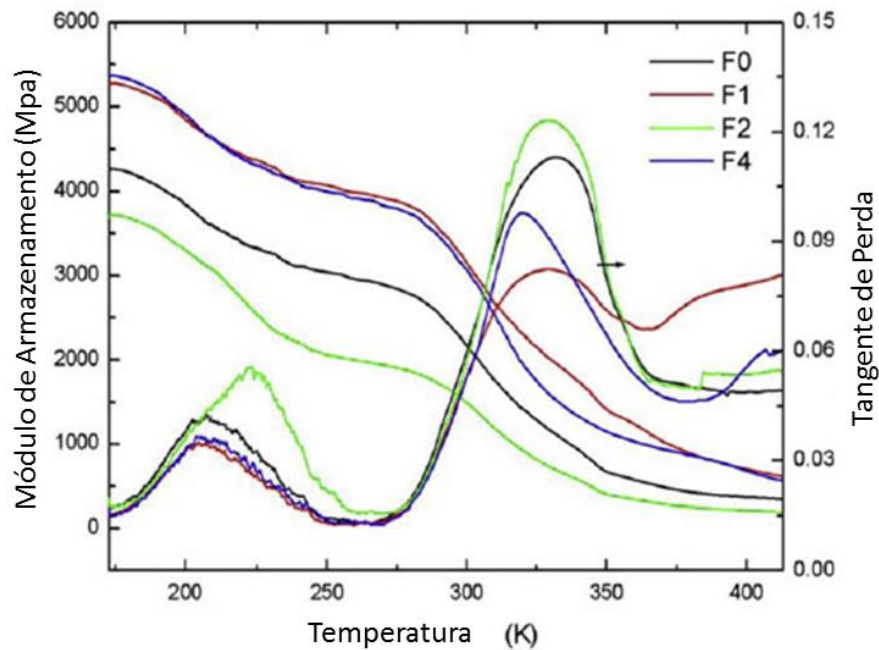


Figura 2.17 Análise de DMTA para os nanocompósitos de PA6. Curvas de Módulo de Armazenamento e Tangente de Perda [57].

Nesse caso específico, observa-se inicialmente o pico de  $\tan\delta$  que nos permite obter a  $T_g$  do material; a mesma se localiza entre 300 e 350K independente da formulação utilizada. Também podemos obter o  $E'$  e o  $\tan\delta$  na temperatura do ensaio, e conhecendo tal temperatura temos todas as variáveis da equação (2.4), exceto  $\beta$  e  $\bar{h}$ ; porém essas podem ser estimadas, uma vez que dependem, respectivamente, da geometria do corpo de prova, e das propriedades térmicas do material.

É importante notar que os autores, constataram que a falha térmica ocorria quando a temperatura do ensaio atingia a  $T_g$  do material. Para ilustrar essa situação, substituímos na equação (2.4)  $T_\infty = T_g$ , então, tem-se que:

$$\omega\sigma_a^2 \geq 2\beta\bar{h} \frac{E'(1 + \tan^2\delta)}{\tan\delta} (T_g - T_g)$$

$$\omega\sigma_a^2 \geq 2\beta\bar{h} \frac{E'(1 + \tan^2\delta)}{\tan\delta} (0)$$

$$\omega\sigma_a^2 \geq 0$$

O que é matematicamente válido pois,  $\tan\delta$  é diferente de zero. Como não existe frequência negativa e a amplitude de tensão está ao quadrado, o termo do lado esquerdo da equação sempre será positivo, portanto, será maior que zero e assim, a condição sempre será satisfeita quando a temperatura local da amostra atingir a  $T_g$  do material. Portanto, se o material não fraturar mecanicamente e ocorrer acúmulo de energia, o aquecimento até a transição vítrea poderá ocasionar falha por amolecimento térmico. Novamente fica evidenciada a importância do monitoramento da temperatura durante o ensaio de fadiga, uma vez que, mesmo baixas frequências de oscilação podem fazer o material atingir sua  $T_g$  dependendo do nível de histerese térmica que pode ser ocasionado pela baixa condutividade térmica do material.

Sender et al [66] realizaram um estudo referente às propriedades dinâmico-mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,9 e nHA de geometria de partícula acicular. Os autores testaram as concentrações em peso de nanocarga de 1, 5 e 10%. A análise de DMTA foi realizada em um reômetro de deformação controlada em torção. Ao analisar o módulo complexo dos nanocompósitos, observou-se que o mesmo aumentava proporcionalmente ao aumento da concentração de nanocarga. Na concentração de 10% os autores observaram que o máximo amortecimento do material foi deslocado para temperaturas maiores. Finalmente, verificando as condições de frequência e temperatura do ensaio de DMTA, os autores observaram que as mesmas estavam próximas às encontradas no organismo humano. Além disso, o módulo de armazenamento obtido no compósito foi similar ao do osso cortical. Associando esses dois fatos, os autores concluíram que o compósito pode ser utilizado como material de implante. Entre outros fatores essas boas propriedades se devem a alta razão de aspecto da carga acicular.



Por tudo que foi apresentado, o teste de cargas aciculares torna-se um estudo interessante. Além disso, o objetivo principal desse estudo deve ser produzir um nanocompósito com uma estrutura mais homogênea no qual a nHA esteja distribuída e dispersa de maneira satisfatória. Ao atingir esse objetivo, espera-se obter um nanocompósito com vida em fadiga superior ao produzido por Rego [2], visando, assim, manter sua aplicação potencial como implante ortopédico.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

**Polímero matriz:** Poli(éter-éter-cetona), PEEK, nome comercial Ketaspire® KT-880 NT, produzido pela Solvay Advanced Polymers. De acordo com o fabricante, o PEEK selecionado possui densidade de 1,30 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez de 36g/10min (400°C/2,16kg), temperatura de transição vítrea e de fusão cristalina de 147°C e 343°C, respectivamente [67].

**Nanocargas:** Foram utilizadas hidroxiapatitas de diferentes composições químicas e morfologias: 1) Nanohidroxiapatita (nHA), fornecida pela Sigma Aldrich, com tamanho médio de partícula inferior a 200nm, área superficial > 9.4 m<sup>2</sup>/g e fórmula molecular [Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>x</sub>, com geometria da partícula esférica [68] 2). Nanohidroxiapatita (nHA) produzida por gotejamento após síntese química fornecida pelo Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo da Universidade do Vale do Paraíba com geometria de aglomerado supostamente acicular. 3) Nanohidroxiapatita (nHA) produzida por ultrassom após síntese química fornecida pelo Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo da Universidade do Vale do Paraíba com geometria de aglomerado supostamente acicular [69].

#### **Agente Silano para tratamento superficial da nanocarga:**

-Aminoetilaminopropiltrimetóxisilano, Xiameter® OFS-6020 fornecido pela D'Altomare, com fórmula estrutural: (H<sub>2</sub>N) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (NH) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [70].

– Os métodos de enxertia de cadeia previamente crescida e ATRP não foram utilizados, por conta de sua alta complexidade e ao alto número de reações químicas envolvidos nestes métodos.

### 3.2 Metodologia

A figura 3.1 apresenta o fluxograma com as etapas que foram desenvolvidas na parte experimental deste trabalho. A descrição de cada etapa é mostrada logo depois.

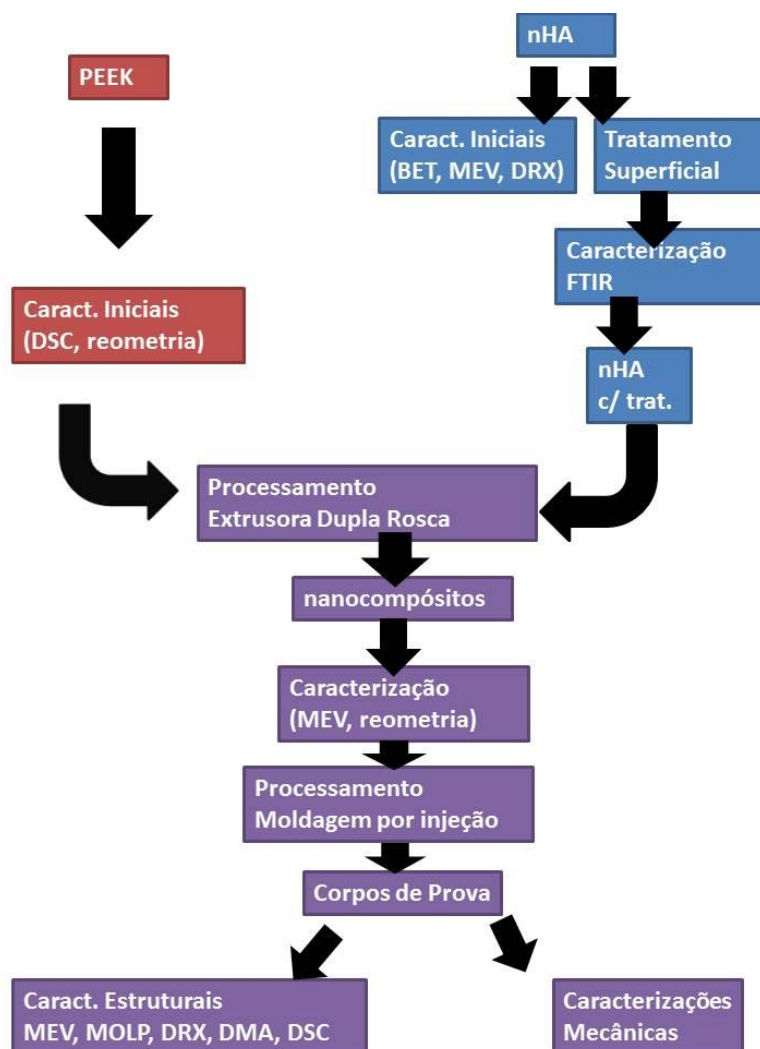


Figura 3.1 Fluxograma representando as etapas que foram desenvolvidas nesse trabalho.

### 3.2.1 Caracterização inicial das matérias primas

As diferentes amostras de nHA foram submetidas a análises de Raios-X para comparar suas fases cristalinas. O difratômetro utilizado foi Rigaku Ultima IV, com radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ).

As amostras também foram submetidas à análises de MEV para comparar as geometrias de seus aglomerados. Essas análises foram realizadas no microscópio XL30FEG da Philips com voltagem de 15 kV e distância de trabalho de 10 mm.

Também foi calculada a área superficial de cada amostra pelo método da adsorção desenvolvido por Brunauer–Emmett–Teller (BET). Para a análise foi utilizado um equipamento Quantachrome Instruments, modelo 10.01.

Antes da realização de qualquer tipo de processamento e das caracterizações, o PEEK e a nHA (sem tratamento) foram secos em estufa à vácuo por, no mínimo, 4 horas a  $150^\circ\text{C}$ . Para as nanocargas com tratamento superficial foram utilizados tempos maiores de secagem (8h) e uma temperatura mais baixa ( $80^\circ\text{C}$ ) para minimizar a possível continuidade da reação de silanização.

As amostras de PEEK foram submetidas a ciclos térmicos num DSC TA Instruments, modelo QS100 para avaliação de seu comportamento térmico. O primeiro ciclo foi um aquecimento de 30 a  $400^\circ\text{C}$  para determinação da temperatura de fusão  $T_m$ ; o material foi então mantido a  $400^\circ\text{C}$  por 3 minutos para eliminar a história térmica do mesmo. Seguidamente, foi realizado o segundo ciclo de resfriamento, de 400 até  $30^\circ\text{C}$ , para determinar a faixa de cristalização; para todos os ciclos foi utilizada uma rampa de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Esse ensaio foi realizado para verificar a ausência de mudanças estruturais no PEEK, de modo a garantir que os resultados obtidos fossem comparáveis aos obtidos por Rego [2].

Também foi realizado um ensaio reológico em regime permanente de modo a obter a curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para confirmação dos dados obtidos na análise de DSC. O ensaio foi realizado em um reômetro de tensão controlada AR-G2, da TA Instruments, utilizando geometria de placas paralelas, com  $d = 25$  mm, distância entre placas de 1,0 mm e temperatura de 360°C.

### 3.2.2 Tratamento superficial da Nanocarga

A concentração de agente de acoplamento que deveria ser utilizada foi calculada com base na estequiometria da reação de silanização e também na geometria da célula unitária do cristal de nHA. Verificando primeiramente a estequiometria da reação, observa-se que cada ponta trimetóxi da molécula de silano interage diretamente com uma hidroxila da nHA; como a nHA possui duas hidroxilas por fórmula, cada duas moléculas de silano interagem com uma fórmula de nHA. De modo que a proporção, em massa, dos reagentes em uma reação que utilizaria um mol de nHA para dois mols de silano, seria 1004,6 g de nHA para 444,6 g de silano, nessas condições a razão percentual de silano que deveria ser utilizada seria 44 %m o que é incoerente com os valores usualmente encontrados na literatura. Neste ponto do cálculo deve-se lembrar de que não são todas as hidroxilas que estão disponíveis para reagir, pois, têm-se aglomerados na forma de partículas esféricas, dessa maneira é necessário calcular quantas dessas hidroxilas estão localizadas na superfície. Uma maneira de realizar esse cálculo é verificar quantas células unitárias tem, pelo menos, uma face na superfície da partícula esférica.

Primeiramente, considera-se a célula unitária do cristal de nHA ela é um prisma de seção transversal em forma de losango. Para o cálculo utiliza-se a

forma simplificada mostrada pela figura 3.2:

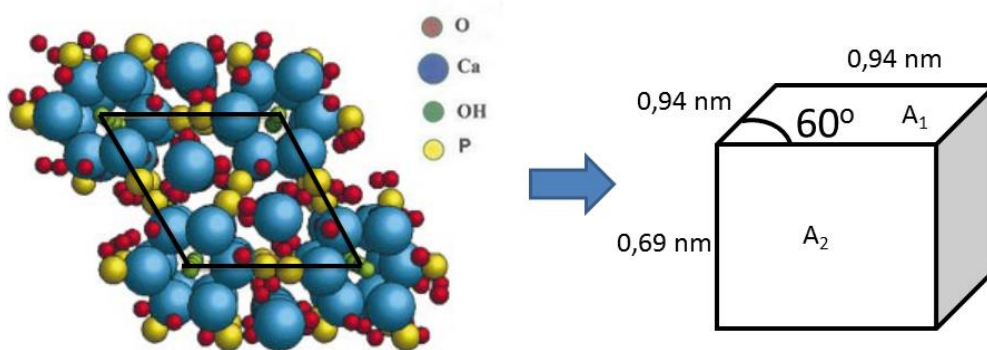


Figura 3.2 Simplificação da Célula unitária da nHA

Posteriormente, calcula-se o volume da célula unitária ( $V_c$ ) apresentada; convém lembrar que a área do paralelogramo (face superior) é obtida pela multiplicação do comprimento da base pela altura, porém a altura não é 0,94 nm, mas sim  $0,94 \cdot \cos 30^\circ$  que resulta em 0,814 nm; logo:

$$V_c = 0,94 \cdot 0,814 \cdot 0,69 \rightarrow$$

$$V_c = 0,528 \text{ nm}^3$$

Também convém calcular a área de cada face da célula unitária, pois, em geral é uma dessas faces que estará na superfície da partícula, no ponto em que acaba o cristal. No entanto, como a célula não é cúbica, tanto o losango de lado 0,94 nm, como o retângulo de 0,94 nm por 0,69 nm, podem estar na superfície das partículas esféricas, e nessas condições, convém utilizar a média entre essas duas áreas, assim:

$$A_1 = 0,814 \cdot 0,94 \rightarrow A_1 = 0,765 \text{ nm}^2$$

$$A_2 = 0,94 \cdot 0,69 \rightarrow A_2 = 0,6486 \text{ nm}^2; \text{ e portanto:}$$

$$A_{\text{média}} = 0,7068 \text{ nm}^2$$

Como se quer saber a fração total de células unitárias que tocam a superfície tem-se que calcular, para uma partícula, quantas células unitárias existem no volume, e quantas estão tocando a superfície. Então é necessário comparar esses dados de área e volume da célula unitária com a área da superfície e o volume da partícula esférica de 100nm de raio.

Volume de uma partícula esférica:

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \rightarrow \quad V_p = \frac{4}{3}\pi * 100^3 \quad \rightarrow \quad \boxed{V_p = 4,19 * 10^6 \text{ nm}^3}$$

Área superficial de uma partícula esférica:

$$A_p = 4\pi r^2 \quad \rightarrow \quad A_p = 4\pi * 100^2 \quad \rightarrow \quad \boxed{A_p = 1,26 * 10^5 \text{ nm}^2}$$

Através dos valores obtidos, pode-se calcular:

Quantidade de Células Unitárias no volume de uma partícula:

$$\frac{V_p}{V_c} = \frac{4,19 * 10^6 \text{ nm}^3}{0,528 \text{ nm}^3}$$

$$\frac{V_p}{V_c} = 7,9 * 10^6 \text{ C. U.}$$

Esse número seguiria a proporção estequiométrica calculada acima.

Também se calcula:

Quantidade de Células Unitárias que tocam a superfície de uma partícula:

$$\frac{A_p}{A_c} = \frac{1,26 * 10^5 \text{ nm}^2}{0,7068 \text{ nm}^2}$$



$$\frac{A_p}{A_c} = 1,78 * 10^5 \text{ C. U.}$$

Esse número representa a quantidade células unitárias que possuem hidroxilas superficiais, ou seja, disponíveis para reagir.

Agora basta calcular a porcentagem, para obter a fração de hidroxilas disponíveis para reagir e então utilizar essa fração da porcentagem estequiométrica de silano:

$$\text{C.U. disponíveis (\%)} = \frac{1,78 * 10^5}{7,936 * 10^6} * 100\%$$

$$\text{C.U. disponíveis (\%)} = 2,25\%$$

Vale lembrar que cada célula unitária de nHA que toca a superfície possui 2 hidroxilas, mas que, no entanto, apenas uma estará disponível para reagir, a localizada no plano que toca a superfície; nessas condições, apenas 2,25% das hidroxilas da nHA estarão disponíveis para reagir, portanto, deve ser utilizada na equação 2,25% da massa estequiométrica que é 44%<sub>m</sub>, o que resulta em 1%<sub>m</sub> de silano em relação a nanocarga. Porém, consta na literatura que alguns cálcios também interagem com o métoxi-silano; além, disso, o rendimento de uma reação nunca é 100%. Por conta dessas duas razões, optou-se utilizar a concentração de 2%<sub>m</sub> que também é um valor condizente com a literatura [37].

Após ser definida a concentração, a nanohidroxiapatita esférica foi tratada com o agente de acoplagem aminoetilaminopropiltrimetóxisilano

(AEAPTS). Primeiramente, as nanocargas foram secas à 110°C em uma estufa à vácuo por 16 horas. Então, foi realizada a dispersão do silano em água destilada, sob agitação, à temperatura ambiente, durante 1h; simultaneamente, ocorreu a dispersão da nanocarga também em água destilada, sob as mesmas condições. As dispersões foram então misturadas, e a dispersão resultante permaneceu sob agitação constante por 3h a 60°C, após ter seu pH ajustado para 4 com a utilização de uma solução de ácido acético. Após o término da reação o pH foi reajustado para 7 utilizando uma solução 0,1 mol/L de NaOH. Finalmente, essa mesma dispersão resultante permaneceu por 48 horas, em uma estufa de circulação de ar, a temperatura ambiente, visando à evaporação do solvente, pois, a lavagem e a filtração à vácuo não puderam ser realizadas por conta da dimensão nanométrica das partículas que é inferior à dos poros do filtro que seria utilizado. A reação foi realizada em meio aquoso, no qual ocorre maior hidrólise do silano. Por conta disso, toda a nHA que foi misturada com o PEEK teve seu tratamento superficial realizado em meio aquoso.

O efeito do tratamento realizado foi confirmado através da verificação da presença das cadeias de silano enxertadas na superfície da nHA através de análises de FTIR realizadas nas nanocargas após o tratamento. Os grupos amina da extremidade do silano, assim como outros grupos característicos, foram identificados por seus picos característicos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700, Thermo Scientific. Foi analisada a região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , a resolução utilizada foi 2  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

### **3.2.3 Preparação dos nanocompósitos em extrusora dupla rosca**

Como foi descrito anteriormente, a forma da partícula e especialmente o L/D da mesma determinam a concentração limite de percolação  $\phi_c$ . Num trabalho anterior de nosso grupo [2], concluiu-se que o  $\phi_c$ , para partículas

esféricas de nHA, tinha um valor de 0,29 em volume [19] ou 0,50 em massa; mas devido à dificuldade de dispersão desta quantidade de nHA no PEEK, os trabalhos foram feitos somente com uma fração em massa de 0,10, bem abaixo de  $\phi_c$ .

A fim de verificar o efeito da silanização da partícula de nHA nas propriedades finais do nanocompósito manteve-se essa concentração de 10% m para o compósito de PEEK e nHA (silanizada).

A formulação de PEEK e nHA foi então produzida numa extrusora dupla rosca co-rotacional segmentada Werner-Pfleider, modelo ZKS30, com diâmetro e comprimento de rosca, respectivamente, de 30 mm e 1070 mm. O perfil de rosca utilizado foi o mesmo utilizado por Rego et al [2] de modo a manter as mesmas condições de processamento utilizadas pela autora. A figura 3.3 mostra os elementos utilizados no perfil de rosca empregado.

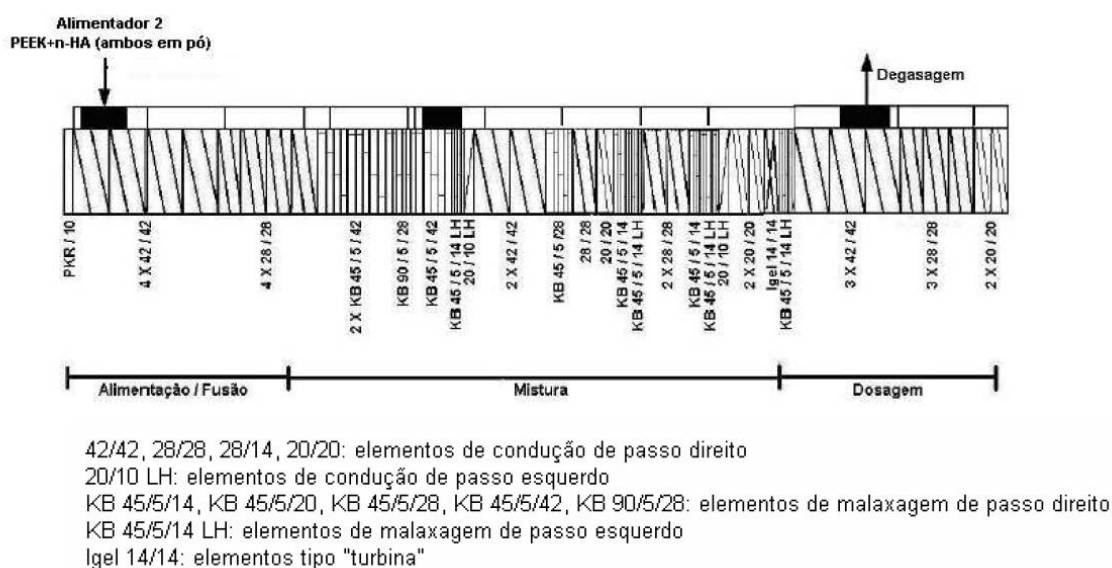


Figura 3.3 Elementos utilizados no perfil de rosca empregado neste trabalho [16].

Segundo Beatrice et al [10], para uma rotação de roscas de 120 rpm, a taxa de cisalhamento mínima é de aproximadamente  $30s^{-1}$  e a máxima é de aproximadamente  $1900 s^{-1}$ . Vale lembrar que a taxa de cisalhamento mínima

ocorre nos elementos de condução e a máxima, nos elementos de malaxagem. Rego [2] conseguiu uma boa dispersão com essas taxas de cisalhamento empregadas; para o nanocompósito compatibilizado espera-se que a melhor interação entre nanocarga e matriz atue juntamente com o cisalhamento, gerando uma dispersão ainda maior.

Antes de ser alimentado na extrusora, o PEEK, inicialmente em forma de pellets foi pulverizado usando moinho criogênico Mikro-Bantam, da Micro Powder Systems. Então, realizou-se a mistura por tamboreamento com o pó de nHA tratado com silano, e então a mistura foi alimentada na extrusora através do alimentador 2. Utilizou-se uma vazão de 4 kg/h, com rotação das roscas a 120 rpm, gerando um tempo de residência de aproximadamente 100s.

A extrusora utilizada é dividida em seis zonas de aquecimento distintas, a zona 1, que corresponde a região de alimentação, as zonas 2, 3 e 4 que correspondem à região de plastificação e mistura, a zona 5, que corresponde à região de dosagem, e a zona 6, que corresponde ao cabeçote. O perfil de temperatura utilizado foi 340/380/365/365/360/360 °C.

A formulação extrudada foi comparada com as amostras processadas nas mesmas condições por Rego [2].

As amostras extrudadas foram nomeadas segundo a tabela 3.1

Tabela 3.1 nomenclatura das amostras extrudadas

Amostra	Nomenclatura
PEEK puro , extrudado	<b>Amostra-1-ext</b>
Nanocompósito de PEEK/nHA, extrudado	<b>Amostra-2-ext</b>
Nanocompósito de PEEK/nHA silanizada, extrudado	<b>Amostra-3-ext</b>

### 3.2.4 Moldagem por Injeção dos nanocompósitos

O nanocompósito produzido foi injetado em uma injetora Arburg 270V, com força máxima de fechamento de 300 kN e diâmetro da rosca de 25 mm. A injetora possui acoplado um sistema de resfriamento e aquecimento do molde da HB THERM, modelo HBW140. Foram mantidas as condições de injeção como temperatura do molde, pressão de injeção, vazão e pressão de empacotamento, nas quais Rego [2] conseguiu os maiores valores de vida em fadiga para o nanocompósito injetado. A cavidade de injeção era na forma de corpos de prova de tração e impacto conforme ASTM D638 e D256. Os corpos de prova de tração também foram utilizados para os ensaios de fadiga.

Para a injetora utilizada, o controle da injeção é realizado através da vazão ( $Q$ ). Para uma determinada vazão utilizada, o equipamento indica pressão de injeção ( $P_{inj}$ ) recomendada para injetar cada tipo de material. Nessas condições, o valor de vazão escolhido deve estar dentro de um intervalo no qual ocorra a injeção completa da peça, obedecendo aos limites de  $P_{inj}$  recomendados pelo fabricante da resina utilizada.

Para controlar a temperatura do molde  $T_w$ , a unidade de resfriamento e aquecimento utiliza água. Desta maneira, a temperatura máxima que pode ser atingida é  $96^\circ\text{C}$ . Esta temperatura está muito abaixo da  $T_g$  do material, estando, conseqüentemente, muito abaixo da  $T_w$  recomendada pelo fabricante ( $177\text{-}204^\circ\text{C}$ ). Assim, os corpos de prova foram resfriados na etapa de resfriamento a  $T_w = 96^\circ\text{C}$ , e após a injeção realizou-se nas amostras injetadas um tratamento térmico em estufa à  $210^\circ\text{C}$  por 5 horas, com a finalidade de que os corpos de prova atingissem um maior grau de cristalinidade.

A pressão de empacotamento ( $P_{emp}$ ) utilizada foi de 580 bar. Este valor foi escolhido, obedecendo aos limites recomendados, de modo a evitar a formação de rebarbas e rechupes na peça moldada.

Rego [2] conseguiu a maior vida em fadiga para o material injetado a uma vazão de 55 cm<sup>3</sup>/s, de modo que a  $P_{inj}$  recomendada para essa vazão era de 1040 bar. A tabela 3.2, mostra a compilação das condições experimentais utilizadas. Foi utilizado um tempo de empacotamento de 10s e um tempo de resfriamento de 20s. O perfil de temperaturas utilizado ao longo da rosca foi: 365/370/380/385/390°C.

Tabela 3.2. Condições de injeção utilizadas

Q (cm <sup>3</sup> /s)	$P_{inj}$ (Bar)	$P_{emp}$ (Bar)	$T_w$ (°C)
55	1040	580	96

Dessa forma, denominou-se **amostra 1**, o PEEK puro injetado obtido por Rego [2], **amostra 2**, o PEEK com nanocarga sem tratamento injetado obtido por Rego [2], e **amostra 3**, a formulação obtida através da mistura do PEEK com a nanocarga tratada com silano injetada, produzida neste trabalho. Os corpos de prova que sofreram tratamento térmico pós-moldagem possuem a sigla **TT** ao final da nomenclatura, assim a **amostra-1-TT** corresponde ao PEEK puro injetado tratado termicamente, a **amostra-2-TT** ao nanocompósito de PEEK/nHA injetado tratado termicamente, e a **amostra-3-TT** ao nanocompósito de PEEK/nHA silanizada injetado e tratado termicamente como mostrado na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 Nomenclatura das amostras injetadas

Amostra	Nomenclatura
PEEK puro , injetado	<b>Amostra-1</b>
Nanocompósito de PEEK/nHA, injetado	<b>Amostra-2</b>
Nanocompósito de PEEK/nHA silanizada, injetado	<b>Amostra-3</b>
PEEK puro, injetado e tratado termicamente	<b>Amostra-1-TT</b>
Nanocompósito de PEEK/nHA, injetado e tratado termicamente	<b>Amostra-2-TT</b>
Nanocompósito de PEEK/nHA silanizada, injetado e tratado termicamente .	<b>Amostra-3-TT</b>

### 3.2.5 Caracterização Estrutural das peças moldadas por injeção

#### - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Utilizaram-se as análises de MEV para estabelecer uma comparação, ainda que qualitativa com o nanocompósito produzido por Rego [2] verificando se diferenças entre dispersão e distribuição da nanocarga ocorreram. Para estas análises, utilizou-se um microscópio Philips, modelo XL30FEG com voltagem de 25 kV.

#### - Microscopia Ótica de luz Polarizada (MOLP)

Para verificar a morfologia em camadas “pele e núcleo” adquirida pelos corpos de prova durante a moldagem por injeção, e medir a espessura de cada uma dessas camadas, foram realizadas análises em um microscópio ótico de luz polarizada Leica, modelo DMRXP, com uma câmera ZEISS modelo

AxioCam ERc5s. As imagens foram obtidas pelo software AxioVision Rel.4.8, com aumentos de 50 a 400x.

Antes da análise as amostras foram cortadas ao longo da espessura e microtomadas em um micrótomo MICROM, modelo HM 360. O corte foi realizado a uma velocidade de 6 mm/min, a temperatura ambiente; as fatias obtidas possuíam 10 µm de espessura.

#### - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para verificar o efeito do tratamento térmico (TT) na mudança do grau de cristalinidade ( $\%X_{c\_DSC}$ ) das amostras injetadas foram realizadas análises de DSC, num equipamento da TA Instruments, modelo QS100, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Retiraram-se amostras ao longo da espessura do corpo de prova, pois, essas apresentam, em geral, o grau de cristalinidade médio da amostra. Utilizou-se para todos os ensaios aproximadamente 7 mg de amostra, que foram aquecidas de 20 a 400 °C a uma taxa de 10 °C/min. Pôde-se calcular o grau de cristalinidade através da equação 3.1:

$$\%X_{c\_DSC} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{CC}}{W_f \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (3.1)$$

Nesta equação  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC,  $\Delta H_{CC}$  é a entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento,  $W_f$  é a fração mássica de PEEK no nanocompósito e finalmente,  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão teórica para um PEEK 100% cristalino que equivale a 130 J/g [71].

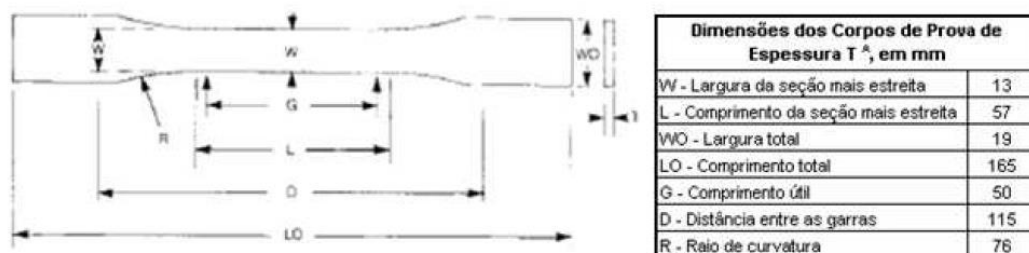
#### - Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

As análises foram realizadas utilizando o difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm); as condições operacionais foram 40 kV e 40 mA. Realizou-se uma varredura com valores de  $2\theta$  variando entre 10° e 50°, a uma taxa de 1°/min. Realizou-se as análises na superfície das amostras.



### 3.2.6 Caracterização Mecânica sob tração

Para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais, os mesmos foram submetidos a ensaios de tração em uma máquina Instron modelo 5569 segundo a norma ASTM D638. Foram ensaiados 10 corpos de prova para a **amostra-3** e para a **amostra-3-TT**. Utilizou-se uma célula de carga de 50 kN e a velocidade das garras foi de 5mm/min. Foi utilizado o software MERLIN para obtenção das curvas de tensão-deformação e conseqüentemente, dos valores das propriedades dos materiais. Para maior precisão na obtenção do módulo elástico foi utilizado um extensômetro no intervalo de 0,05 a 0,5% de deformação. A Figura 3.4 ilustra as dimensões dos corpos de prova utilizados.



<sup>A</sup> Espessura, T, deverá ser  $3,2 \pm 0,4$ mm para todos os tipos de corpos de prova moldados.

Figura 3.4 Dimensões dos corpos de prova para resistência a tração [72].

### 3.2.7 Resistencia ao impacto IZOD com Entalhe

Antes de começar os ensaios de impacto os corpos de prova foram entalhados em um equipamento da CEAST. Os ensaios de impacto IZOD propriamente ditos foram realizados também em um equipamento CEAST, com martelo de 1 J, segundo a norma ASTM D-256. Foram ensaiados 10 corpos de prova tanto para a **amostra-3** quanto para a **amostra-3-TT**. As dimensões dos corpos de prova, assim como dos entalhes feitos também seguiram a norma

ASTM D-256. A Figura 3.5, mostra essas dimensões.

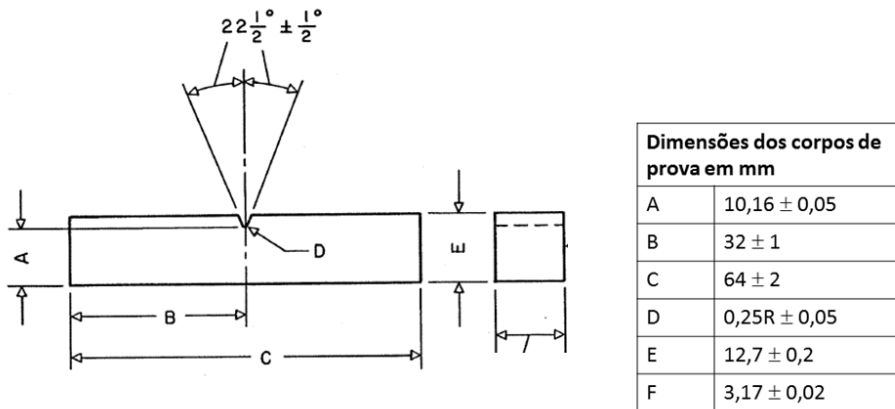


Figura 3.5 Corpos de prova de impacto [73].

### 3.2.8 Análise da vida em Fadiga dos Materiais

Os ensaios de fadiga foram conduzidos em uma máquina MTS Bionix Servohydraulic Test System, em tensão controlada, à temperatura ambiente em modo de tração-tração para obtenção das curvas S-N. Nos ensaios foi aplicada uma frequência de 10 Hz e foi utilizado  $R=0,1$ . Segundo Rego [2] esse valor de R foi escolhido de modo a não aplicar tensões de compressão nos corpos de prova evitando a flambagem dos mesmos.

Os valores de tensão máxima aplicadas foram determinados por meio dos ensaios de tração sendo que os valores selecionados foram equivalentes a 30, 50 e 75% da tensão de escoamento de cada amostra.

Estabeleceu-se que se a amostra não rompesse até 1.000.000 de ciclos seria considerado que a mesma não tinha fraturado, ou seja, não tinha apresentado falha, e então, o ensaio era interrompido. Durante os ensaios monitorou-se também a temperatura com um termopar de cromel-alumel, e

também com um termômetro infravermelho Minipa, modelo MT-350. A figura 3.6 mostra o esquema desses métodos de obtenção de temperatura empregados.

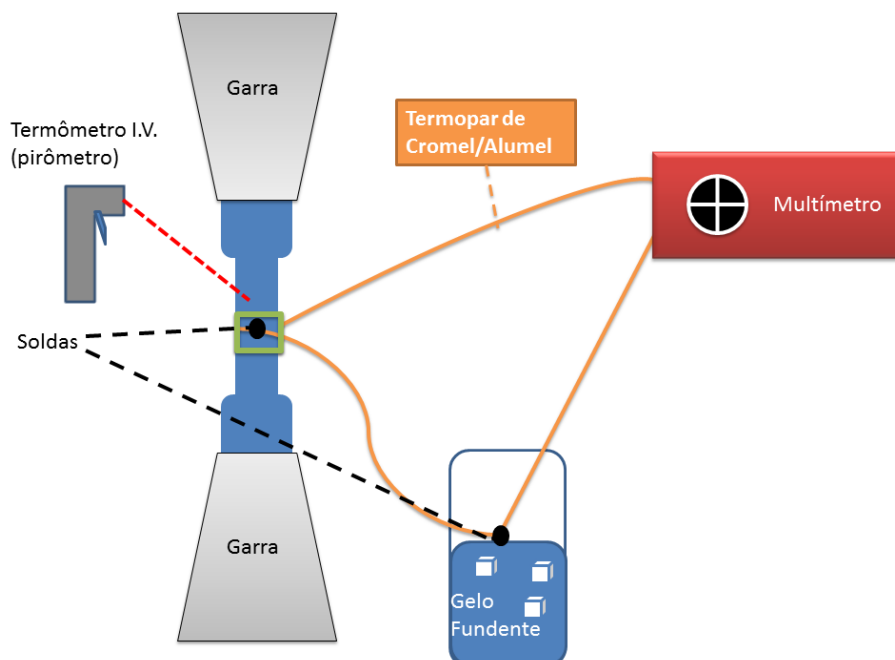


Figura 3.6 Esquema demonstrando métodos de obtenção da temperatura do corpo de prova.

### 3.2.9 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento da TA Instruments DMA Q800. Os ensaios foram realizados no modo de flexão num ponto (“single cantilever”), com amplitude de deformação de 20  $\mu\text{m}$  e na frequência de 1 Hz; varreu-se a temperatura de 30°C até 280°C a uma taxa de 3 °C/min. A amplitude utilizada foi escolhida para garantir que o ensaio estivesse dentro do regime viscoelástico linear do material, e a frequência foi escolhida por ser a frequência fisiológica, uma vez que a aplicação potencial do material desenvolvido é como implante ortopédico. Os corpos de prova ensaiados possuíam dimensões de 36 mm x 12,8 mm x 3,2 mm. O objetivo da análise foi obter os módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) em flexão assim como a  $T_g$  do material.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização inicial das matérias primas

#### 4.1.1 Análise Térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A figura 4.1 mostra as curvas de DSC referentes ao PEEK puro. Na curva referente ao aquecimento, o pico de fusão encontra-se à 344,7 °C que é similar a temperatura de fusão cristalina informada pelo fabricante [67]. Pode-se observar, na curva referente ao resfriamento que o pico da cristalização ocorre à 303°C.

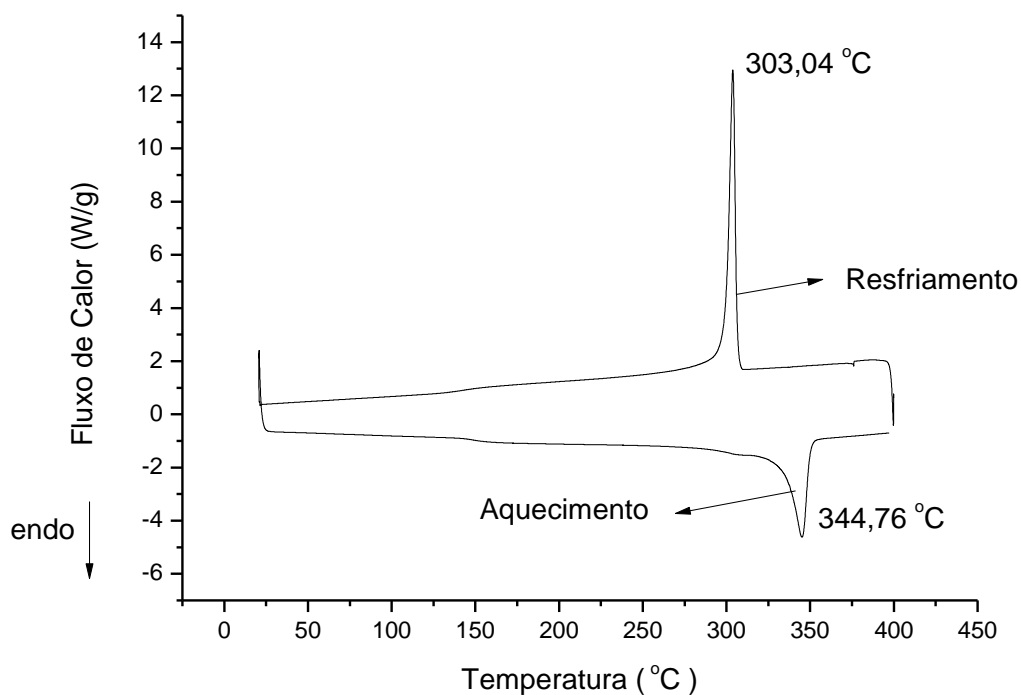


Figura 4.1 DSC obtido para a amostra de pellet de PEEK.

#### 4.1.2 Caracterização reológica do PEEK

Com o intuito de confirmar que o material não sofreu degradação durante seu armazenamento, realizou-se um ensaio reológico no regime permanente a 360°C. Escolheu-se a temperatura de 360°C por ser o fim do pico de fusão do material. A figura 4.2 mostra os dados obtidos por Rego B. T. [2] com o ensaio reológico realizado neste trabalho no PEEK puro. Verificamos um largo platô newtoniano, que vai até taxas de cisalhamento de aproximadamente  $10\text{s}^{-1}$ . Pode-se dizer que o PEEK possui baixa viscosidade, pois, as viscosidades se mantêm abaixo de 400 Pa.s. Para taxas de cisalhamento superiores a  $10\text{s}^{-1}$  o comportamento do material é pseudoplástico. Como as curvas, basicamente, se sobrepõem, nota-se que a viscosidade no platô newtoniano ( $\eta_0$ ) se mantêm em torno de 380 Pa.s para ambas as amostras; o estudo reológico sugere que a estrutura do PEEK não foi modificada durante o armazenamento; nessas condições, os resultados obtidos neste trabalho de mestrado para o PEEK reforçado com partículas esféricas são comparáveis com os obtidos por Rego, B.T. [2] , uma vez que foram mantidas as mesmas condições de processamento e ensaios conforme consta na metodologia.

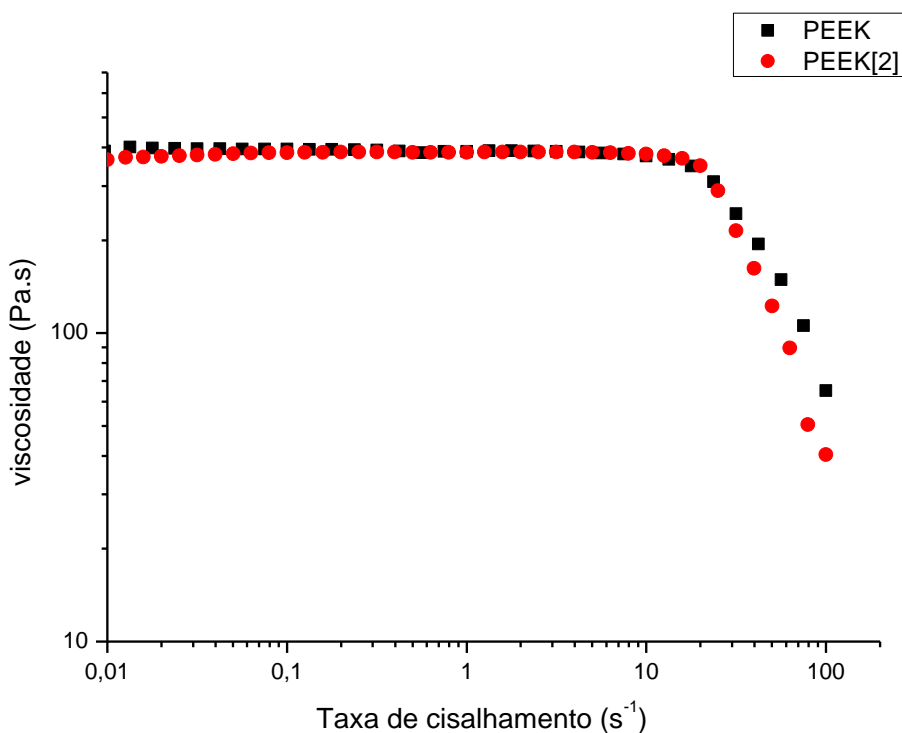


Figura 4.2 Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o PEEK puro.

#### 4.1.3 Caracterização Estrutural dos diferentes tipos morfológicos de nHA

- Medidas da área superficial pelo método de adsorção de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

A análise de BET foi realizada tanto para as amostras sintetizadas pelos métodos que envolviam ultrassom e gotejamento [69], quanto para a amostra comercial (esférica). A amostra produzida por gotejamento foi submetida a um processo de desaglomeração mecânica em um almofariz, e posteriormente também teve sua área superficial estimada. Os valores de área superficial são mostrados pela tabela 4.1:

Tabela 4.1 Valores de área superficial para os diferentes tipos de nHA

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Comercial (esférica)	8,909
Ultrassom	67,520
Gotejamento	46,776
Gotejamento após desaglomeração	44,925

As partículas esféricas de nHA possuem diâmetro menor do que 200 nm; assim pode-se calcular o valor teórico da área superficial da partícula esférica, considerando cada partícula como uma esfera de 200 nm de diâmetro. Para o cálculo da área superficial utiliza-se a expressão  $A = 4\pi r^2$ ; ao substituir-se o valor de  $r$  pelo valor de 100 nm, obtém-se o valor de área correspondente a  $125663,7\text{nm}^2$ ; este valor, ao ser convertido em metros quadrados, resulta em  $1,26 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ . Esta é a área de uma esfera individual, no entanto, o método de adsorção oferece a obtenção da área por unidade de massa. Para conseguir um resultado comparável, tem-se que calcular a massa de um aglomerado esférico. Analogamente, o volume de cada esfera pode ser aproximado pela expressão  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ; ao se substituir o raio obtém-se o valor de volume em nanômetros que quando convertido, para centímetros cúbicos, fica  $4,19 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$ . Como a densidade da nHA é  $3,14 \text{ g/cm}^3$ , o valor de volume de uma esfera corresponde a uma massa de  $1,315 \times 10^{-14} \text{ g}$ . Tendo a área de uma esfera individual e a massa dessa mesma esfera, pode-se calcular a área por unidade de massa, dividindo-se um valor pelo outro respectivamente, o resultado fornece  $9,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . O fato de esse resultado teórico ser tão próximo ao experimental,  $8,909 \text{ m}^2/\text{g}$ , confirma o diâmetro máximo dos aglomerados fornecido pelo fabricante.

A comparação das áreas superficiais, mostradas pela tabela 4.1, poderia indicar que a nHA, supostamente acicular, seria mais adequada para ser utilizada como nanocarga em comparação com a partícula esférica. A amostra provida de maior área superficial seria a princípio, a mais adequada, pois, teria maior quantidade de sítios de interação entre carga e matriz; portanto, pelas



análises de BET a amostra produzida via ultrassom seria a mais indicada para ser utilizada como nanocarga. Evidentemente, a geometria do aglomerado também pesa nessa escolha. Por conta disso todas as amostras nHA foram analisadas também por microscopia eletrônica de varredura.

#### - Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

##### - nHA comercial (esférica)

A figura 4.3 mostra as micrografias obtidas para a amostra de nHA esférica produzida pela Sigma- Aldrich. Observa-se que as partículas possuem morfologia esférica e que formam aglomerados. Esses aglomerados devem ser destruídos através do cisalhamento que será aplicado à matriz durante o processamento. Com a destruição dos aglomerados poderá ser obtida uma amostra com carga bem dispersa e bem distribuída.

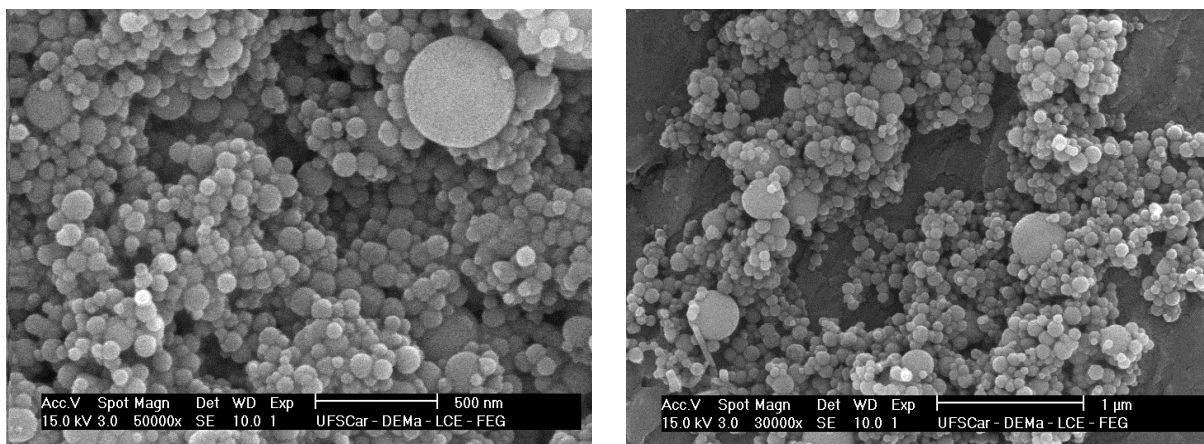


Figura 4.3 Micrografias da nHA comercial com diferentes aumentos.

##### - nHA Sintetizada por Gotejamento

Como os aglomerados das amostras sintetizadas apresentaram dimensões muito grandes, isto é, muito acima de 100 nm, realizou-se um processo de desaglomeração mecânica nas mesmas. A análise de microscopia foi feita antes e após essa desaglomeração.

A figura 4.4 mostra as micrografias das amostras produzidas por gotejamento antes da desaglomeração mecânica (pilão).

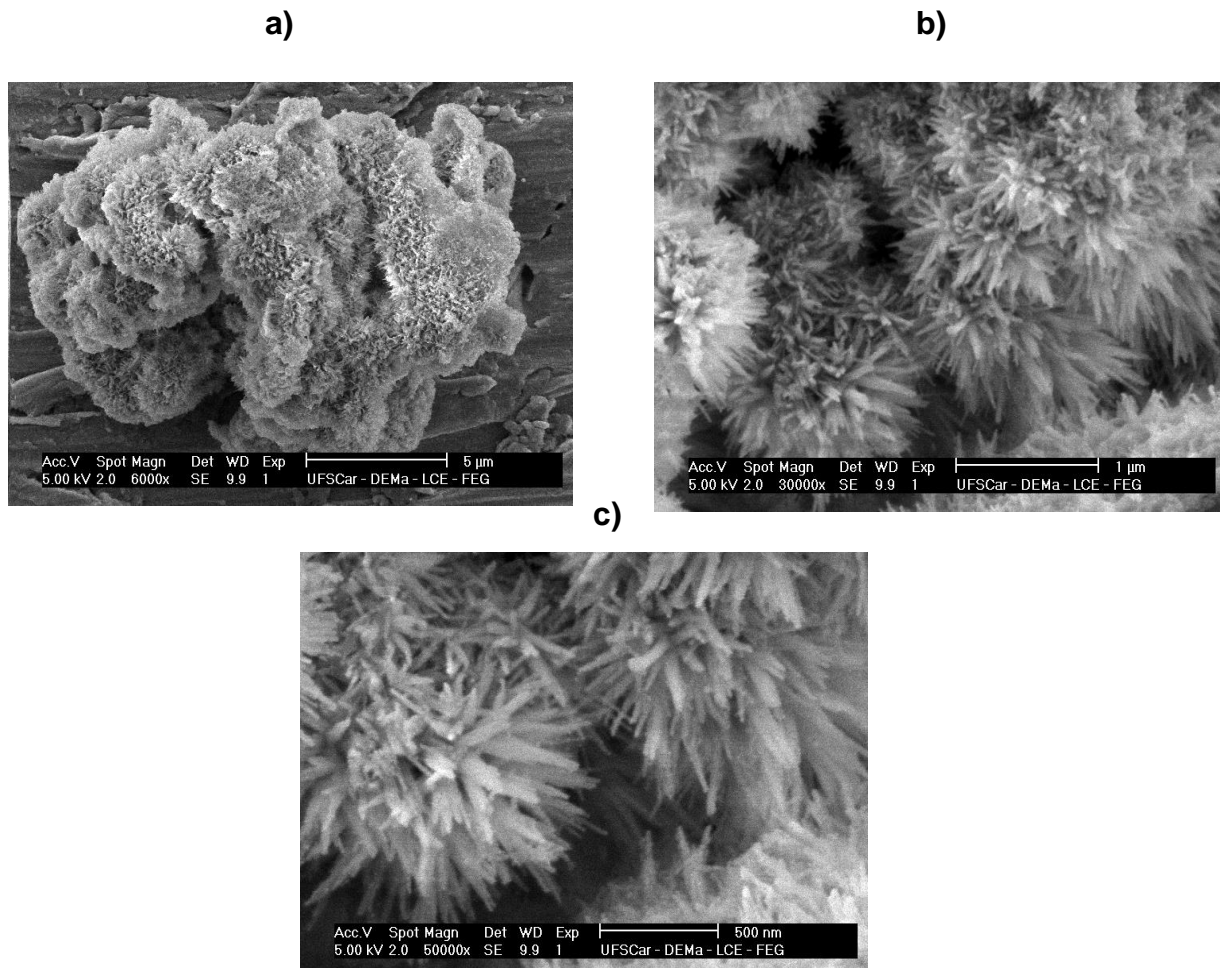


Figura 4.4 Microscopia Eletronica de varredura da nHA produzida por gotejamento.

Na figura 4.4a pode-se observar um grande aglomerado com cerca de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento; evidentemente, esse tipo de aglomerado deve ser quebrado durante o processamento através do cisalhamento que será aplicado pela matriz. Essa quebra é esperada, pois, é necessário que pelo menos uma

das dimensões da carga esteja na escala nanométrica, para que se obtenha um nanocompósito.

Na figura 4.4b pode-se notar com mais clareza o aspecto acicular da nanocarga. O ideal seria ter esses aglomerados de partículas, de geometria acicular, separados, mas nessa imagem, ainda fica claro o desfavorável tamanho dos aglomerados maiores.

Finalmente na figura 4.4c, como a aproximação utilizada é a maior de todas, pode-se ter uma ideia das dimensões de cada partícula acicular. Qualitativamente, podemos dizer que cada partícula em forma de agulha tem cerca de 500 nm de comprimento, cerca de 50 nm de diâmetro máximo. Com essas dimensões cada partícula de formato acicular representa uma nanopartícula.

A figura 4.5 nos permite observar o aspecto morfológico da amostra após a desaglomeração mecânica

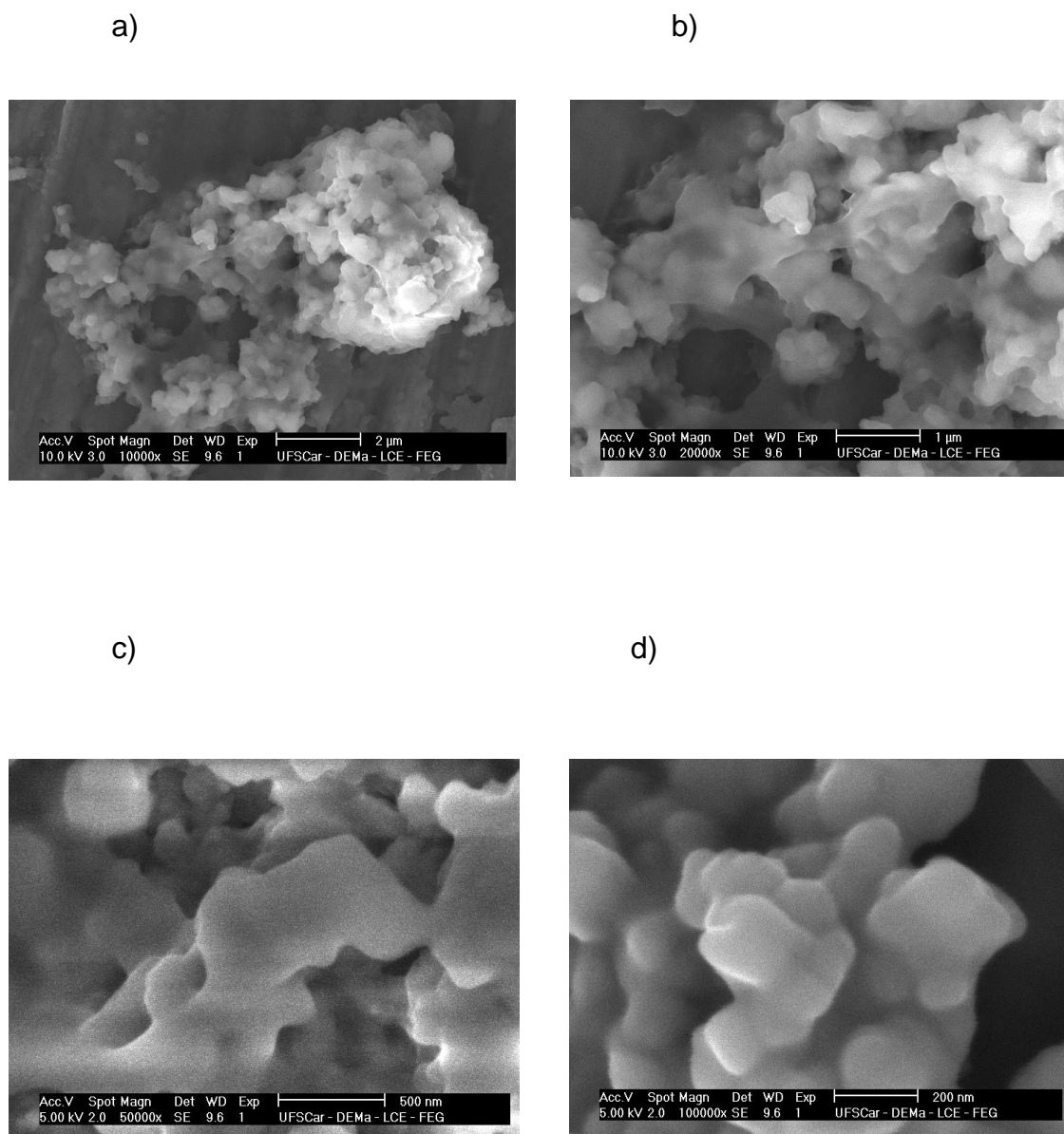


Figura 4.5 Micrografias das amostras produzidas por gotejamento após a desaglomeração.

Pelas quatro micrografias apresentadas, pode-se notar que a desaglomeração realizada no almofariz destruiu a geometria acicular das partículas, reduzindo qualitativamente o tamanho dos aglomerados, sendo que agora os mesmo tem cerca de 7  $\mu$ m. No entanto, as análises de BET não revelaram diferenças significativas em relação a área superficial dessa amostra, que antes da desaglomeração era 46,776 m<sup>2</sup>/g, e após a mesma essa

valor de área passou a ser 44,925 m<sup>2</sup>/g. Nas quatro imagens, independente da escala utilizada, notamos uma alta rugosidade superficial, o que poderia proporcionar ancoramento de cadeias poliméricas melhorando a interface de um compósito.

É importante ressaltar que a desaglomeração foi realizada apenas por 20 min. Também foi assumido que a força sofrida pela carga durante a mesma é próxima à força oriunda do cisalhamento que a matriz aplica na carga durante o processamento. Podemos dizer que ao utilizar essa carga, teríamos uma geometria de partícula próxima à apresentada nas micrografias, permitindo assim, a criação de uma boa interface carga/matriz.

Já a figura 4.6 mostra as micrografias da amostra de hidroxiapatita sintetizada por ultrassom.

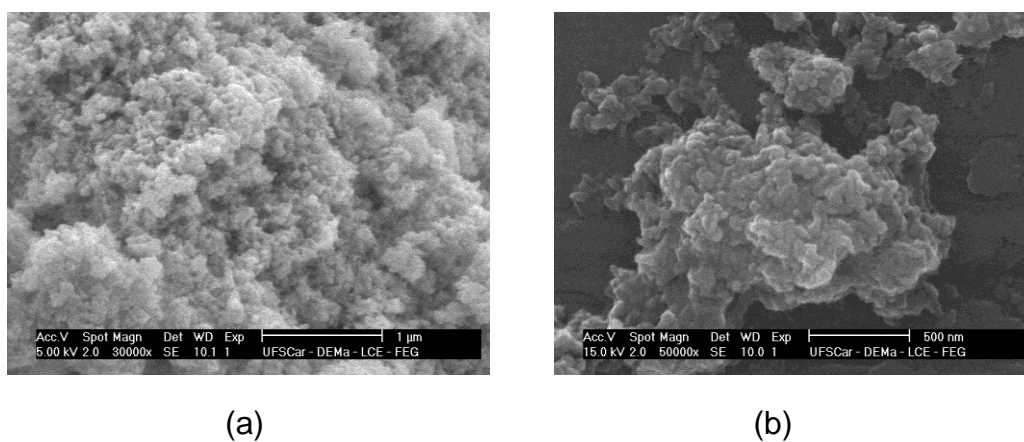


Figura 4.6 Micrografias das amostras sintetizadas por ultrassom

Nas amostras produzidas por ultrassom, observam-se os maiores tamanhos de aglomerados e uma altíssima rugosidade superficial. As análises de BET atribuíram maior área superficial para essa amostra (67,52 m<sup>2</sup>/g).

Pelas imagens, parece haver menos pontos de ancoramento nessas amostras sintetizadas por ultrassom, uma vez que a amostra produzida por

gotejamento, após a desaglomeração, apresenta maior presença de reentrâncias. Esse fato forneceria maior quantidade de sítios de interação matriz/carga.

Baseando-se nos valores de área superficial e no aspecto estrutural das nanocargas analisadas, a recomendação seria a utilização das amostras produzidas por gotejamento para a comparação com as partículas esféricas, uma vez que as mesmas apresentam originalmente geometria acicular, que foi destruída na desaglomeração realizada no almofariz, mas que, no entanto poderia ser preservada no nanocompósito, fornecendo assim um reforço com alta razão de aspecto, aumentando a probabilidade de percolação. Além disso, após a desaglomeração, encontramos alta rugosidade superficial e a presença de reentrâncias, ambas as características que permitem o ancoramento mecânico de cadeias poliméricas, resultando em um compósito de interface eficiente.

A única contra-indicação dessa nanocarga poderia encontrar-se no fato de amostra produzida por ultrassom ser provida de maior área superficial. No entanto, como a área da amostra comercial possui um valor bem menor que ambas as amostras estudadas, a contra-indicação já não tem tanta relevância, uma vez que a área da amostra comercial é considerada suficiente para que ocorra o molhamento da nanocarga pela matriz fundida durante o processamento. Logo, concluímos que poderiam ser utilizados dois tipos de nHA para obter propriedades comparáveis: a comercial (Sigma Aldrich) e a produzida por gotejamento.

Mas para que as propriedades dos compósitos fossem comparáveis, também era necessário que ambas as nHA possuíssem a mesma composição química. Realizou-se uma análise de Difração de Raios-X de alto ângulo; optou-se por esta análise, por sua praticidade e também porque identificar as fases presentes em um material fornece um bom indício da composição química do mesmo.

#### - Caracterização estrutural por difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS)

A análise de difração de Raios X pode ser vista na figura 4.7; na tabela 4.2, pode-se ver a indexação dos picos referentes à nHA. Observando os difratogramas nota-se que a maioria das fases presentes na amostra comercial de nHA (a qual é considerada 99,9% pura) estão também presentes em todas as outras amostras de nHA. Não se observa diferença significativa entre as amostras obtidas por gotejamento e ultrassom. Porém, observa-se, em duas das amostras sintetizadas na UNIVAP [69], o aparecimento de picos a  $2\theta = 38,40^\circ$  e  $2\theta = 44,66^\circ$ , os quais não puderam ser identificados. Realizou-se ainda análises de EDS (“energy dispersive X-ray spectroscopy”), mostradas pela figura 4.8 a qual identifica elementos químicos e mesmo assim não conseguimos identificar estes picos, pois, por essa análise foram identificados apenas os elementos presentes na nHA comercial, não permitindo saber quais elementos poderiam estar formando as fases não identificadas. Desta forma, a análise de raios-x não contribuiu para a seleção da nanocarga.

No entanto, ela foi decisiva para descartar a utilização de qualquer nanocarga sintetizada por duas razões principais: i) o desconhecimento da estrutura química correta destas nHA sintetizadas, que poderiam ter elementos químicos como metais e outros os quais poderiam afetar negativamente o posterior tratamento superficial das partículas e ii) a pouca quantidade sintetizada, da ordem de miligramas, não sendo suficiente para produzir nanocompósitos por extrusão para que fossem moldados por injeção. E, nessas condições, essa dissertação trata-se de uma complementação do trabalho de Rego [2].

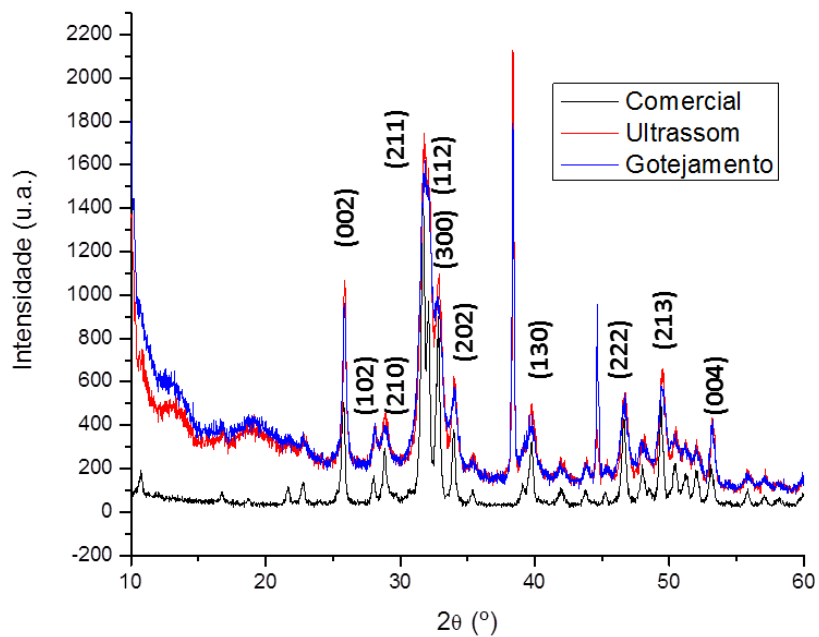


Figura 4.7: Difratoograma de Raios-x das diferentes amostras de nHA.

Tabela 4.2 Indexação dos picos referentes à nHA.

Ângulo de Espalhamento, $2\theta$ (°)	Plano Cristalográfico
25,84	(002)
28,04	(102)
28,84	(210)
31,76	(211)
32,08	(112)
32,90	(300)
33,90	(202)
39,78	(130)
46,64	(222)
49,44	(213)
53,04	(004)



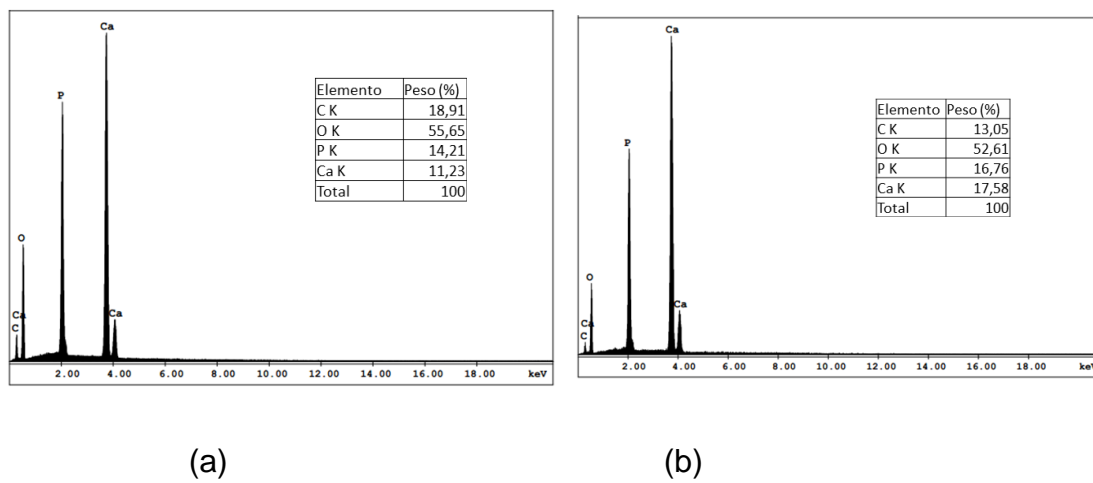


Figura 4.8 EDS das amostras produzidas por (a)gotejamento, (b) ultrassom

## 4.2 Tratamento Superficial da nanocarga

### 4.2.1 Análise da reação de silanização através de infravermelho resolvido por transformada de Fourier (FTIR).

A figura 4.9 mostra o espectro resultante das análises de infravermelho realizada para confirmar a enxertia do silano na superfície da nHA.

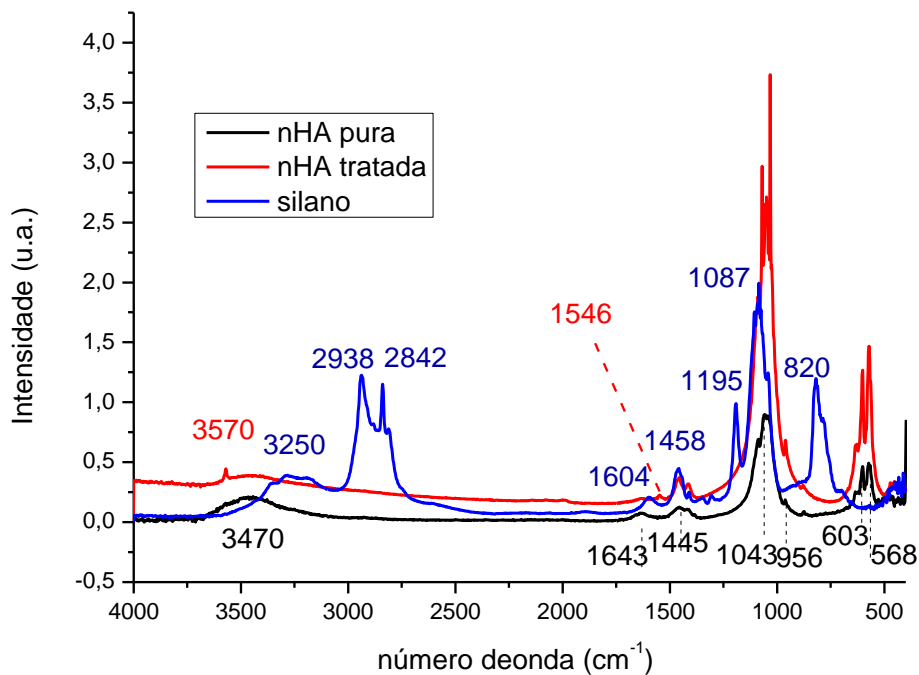


Figura 4.9 Espectro de FTIR, para nHA, nHA modificada, e agente silano

Na tabela 4.3, podem ser vistos os números de onda correspondentes às bandas de absorvância típicas da nHA, enquanto que na tabela 4.4 podemos ver as bandas de absorvância típicas do silano.

Comparando as duas tabelas e também observando o gráfico mostrado na figura 4.9, constatamos que a banda mais intensa de cada curva está localizada desde 1040 até 1090  $\text{cm}^{-1}$ .

No caso do silano puro, esta banda encontra-se a  $1087\text{ cm}^{-1}$  e corresponde às ligações entre silício e oxigênio, ou seja, ao grupo siloxano [35]. No caso da nHA pura, esta banda encontra-se a  $1043\text{ cm}^{-1}$ , e corresponde ao grupamento fosfato. Quando se avalia o espectro da nanocarga após o tratamento superficial, essa banda mais intensa, que provavelmente está relacionada às ligações entre silício e oxigênio referentes à enxertia do silano na superfície da nHA, encontra-se a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , basicamente sobrepondo-se a banda referente ao fosfato, de modo que não pode ser levada em consideração para comprovar a enxertia em questão, pois, a mesma pode estar relacionada tanto com as vibrações do grupo siloxano, quanto com as vibrações do grupo fosfato.

Se os picos na amostra silanizada realmente correspondem ao siloxano, um aspecto que pode ser discutido é o deslocamento da banda para números de onda de menor valor que ocorre nessa amostra; geralmente, esse é um indício de formação de ligação química, pois, grupamentos ligados possuem menor energia associada ao movimento molecular do que grupos livres. Logo esse deslocamento poderia ser um indicativo de enxertia, mas demandaria outra análise além do FTIR.

Para comprovar a enxertia, torna-se interessante observar dois pequenos ombros encontrados apenas na amostra analisada após o tratamento superficial; um deles é encontrado a  $3570\text{ cm}^{-1}$  e corresponde à uma amina primária, e o outro é encontrado a  $1546\text{ cm}^{-1}$  e corresponde a uma amina secundária. Como a porção da amostra avaliada por FTIR foi lavada antes da análise, pode-se dizer que a presença desses ombros evidencia a ocorrência da enxertia do silano na superfície da nHA.

Tabela 4.3 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas da nHA [36,37].

Posição (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3470	Estiramento das ligações O-H das moléculas de água
1643	Estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilas internos
1043,603	Deformação angular simétrica PO <sub>4</sub>
956	Estiramento dos grupos PO <sub>4</sub>
568	Deformação angular simétrica PO <sub>4</sub>

Tabela 4.4 Posições e atribuições das bandas de FTIR típicas do silano [36,74].

Posição (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3400~3100	Estiramento das ligações N-H
2938	Estiramento das ligações N-H
2842	Estiramento simétrico das ligações C-H <sub>2</sub>
1604	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações N-H
1458	Deformação angular simétrica no plano das ligações C-H <sub>2</sub>
1329	Deformação angular simétrica no plano das ligações Si-CH
1195	Estiramento das ligações C-N
1087	Estiramento plano das ligações Si-O
820	Vibração das ligações Si-OH

É importante comentar que não foi encontrada, no espectro da nHA silanizada, a banda referente ao metóxi-silano; o que era esperado, pois, a

própria hidrólise do silano decompõe este grupo através da formação de um grupamento silanol que pode ser encontrado a  $956\text{cm}^{-1}$  nesse mesmo espectro. No entanto, essa banda (a  $956\text{cm}^{-1}$ ) pode ser vista tanto na nHA tratada quanto na sem tratamento; porém nessa última a mesma é referente ao fosfato, e novamente, a presença dessa banda na amostra tratada não pode ser utilizada para confirmar a enxertia .

### **4.3 Caracterização Estrutural do nanocompósito obtido em extrusora de rosca dupla**

#### **4.3.1 Caracterização estrutural por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)**

As figuras 4.10b e 4.10d mostram as micrografias das amostras de nanocompósito com carga tratada, produzidas por extrusão. As figuras 4.10a e 4.10c mostram as micrografias das amostras de nanocompósito com carga sem tratamento produzidas por Rego [2].

Ao comparar o nanocompósito obtido neste trabalho com o produzido por Rego, B. T. [2], observa-se que as partículas estão, aparentemente, mais espalhadas ao longo da estrutura do material; portanto, pode-se dizer que esse fato é um indício da maior distribuição da nanocarga. Além disso, é possível notar que as partículas em questão, possuem um tamanho menor, o que sugere que as mesmas estão mais dispersas. Esses níveis aparentes de maior distribuição e dispersão são plausíveis, pois, além das tensões de cisalhamento impostas pelo processamento a maior interação entre carga e matriz auxilia na dispersão e na distribuição da nanocarga.

Essas partículas deverão ser ainda mais distribuídas e dispersas após a injeção. Além disso, o processo de injeção submete a amostra a maiores pressões devendo erradicar também a porosidade que pode ser observada nas amostras silanizadas.

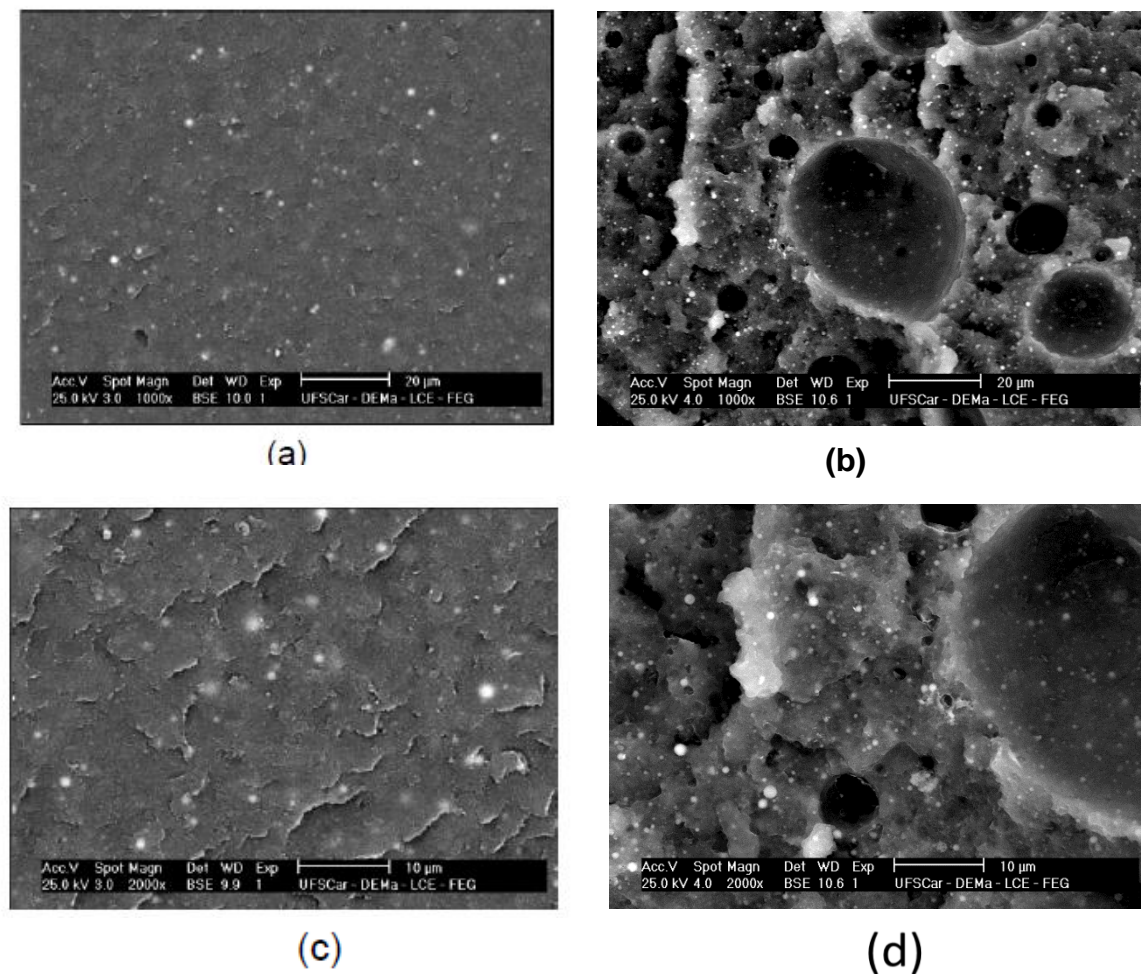


Figura 4.10 Micrografias dos nanocompósitos extrudados (a,c) produzidos por Rego [2] e (b,d) produzidos nesse trabalho a diferentes magnificações.

#### 4.3.2 Caracterização reológica dos nanocompósitos extrudados.

A figura 4.11 mostra as curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento para as amostras extrudadas.

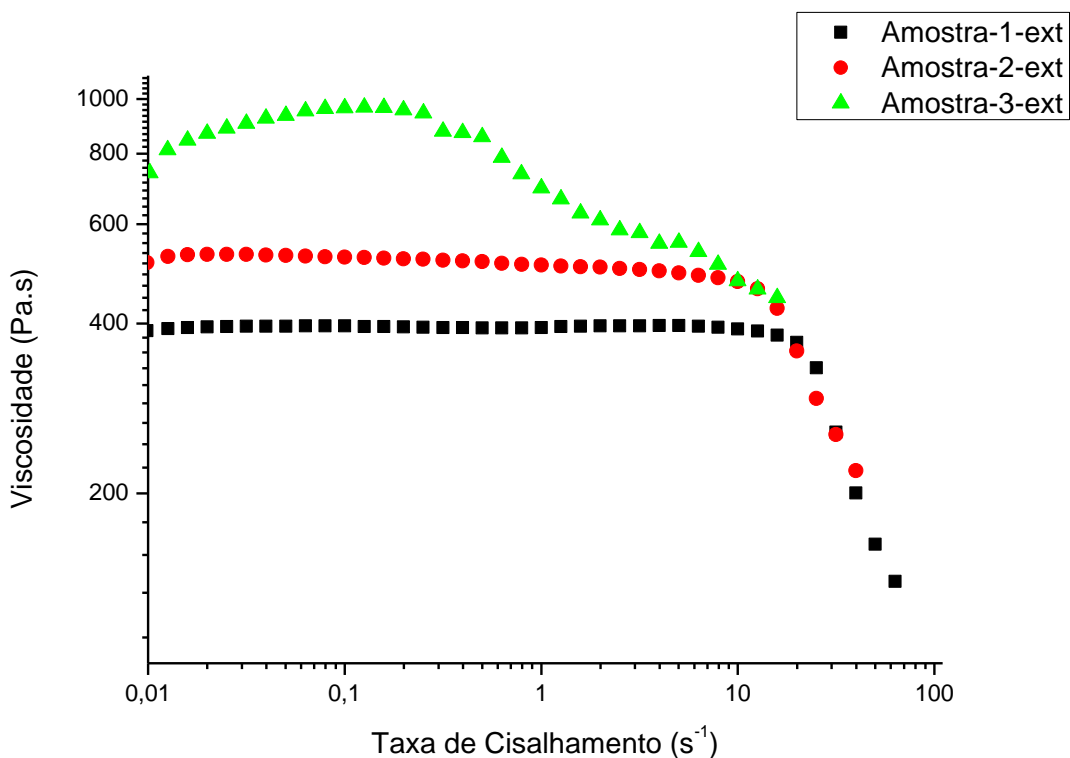


Figura 4.11 Viscosidade versus Taxa de cisalhamento para os materiais extrudados

Pela figura 4.11 observa-se que a adição da nanocarga ao polímero aumenta a viscosidade no platô newtoniano ( $\eta_0$ ). Quando a nanocarga é tratada com o agente silano antes de ser adicionada ao polímero, a viscosidade aumenta ainda mais. A presença da nanocarga gera uma nova tensão interfacial aumentando a resistência ao fluxo do material. Quando existe maior interação nessa nova interface, a tendência é que essa tensão se torne ainda mais alta, aumentando ainda mais a resistência ao fluxo do material. Esse resultado é mais um indicativo de que o tratamento superficial da nHA melhorou a interação entre a matriz e a nanocarga.

#### 4.4 Moldagem por injeção dos Corpos de Prova

A figura 4.12 Mostra os corpos de prova após a moldagem por injeção. Pode-se observar que as amostras 1 e 2 possuem cor marrom. Esse marrom é intensificado após a adição da nHA, visto que a amostra-2 possui coloração mais escura do que a amostra-1. Após o tratamento térmico (Amostra-1-TT, Amostra-2-TT) ambas apresentam uma coloração em um tom de bege claro. A adição de silano modifica bastante o aspecto visual da amostra, a amostra-3 apresenta uma coloração levemente dourada, diferenciando-se dos tons de marrom. Após o tratamento térmico essa amostra também se torna mais clara tendo uma cor ainda dourada, porém, mais amarelada.

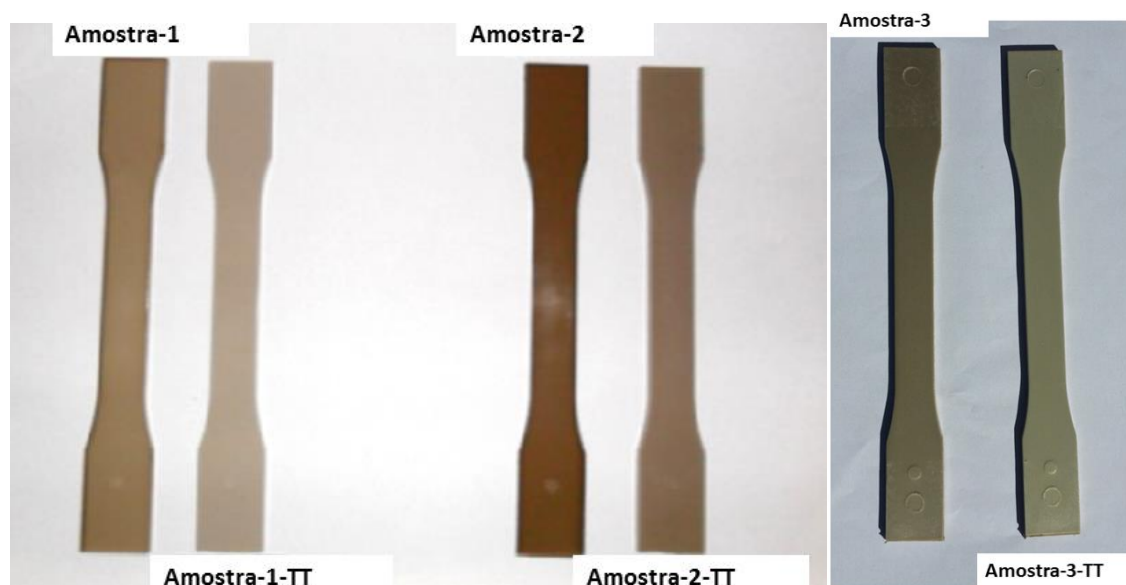


Figura 4.12 Corpos de prova injetados para as três amostras antes e depois de serem tratados termicamente [2].

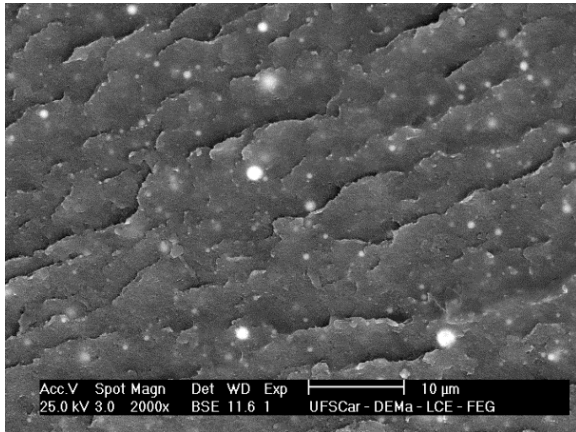


#### **4.4.1 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por injeção por MEV**

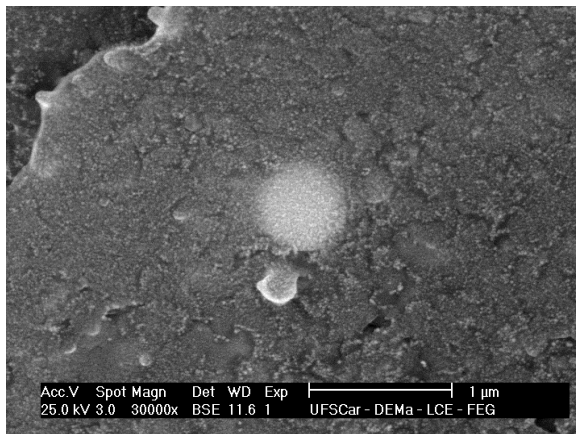
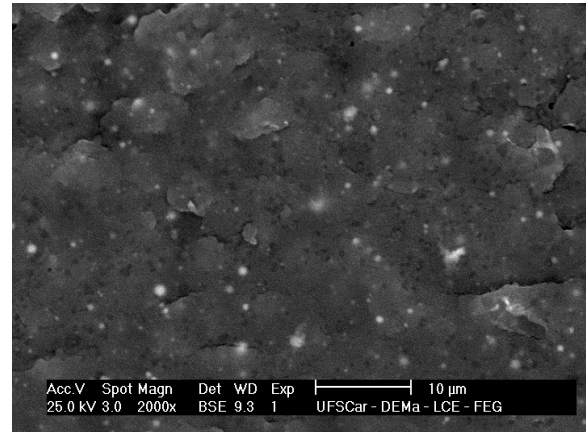
Quanto às amostras injetadas, pode-se observar nas micrografias mostradas pela figura 4.13, que a distribuição e a dispersão das partículas, aparentemente, são ainda melhores, pois, as mesmas passaram por um segundo processamento, sendo assim, submetidas a um novo ciclo de tensões de cisalhamento. Essas tensões são responsáveis pela boa dispersão e distribuição da nanocarga em um nanocompósito, sendo ainda mais eficazes quando ocorre boa interação entre carga e matriz. Para os compósitos com nanocarga silanizada, ocorre um aumento de afinidade química, entre carga e matriz, gerado pela interação que ocorre entre as cadeias poliméricas de PEEK e moléculas de silano presentes na superfície da nanocarga. Essa afinidade química, geralmente, atua sinergicamente com o cisalhamento, oriundo do processamento, podendo fazer com que a dispersão e a distribuição sejam ainda mais eficientes que no caso do nanocompósito não silanizado.

As figuras 4.13c e 4.13d mostram dois aglomerados encontrados tanto no nanocompósito produzido por Rego [2], quanto no nanocompósito silanizado. O relevo na figura referente ao nanocompósito com carga silanizada (Figura 4.13d) sugere uma interação mais homogênea entre os aglomerados de nanocarga, uma vez que ambas as partículas aparentam estar aderidas à superfície enquanto que no compósito com nanocarga não tratada (Figura 4.13c) uma das partículas aparenta estar mais aderida do que a outra caracterizando assim uma heterogeneidade na superfície.

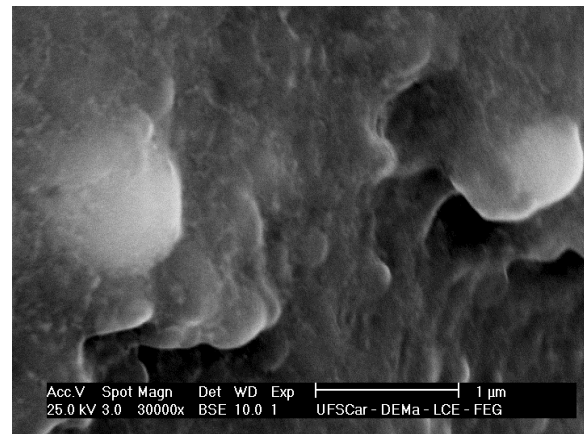
a)



b)



c)



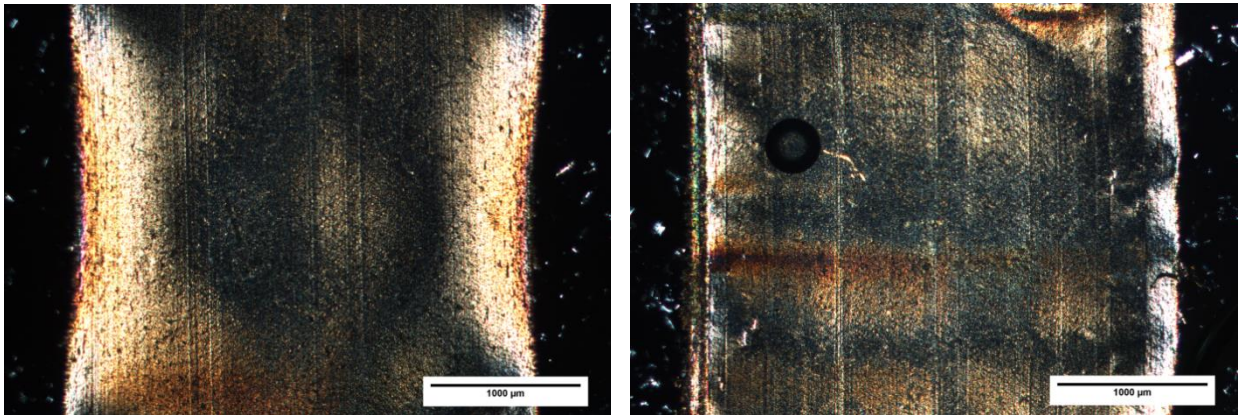
d)

Figura 4.13 Micrografias dos nanocompósitos de PEEK/nHA (a,c) produzidos por Rego [2] e neste trabalho (b,d) após a moldagem por injeção a diferentes magnificações.

#### **4.4.2 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por injeção por MOLP**

As micrografias apresentadas abaixo são referentes à amostra-3 e a amostra-3-TT.

A Figura 4.14 mostra as micrografias obtidas no microscópio ótico de luz polarizada (MOLP). Na amostra sem TT (figura 4.14a) não se observa uma região da borda livre de birrefringência. Pela análise reológica, já apresentada, observamos que a amostra silanizada é a que possui a maior viscosidade no platô newtoniano, isso significa que durante o processamento a melhor interação que as cadeias poliméricas possuem com a nanocarga silanizada não permite que essas cadeias sejam orientadas com o fluxo fonte que ocorre durante a moldagem por injeção. Uma maior facilidade na cristalização dessas cadeias é associada ao fato de as ficarem acopladas à nanocarga, assim as cadeias têm a difusividade mais restrita o que facilita a cristalização localmente, porém prejudica o grau de cristalinidade. Como essas cadeias da borda do corpo de prova também cristalizam, não se observa a formação de pele. Após o tratamento térmico a pele é observada, provavelmente porque ocorre cristalização diferencial da borda para o centro, no entanto a formação de borda após o tratamento térmico não fornece nenhuma informação relacionada ao processo de injeção.

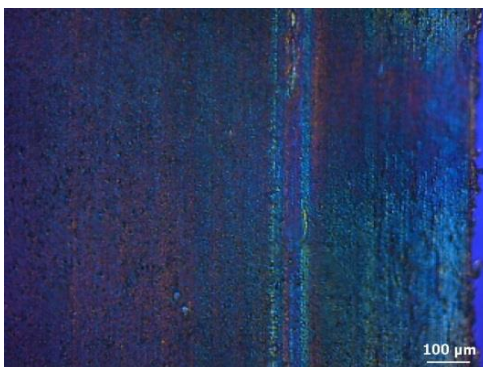


(a)

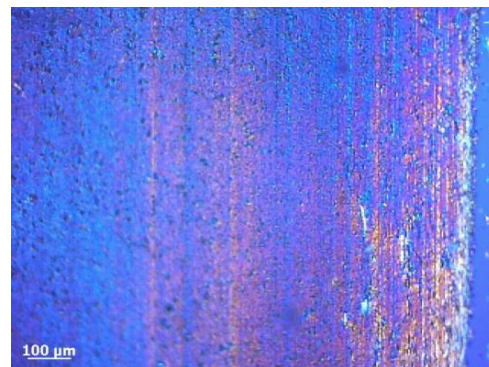
(b)

Figura 4.14 (a) Micrografia da amostra sem tratamento térmico e (b) micrografia da amostra com tratamento térmico.

A figura 4.15 mostra a região da borda das amostras. A figura 4.15a representa a amostra sem tratamento térmico; com o aumento utilizado, é possível verificar a presença de alguns esferulitos e orientação característica da borda. A figura 4.15b mostra a mesma região de uma amostra que sofreu tratamento térmico; nesta micrografia, também se verifica a presença de esferulitos, e uma birrefringência ainda maior na região da borda, o que é esperado sendo que o tratamento térmico conferiu maior grau de cristalinidade às amostras.



(a)



(b)

Figura 4.15 (a) Micrografia da borda da amostra sem tratamento térmico e (b) Micrografia da borda da amostra com tratamento térmico.

A figura 4.16 mostra micrografias referentes às regiões do centro das amostras. Observa-se na figura 4.16a, que antes do tratamento térmico, a amostra possui birrefringência; além disso, podem ser identificados também alguns esferulitos. Evidentemente, após o tratamento térmico (figura 4.16b), a birrefringência da amostra aumenta, assim, como aumenta o tamanho dos esferulitos que podem agora ser identificados.

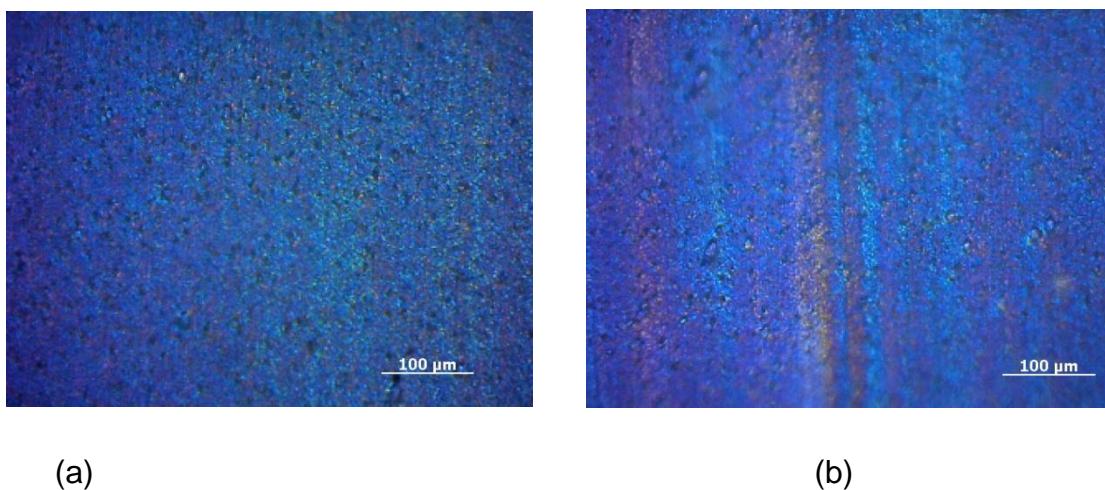


Figura 4.16 (a) Micrografia do centro da amostra sem tratamento térmico e (b) Micrografia do centro da amostra com tratamento térmico.

#### 4.4.3 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por injeção por DSC

Pelos gráficos mostrados na figura 4.17, podemos observar que o pico de cristalização a frio está presente em ambas amostras; evidentemente, para a amostra que sofreu tratamento térmico ele é menor, pois, a fração a cristalizar da massa polimérica é menor. Para os picos referentes à fusão dos cristalitos do polímero, verifica-se que para a amostra com tratamento térmico a

área abaixo do pico é maior, o que é esperado, pois, o grau de cristalinidade é maior; evidentemente, para a amostra que não sofreu tratamento térmico, a área abaixo do pico é menor, por conta da menor cristalinidade.

O pico de fusão dos cristalitos é duplo para ambas as curvas; isto ocorre por conta da presença de duas populações de cristalitos distintas. O pico menor que aparece primeiro é referente à fusão de cristalitos menos perfeitos, que fundem a uma temperatura mais baixa; o pico maior que aparece posteriormente é referente à população de cristalitos mais perfeitos que conseqüentemente fundem a uma temperatura mais alta. A presença de duas populações de cristais pode ser consequência da melhor interação que a carga silanizada possui com a matriz polimérica. Nessas condições, a cristalização a frio produziu cristalitos mais imperfeitos (primeiro pico) devido à presença das nanopartículas, diminuindo a difusão das macromoléculas para o núcleo.

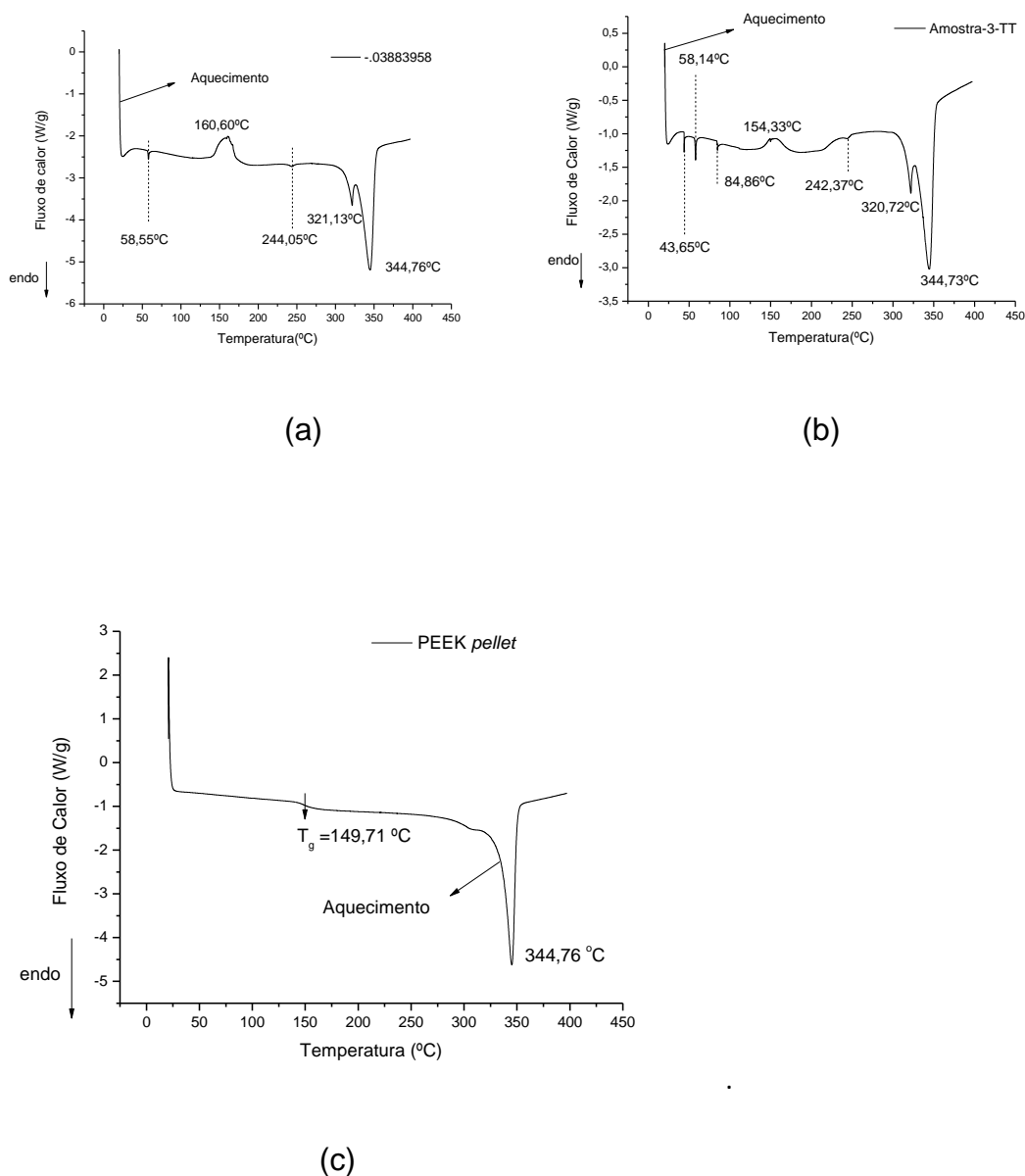


Figura 4.17 (a) DSC para amostra 3; (b) DSC para amostra 3-TT; (c) DSC para PEEK antes de ser processado.

Para a amostra sem tratamento térmico, mostrada na figura 4.17a, observamos a presença de um pico a 58,55°C que pode estar relacionado à evaporação de algum subproduto de uma reação entre o silano residual que não participou da reação de enxertia, e algum excesso de ácido acético. Esse pico não pode ser referente a nenhum dos compostos puros, pois, a

evaporação do silano ocorre em torno de 220°C [75] e a do ácido em torno de 118°C.

Para a amostra com tratamento térmico, além do maior grau de cristalinidade conferido pelo mesmo, observa-se (na figura 4.17b) que o pico que foi atribuído à vaporização do composto formado pelo silano residual torna-se mais intenso, além disso, verifica-se que surgem novos picos em temperaturas próximas que sugerem evaporação de alguma substância. Provavelmente essas substâncias também seriam moléculas orgânicas resultantes da degradação que o silano eventualmente sofreu durante o tratamento térmico. Portanto, os picos a 43,65°C e a 84,86°C podem estar relacionados à vaporização de moléculas orgânicas oriundas da degradação que o silano sofreu durante o tratamento térmico.

Também se observa em ambas as curvas, um pequeno ombro a 240°C, esse ombro poderia ser atribuído à fusão de uma pequena fração de silano oligomerizado possivelmente resultante do processo de tratamento superficial da nanocarga.

Os valores de entalpia referentes aos picos de cristalização a frio e de fusão podem ser vistos na tabela 4.5. Também são encontrados, nessa tabela, os valores do grau de cristalinidade e temperaturas de fusão para cada amostra.



Tabela 4.5 Parâmetros obtidos na análise de DSC.

	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	% $X_{c\_DSC}$	$T_f$ (°C)
<b>Amostra 1</b>	44,54	6,32	29,40%	345,94
<b>Amostra 2</b>	43,45	4,95	32,91%	345,44
<b>Amostra 3</b>	35,90	4,01	28,20%	345,15
<b>Amostra 1-TT</b>	48,10	6,04	32,35%	346,01
<b>Amostra 2-TT</b>	44,00	5,15	33,21%	345,84
<b>Amostra-3-TT</b>	38,34	3,21	31,06%	344,90

Os menores valores de cristalinidade, obtidos para a amostra 3, confirmam que a nHA tratada atua como obstáculo para a difusão de cadeias poliméricas para os núcleos de cristalização, o que facilitaria a cristalização localmente, porém, prejudicaria o grau de cristalinidade. Em outras palavras, o fato de existir uma maior quantidade de partículas entre as cadeias poliméricas, associado à boa interação que essas partículas possuem com o polímero, faz com que as partículas de nHA silanizadas atuam como obstáculos para a continuidade da cristalização da massa polimérica.

#### 4.4.4 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por injeção por WAXS

A figura 4.18 mostra os difratogramas de raios-x de alto ângulo para as amostras 1, 2 e 3.

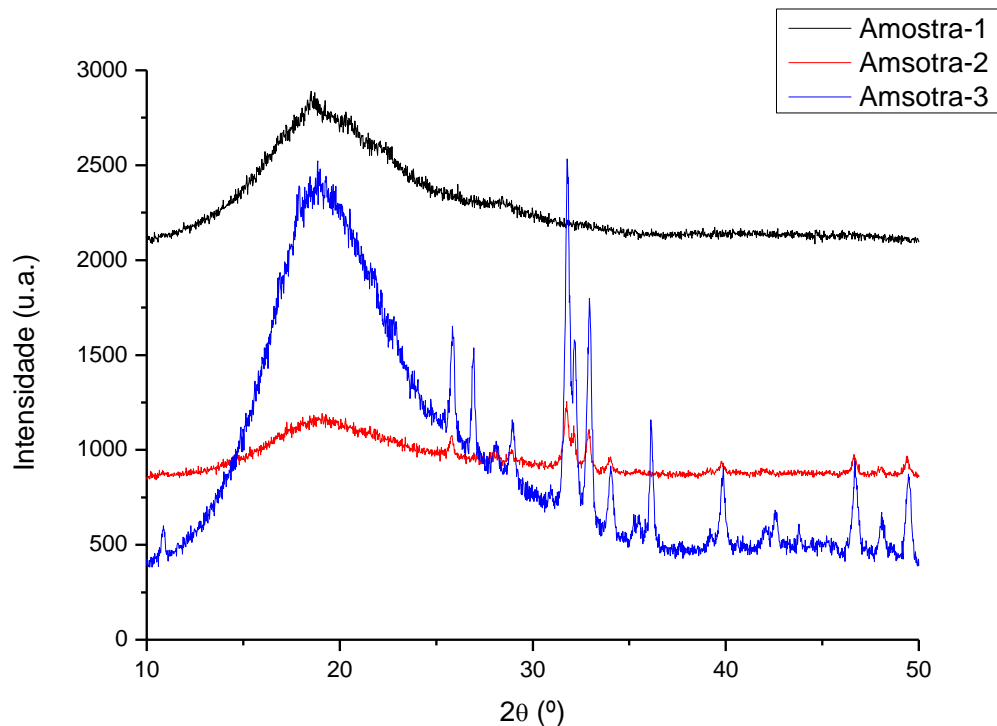


Figura 4.18 DRX das amostras sem tratamento térmicos.

Pelos difratogramas da figura 4.18, observa-se que para as três amostras sem tratamento térmico ocorre o aparecimento de um halo amorfo, observa-se que para o PEEK puro não ocorrem os picos que aparecem nos nanocompósitos. Esses picos, que ocorrem apenas para os nanocompósitos, são referentes à nHA; como existe apenas o halo amorfo para o PEEK puro, pode-se concluir que a matriz polimérica da superfície das amostras possui baixa cristalinidade. Para as amostras tratadas com silano, apareceu um pico que não ocorre no outro nanocompósito, o mesmo está a  $2\theta = 26,89^\circ$  e pode ser atribuído à formação de uma fase cristalina referente ao plano (111) do Silício [76], que possuem uma cinética de cristalização muito mais rápida que a

do PEEK. Este pico está presente também, no difratograma das amostras que foram submetidas ao TT, que pode ser visto na figura 4.19.

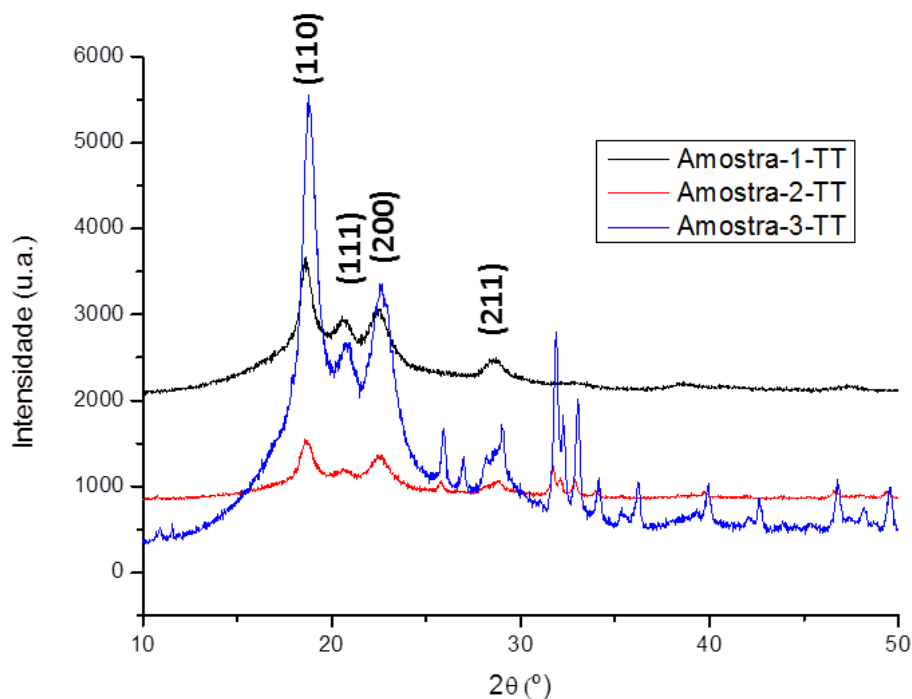


Figura 4.19 DRX das amostras com tratamento térmico.

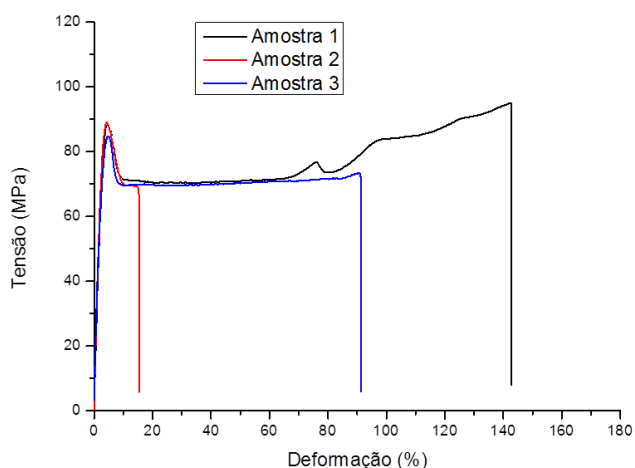
Após o tratamento térmico os 4 picos característicos da estrutura cristalina do PEEK nos ângulos  $2\theta = 18,8^\circ$ ;  $20,7^\circ$ ;  $22,9^\circ$  e  $28,9^\circ$ , podem ser identificados no difratograma. A presença desses quatro picos nas 3 amostras confirma que nem a presença da nanocarga, e nem a presença do silano modificaram a estrutura cristalina do PEEK.

A maior intensidade dos picos para as amostras Amostra-3 e Amostra-3-TT ocorreu, pois, a análise foi feita em condições de maior sensibilidade, de modo que as amostras estudadas não puderam ser comparadas em termos de grau de cristalinidade.

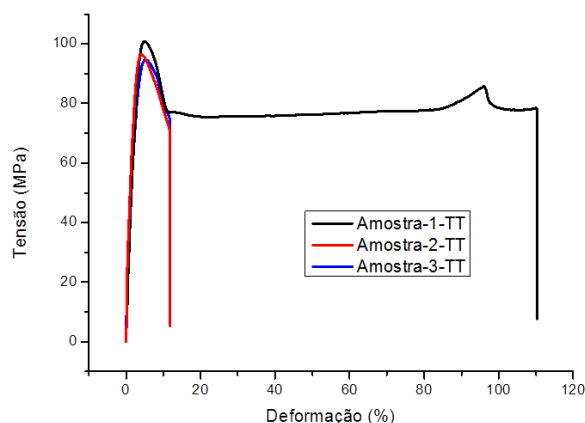
#### 4.5 Análise do comportamento mecânico sob tração

A figura 4.20a mostra o comportamento mecânico sob tração das amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico pós-injeção. A figura 4.20b mostra o mesmo comportamento, porém, referente às amostras que sofreram tratamento térmico.

Observando o gráfico mostrado pela figura 4.20a, verifica-se que o PEEK puro possui uma elevadíssima extensibilidade quando submetido a uma tensão de tração. Pode-se notar que, para o polímero puro, a deformação na ruptura passa de 100%. A adição da nanocarga ao polímero diminui a extensibilidade do material, permitindo assim, uma deformação de ruptura com valor muito inferior.



(a)



(b)

Figura 4.20 Curvas tensão-deformação para (a) as amostras sem TT e (b) com TT.

A tabela 4.6 mostra os valores dos principais parâmetros obtidos no ensaio de tração (tensão de escoamento,  $\sigma_y$ ; módulo elástico, E; tensão de ruptura,  $\sigma_r$ ; e deformação de ruptura,  $\epsilon_r$ ).

Tabela 4.6 Principais parâmetros obtidos no ensaio de tração para as amostras sem TT

Amostra	$\sigma_y$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
1	88,30 ± 0,35	3,61 ± 0,16	95,47 ± 0,88	144,28 ± 2,78
2	89,11 ± 0,20	4,06 ± 0,20	68,52 ± 0,54	14,83 ± 3,13
3	83,38 ± 3,12	3,81 ± 0,72	73,65 ± 0,43	91,28 ± 13,88

Observando a tabela 4.6, pode-se notar que o valor do módulo do material, isto é, a rigidez do mesmo, é inversamente proporcional a extensibilidade anteriormente discutida.

Também pode-se observar que o valor da deformação de ruptura para o nanocompósito, com nanocarga tratada, permaneceu intermediário entre os valores citados anteriormente.

Uma explicação para os fenômenos observados consiste no fato de os aglomerados da nanocarga presentes na matriz polimérica funcionarem como pontos concentradores de tensão, fazendo com que ocorra o surgimento e a propagação de trincas conforme aumentam os níveis de deformação; por conta disso, a deformação da ruptura diminui quando se adiciona nHA à matriz de PEEK, pois, uma pequena deformação já é crítica para o surgimento de trincas no compósito. No entanto, ao realizar o tratamento superficial da nanocarga, se obtém um aumento de interação entre nanocarga e matriz, o que combinado com as altas taxas de cisalhamento, oriundas do processamento, gera a quebra dos aglomerados e uma maior dispersão das partículas, gerando uma estrutura mais homogênea, isto é, com nanocarga uniformemente distribuída e dispersa na matriz. O aumento da interação entre o PEEK e a nHA tratada também pode estar associado ao aumento do nível de deformação crítica para o rompimento.

Já os valores de tensão de escoamento apresentam o seguinte comportamento: ao se acrescentar a nanocarga sem o tratamento superficial aumenta-se o valor dessa tensão de escoamento. Porém, a presença do agente silano, diminui essa tensão de escoamento o que, a princípio, pode parecer contraditório, uma vez que ocorre melhor interação entre carga e matriz. Porém, essa diminuição de tensão de escoamento pode ser atribuída a uma possível lubrificação que as pequenas cadeias de silano realizam nas cadeias de PEEK.

Os valores de tensão de ruptura permaneceram próximos para os dois nanocompósitos, pois, ambos não chegam a níveis de deformação superiores a 100%. Para o PEEK puro, que atinge esses níveis deformacionais, ocorre o alinhamento de cadeias poliméricas. Esse alinhamento provoca um aumento de resistência, elevando os valores de tensões de ruptura para o polímero puro.

Embora, para os compósitos, os valores de tensão na ruptura tenham sido próximos. Observa-se que o compósito com silano apresentou uma maior tensão na ruptura do que compósito sem silano. A melhoria desta propriedade pode ser atribuída à plastificação que as moléculas de silano, remanescentes da reação de silanização, geraram na matriz, e também à melhor interação entre nanocarga e matriz. Essa melhor interação permite que a transferência de tensão da matriz para a nanocarga seja mais eficiente.

Deepthi et al [77] conseguiram um resultado semelhante ao estudar compósitos de HDPE com nitreto de silício silanizado; também foi utilizado o HDPE enxertado com dibutil-maleato. Para concentrações de carga superiores a 20% a presença do compatibilizante fez com que o material fraturasse em níveis de deformação intermediários entre a deformação de ruptura da matriz e do compósito sem compatibilizante. Os autores também conseguiram maiores valores de tensão na ruptura e atribuíram esse resultado à melhor interface, que foi produzida por conta da interação entre o silano e o compatibilizante, que permitiu que a tensão fosse transferida da matriz para a carga de maneira eficiente.

Wan et al [78] estudaram um compósito de epóxi com óxido de grafite modificado com aminopropiltrietóxisilano. Foram testadas as propriedades mecânicas de amostras com e sem o tratamento superficial com silano; a presença do silano aumentou a tensão de ruptura em 14%. Os autores atribuíram essa melhoria à maior transferência de tensão que ocorreu da matriz para a carga; evidentemente, essa maior transferência ocorre pela melhoria da adesão interfacial, gerada pela maior afinidade química entre carga e matriz. Neste caso, não houve plastificação da matriz pelo silano, e por isso, a maior interação proporcionou maior resistência mecânica.

As propriedades médias obtidas nos ensaios de tração para as amostras que foram tratadas termicamente podem ser observadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7 Principais parâmetros obtidos no ensaio de tração das amostras tratadas termicamente

Amostra	$\sigma_y$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
1-TT	$98,1 \pm 0,9$	$3,8 \pm 0,1$	$87,5 \pm 5,7$	$124,7 \pm 10,7$
2-TT	$96,4 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,1$	$71,7 \pm 2,0$	$10,3 \pm 2,1$
3-TT	$94,8 \pm 1,1$	$4,2 \pm 0,1$	$74,6 \pm 0,8$	$11,3 \pm 1,0$

Pela tabela 4.7, pode-se notar que a adição da nanocarga pouco altera a tensão de escoamento dos nanocompósitos tratados termicamente. Isso ocorre tanto para a amostra com partículas silanizadas quanto para a que contém nanocarga pura. O módulo elástico é alterado nos dois casos, aumentando ainda mais com a presença da nanocarga sem tratamento superficial. A nanocarga tratada superficialmente gera um aumento menor de módulo, o que pode novamente ser explicado pela lubrificação que as pequenas moléculas do agente silano geram nas moléculas de PEEK.

Observando o gráfico mostrado pela figura 4.18b podemos notar que ambos os nanocompósitos tratados termicamente possuem baixos valores de deformação e tensão na ruptura. Isso ocorre, pois, após o tratamento térmico, a

plastificação da matriz não ocorre de forma tão pronunciada. A presença de um plastificante (moléculas de silano) em meio à massa polimérica diminui o atrito entre as moléculas, facilitando o fluxo, portanto, se o volume de massa polimérica em contato com o plastificante diminui, o fluxo das moléculas (deformação) não ocorrerá com a mesma facilidade. Pode-se associar a existência de uma menor quantidade de massa polimérica, em contato com o plastificante, com o aumento de cristalinidade gerado pelo tratamento térmico. Observando a figura 4.21, pode-se notar que conforme as cadeias da fase amorfa se difundem para as regiões cristalinas aumentando o volume dos esferulitos, as moléculas de silano são excluídas do interior dos mesmos. Dessa forma, como existe (após o TT) um menor volume de fase amorfa, existe, conseqüentemente, uma menor quantidade de cadeias poliméricas em contato plastificante (moléculas de silano), e assim o efeito de plastificação é menor. Neste caso, o fluxo do material não é facilitado pela presença do plastificante, e por isso, não se obteve as propriedades superiores de tensão e deformação na ruptura que se obteve para as amostras sem TT.



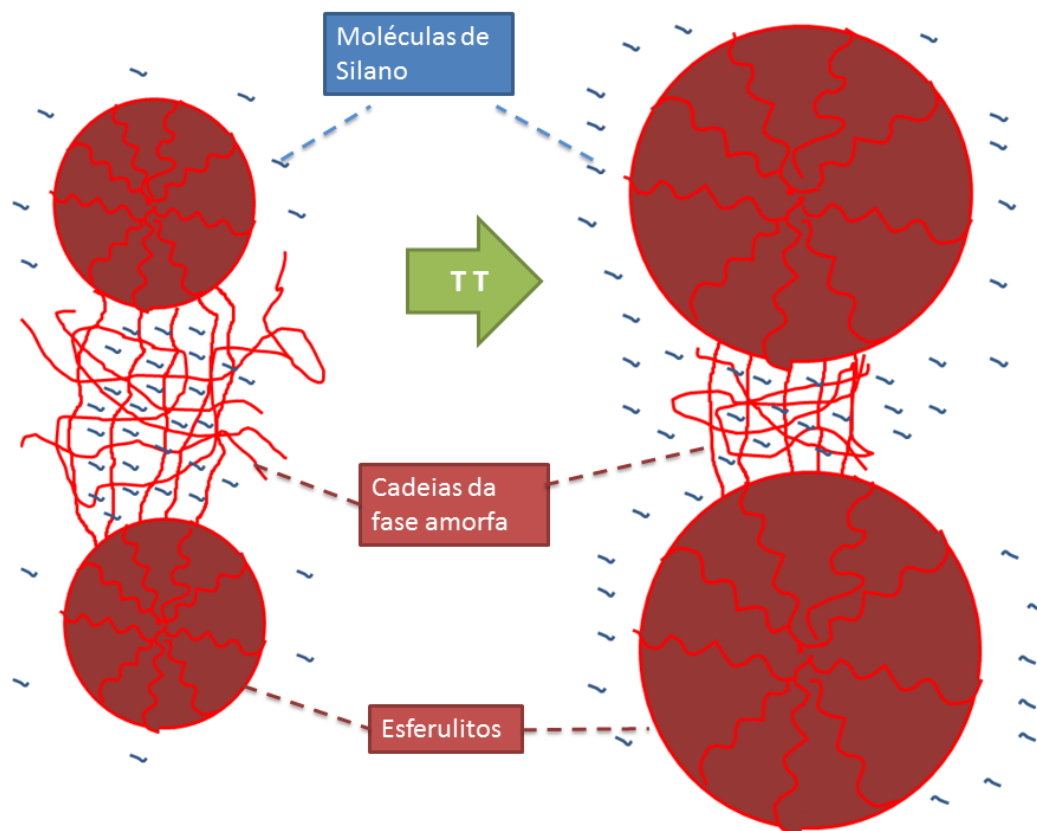
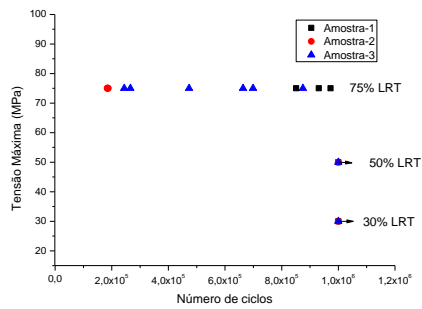


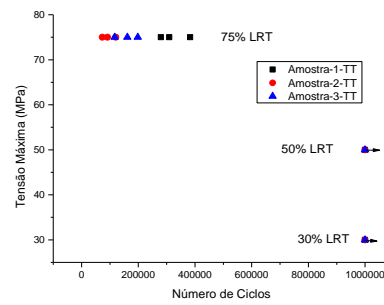
Figura 4.21 Cadeias de silano sendo excluídas da fase cristalina

#### 4.6 Análise do comportamento mecânico sob Fadiga

A figura 4.22a mostra uma curva S-N e apresenta a relação entre o valor de tensão aplicado e o número de ciclos para a falha durante o ensaio de fadiga para as amostras sem TT. A figura 4.22b apresenta a mesma relação para a amostra com TT.



(a)



(b)

Figura 4.22 (a) Curva S-N para amostra sem TT (b) Curva S-N para amostra com TT.

O gráfico apresentado pela figura 4.22a mostra uma curva S-N referente aos materiais sem TT. A curva S-N nada mais é do que um gráfico no qual os valores de tensão máxima aplicados são colocados no eixo y, e os números de ciclos para falha, correspondentes a essas tensões, são colocados no eixo x. Observa-se que não houve ruptura para todos os materiais testados a 30 e 50% do valor do LRT. A flecha horizontal posicionada sobre os símbolos indica que o material atingiu 1.000.000 de ciclos e não fraturou.

Como existe uma dispersão muito grande nos dados referentes ao número de ciclos para a falha em regime de fadiga, utilizam-se os três valores obtidos, em cada nível de tensão, para a construção do gráfico, mas como para as amostras silanizadas a dispersão foi maior do que a convencional foram testados seis corpos de prova.

Os valores obtidos no nível de 75% do LRT do polímero, para as amostras sem TT, são melhores visualizados na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Número de ciclos para falha (amostras sem TT)

Amostra	Número de ciclos para a falha ( $\sigma_{\text{máx}}=75\%$ LRT)					
	1	851277	972455	931173	-	-
2	187293	184201	185661	-	-	-
3	243843	265675	663411	874875	473150	699154

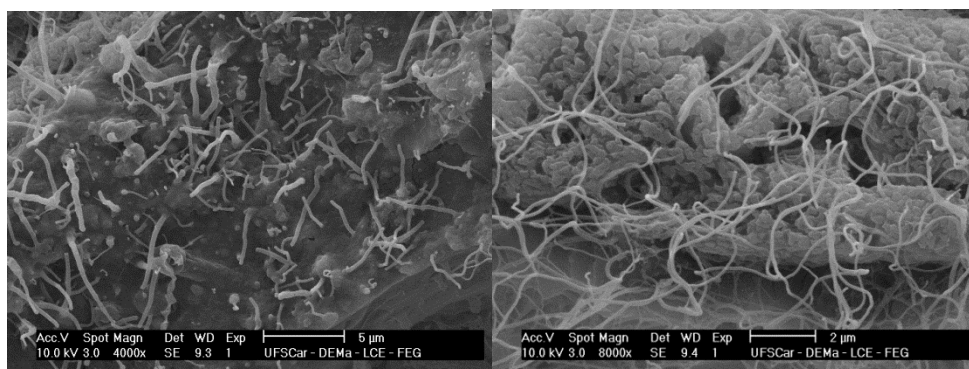
Para 75% do LRT, podemos observar que a presença da nanocarga, a princípio, contribui para a iniciação e a propagação de uma trinca, atuando como ponto concentrador de tensão. Portanto, a presença dela não silanizada diminui a vida em fadiga do material. No entanto, quando se realiza o tratamento superficial na mesma, essa vida em fadiga aumenta consideravelmente. Isto ocorre porque a nanocarga não gera um efeito concentrador de tensão tão grande; pode-se observar ainda que o número de ciclos para a falha do nanocompósito silanizado se aproxima do número referente ao polímero puro. O mecanismo de fratura do nanocompósito que contém a nHA tratada pode estar associado à lubrificação que as moléculas de silano realizam no material; tal lubrificação permite maiores níveis de relaxação de tensões. Em outras palavras, a plastificação da matriz pelo silano é capaz de criar mecanismos internos de relaxação, pois, o atrito entre as macromoléculas é diminuído. Além disso, a melhor interação entre polímero e nanocarga sugere melhor dispersão e conseqüentemente, menores tamanhos de aglomerado o que diminui o efeito concentrador de tensão.

Palimi et al [79] publicaram um trabalho no qual foi estudada a melhoria de propriedades mecânicas de um compósito de Poliuretano com óxido de Cromo . O óxido foi tratado superficialmente com o aminopropiltrimetóxisilano e depois adicionado ao polímero através de solução e posteriormente, foram produzidos filmes. Então, foram analisadas as propriedades em tração. Os autores concluíram que a melhoria das propriedades mecânicas ocorreu pelo aumento da interação entre carga e matriz, mas também por conta do menor

tamanho dos aglomerados de óxido o que teria diminuído o efeito concentrador de tensão.

As conclusões listadas pelos autores descrevem uma estrutura para o compósito que melhoraria as propriedades também em regime dinâmico. Segundo os autores, a melhoria ocorreu por conta do menor tamanho dos aglomerados, e também pela melhor adesão interfacial, ambos auxiliados pela maior compatibilidade entre as duas fases. Sem o compatibilizante ocorre uma interação que não é forte o suficiente para se sobrepor à tensão aplicada na interface, de modo que não ocorre a transferência de tensões de maneira adequada e assim, o compósito fratura na interface.

A melhor interação entre carga e matriz que o silano proporciona, a princípio, poderia restringir os movimentos moleculares das cadeias poliméricas [80], gerando menor relaxação de tensões e podendo até prejudicar a vida em fadiga do material; no entanto, o aumento da vida em fadiga do material sugere, mais uma vez, que tenha ocorrido plastificação na matriz. Esta plastificação provavelmente é oriunda de oligômeros formados, a partir do excesso de silano, durante a reação de silanização, mas também por moléculas de silano que não reagiram. A figura 4.23 mostra uma micrografia da superfície fraturada do nanocompósito produzido. O aspecto fibroso da superfície de fratura sugere alta ductilidade ao material confirmando a plastificação, ou seja, a criação de mecanismos internos de relaxação de tensões.



a)

b)

Figura 4.23 Micrografias da superfície de fratura após o ensaio de fadiga

A tabela 4.9 mostra o número de ciclos para a falha para as amostras que foram submetidas ao TT.

Tabela 4.9 Número de ciclos para falha (amostras com TT)

Amostra	Número de ciclos para a falha ( $\sigma_{\text{máx}}=75\%$ LRT)		
1-TT	383129	309441	279940
2-TT	91523	73279	120278
3-TT	161500	198298	117039

Para as amostras que sofreram tratamento térmico, em relação ao comportamento de fadiga, pode-se observar o seguinte: o número de ciclos para a falha é maior no caso dos nanocompósitos com nHA silanizada do que para os com nHA pura; o maior número de ciclos para a ruptura pode ser associado à plastificação da matriz que ocasionou a criação de mecanismos internos de relaxação através da diminuição do atrito entre as moléculas. Porém, novamente, essa melhoria não é tão expressiva após a ocorrência do tratamento térmico, pois, como já foi discutido, conforme os esferulitos aumentam de volume, as moléculas de silano, que atuam como plastificante, são excluídas do volume que os esferulitos ocupam, e como existe uma menor quantidade de fase amorfa, existe também uma menor quantidade de cadeias poliméricas em contato com o plastificante, dessa forma o efeito da

plastificação é menor. Além disso, a maior porcentagem de cristalinidade aumenta a rigidez do material restringindo a capacidade de relaxar. O efeito descrito que é ocasionado pelo crescimento dos esferulitos, que já foi discutido pode ser visualizado esquematicamente na figura 4.21.

Em relação ao regime de falha das amostras pode-se dizer que o aspecto fibroso, apresentado na figura 4.23, poderia sugerir falha térmica no material, no entanto já se sabe que para o sistema estudado e na frequência de solitação de 10 Hz a temperatura geralmente não excede 37°C. Para confirmar se as amostras silanizadas não apresentariam um comportamento diferente monitorou-se a temperatura periodicamente. A figura 4.24 mostra a relação entre as temperaturas medidas e o número de ciclos para o nível de tensão de 75% do LRT. Podemos observar que para todas as amostras a temperatura se estabilizou entre 30 e 36°C após 1000 ciclos, e, além disso, a maior temperatura atingida foi 37,5°C apenas para uma das amostras. Portanto, esses resultados não sugerem falha térmica, pois, a Tg do PEEK encontra-se próxima à 140°C, ou seja, muito mais alta do que a temperatura máxima atingida. Esse resultado também é muito positivo visando a aplicação potencial como implante ortopédico do material, pois mesmo solicitado em altos níveis de tensões o mesmo não atinge temperaturas muito mais altas que a fisiológica (37°C). As amostras testadas a 50 e 30% do LRT se mantiveram em torno de 25°C durante todo o ensaio.

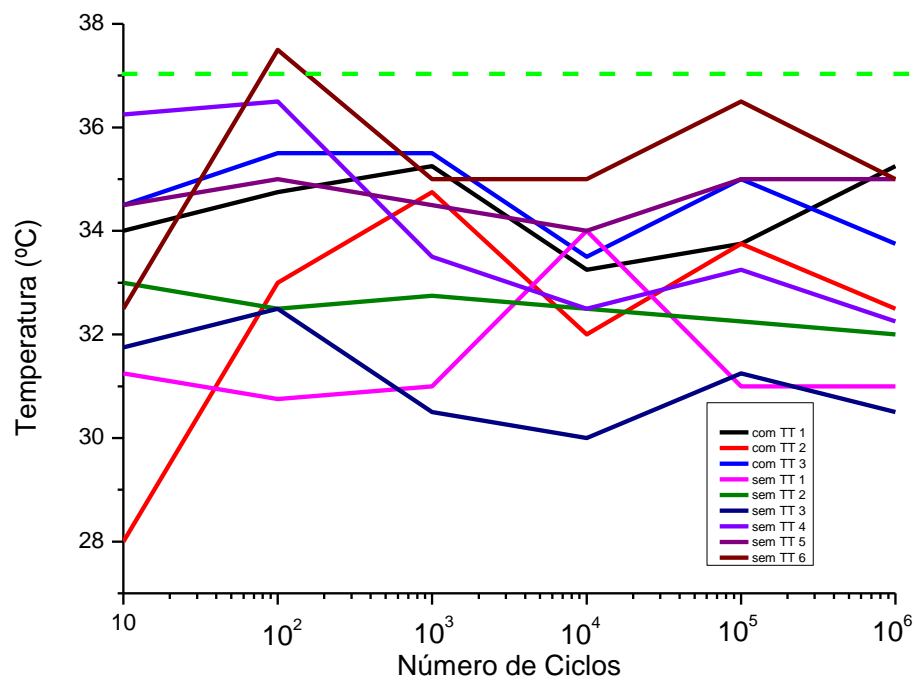


Figura 4.24 Relação entre as temperaturas medidas e o número de ciclos correspondentes para o nível de tensão de 75% do LRT.

#### 4.7 Análise do comportamento mecânico sob impacto

A figura 4.25 mostra os valores médios de Resistência ao Impacto em J/m para as amostras que não foram submetidas ao TT.

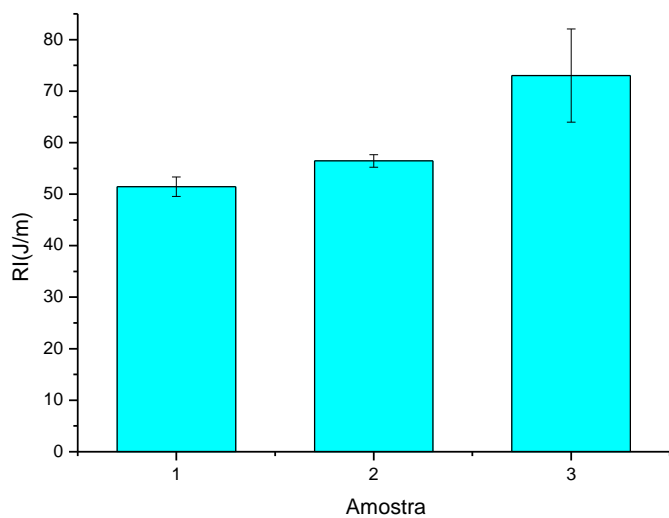


Figura 4.25 Resistência ao Impacto em J/m para as amostras que não foram submetidas ao TT.

A figura 4.26 mostra os valores médios de Resistência ao Impacto em J/m para as amostras que foram submetidas ao TT.

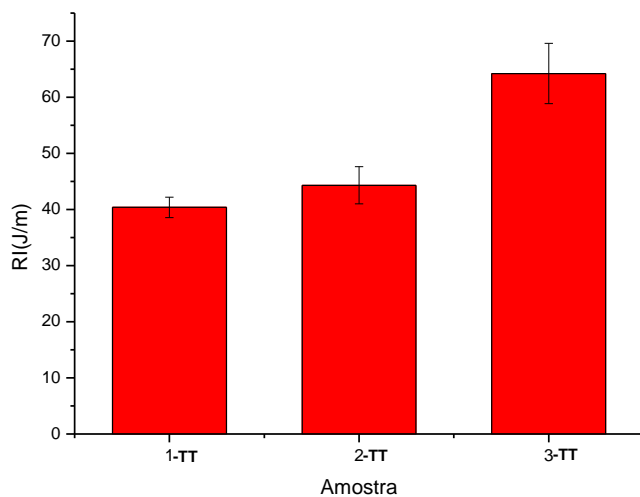


Figura 4.26 Valores médios de Resistência ao Impacto em J/m para as amostras que foram submetidas ao TT.

A tabela 4.10 compila os valores de Resistência ao Impacto mostrados pelos gráficos.



Tabela 4.10 Valores de Resistência ao impacto para as amostras testadas

Amostra	RI (J/m)
Amostra-1	51,43 ± 1,89
Amostra-2	56,45 ± 1,22
Amostra-3	73,01 ± 9,03
Amostra-1-TT	40,38 ± 1,81
Amostra-2-TT	44,31 ± 3,31
Amostra-3-TT	64,22 ± 5,37

Observa-se que, no que diz respeito às propriedades mecânicas de curtíssima duração, a adição da nanocarga sem tratamento superficial melhora um pouco, mas não altera significativamente a resistência ao impacto do material o que sugere que ocorre desacoplamento das partículas de modo que o movimento das cadeias não seja restringido fazendo com que a energia de impacto possa ser absorvida e acomodada. É intuitivo pensar na queda das propriedades de impacto com a adição de nanocarga no material, porém, neste caso, além do desacoplamento a manutenção das propriedades mecânicas sugere também que não existe na amostra uma grande quantidade de aglomerados, pois, esses funcionariam como pontos concentradores de tensão, possuindo alto efeito por conta de seu elevado volume, prejudicando, assim, a resistência ao impacto. Observa-se que com o tratamento térmico a resistência ao impacto de cada amostra respectivamente, diminui. Este fenômeno é esperado, pois, com a diminuição do volume de fase amorfa tem-se na amostra um menor volume de fase com boa capacidade de absorver e acomodar energia de impacto.

Já para as amostras que possuem a nanocarga tratada superficialmente com silano, a resistência ao impacto elevou-se consideravelmente. Os mecanismos de micro-deformação encontrados nesse caso podem estar sendo disparados por um efeito concentrador de tensão local, que ocorre mesmo com as partículas estando mais dispersas, ocasionado justamente pela melhoria da interface do nanocompósito. Neste caso, não ocorre desacoplamento, por isso a tensão se concentra, e a trinca se inicia em cada ponto concentrador de

tensão, porém é barrada e para, quando encontra o próximo ponto concentrador de tensão; isso só ocorre por conta da boa distribuição, que faz com que sempre se tenha uma partícula próxima para barrar a trinca. Nesse mecanismo, ocorre uma boa transferência de energia de impacto da matriz para a carga através da interface [53], pois, quando as trincas são barradas é necessário um nível mais alto de energia de impacto para ocasionar a fratura. Além disso, o efeito de lubrificação que as cadeias de silano geram na matriz, aumenta a capacidade da fase amorfa de absorver e acomodar ainda mais a energia de impacto que pode estar diretamente relacionada ao disparo de um mecanismo de bandas de escoamento por cisalhamento, gerada pela própria lubrificação da interface, ou seja, a rigidez da interface é bem menor que a da matriz [55]. Por conta disso, quando se avalia tanto as amostras com e sem TT, verificamos que o material que possui nanocarga silanizada, em ambos os casos, é o que tem maior RI.

Novamente, assim como para o PEEK puro, para os nanocompósitos tanto com nHA pura quanto com nHA tratada, o TT diminui a resistência impacto, justamente, por diminuir o volume de fase amorfa, como já foi explicado, essa diminuição de fase amorfa é uma recorrência do aumento de cristalinidade que acontece durante o TT.

#### **4.8 Análise Térmica Dinâmico Mecânica**

A Figura 4.27a mostra as curvas referentes ao Módulo de Perda para as amostras sem TT, e a figura 4.27b para as amostras com TT.

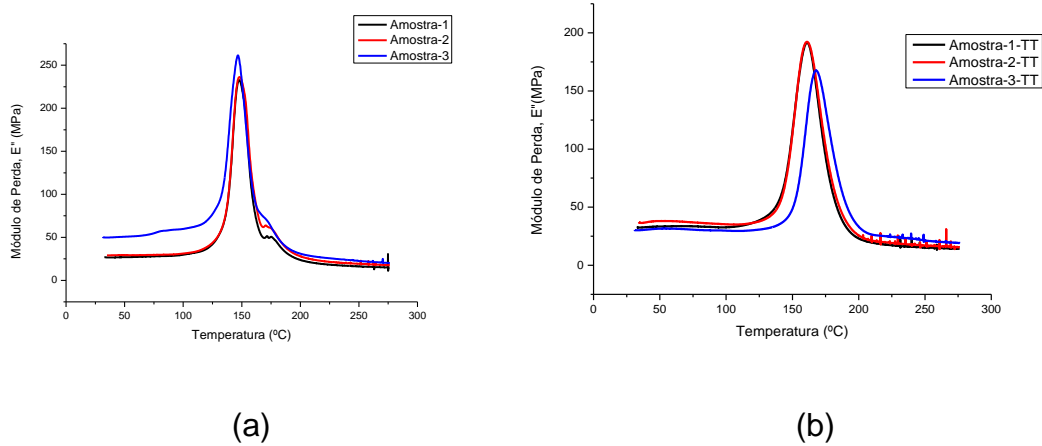


Figura 4.27 (a) Módulo de Perda para as amostras sem TT e (b) para as amostras com TT.

A Figura 4.28a mostra as curvas referentes o Módulo de Armazenamento para as amostras sem TT e a figura 4.28b, para as amostras com TT.

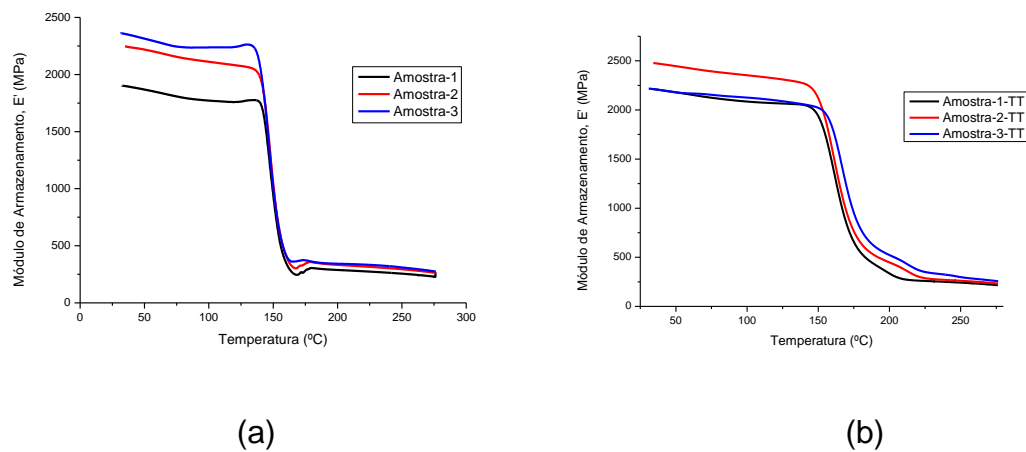


Figura 4.28 (a) Módulo de Armazenamento para as amostras sem TT e (b) para as amostras sem TT.

Esses módulos em função da temperatura foram medidos a 1 Hz (frequência fisiológica).

Pelas curvas de módulo de perda referentes às amostras sem tratamento térmico (figura 4.27 a) é possível observar que não se nota grandes

mudanças no valor da Tg do nanocompósito sem tratamento superficial em relação ao polímero puro. Para a amostra com nanocarga tratada, observa-se que a Tg do material sofre uma leve queda. Esses valores de Tg podem ser encontrados na tabela 4.12. Essa queda na Tg pode, novamente, ser atribuída à lubrificação que as cadeias de silano geram na matriz.

Já para as amostras com tratamento térmico (figura 4.27b), verifica-se nos gráficos referentes ao módulo de perda, um efeito oposto. A Tg do nanocompósito reforçado com as partículas tratadas superficialmente é a maior. Já se explicou anteriormente que, à temperatura ambiente, as propriedades mecânicas das amostras que sofreram tratamento térmico não são muito influenciadas pelo tratamento superficial da nanocarga; isso foi atribuído à menor quantidade de moléculas de silano entre as cadeias poliméricas, o que ocasiona um efeito menos pronunciado na plastificação da matriz. No entanto, em relação à transição vítrea, uma mudança de comportamento é observada após TT; isso ocorre, pois, a nHA provavelmente não é uma carga nucleante e por conta disso, conforme os cristais vão se crescendo as partículas da nanocarga vão se concentrando na fase amorfa, comportando-se como barreiras físicas para o movimento molecular das cadeias. Desta forma, quanto mais se aumenta a concentração de partículas na fase amorfa, mais se restringe o movimento das cadeias, demandando maior quantidade de energia para que essas cadeias possam deslizar umas sobre as outras, ou seja, são necessárias temperaturas mais altas para dar mobilidade à fase amorfa. Evidentemente, para todos os casos, o TT ocasionou um aumento de Tg, o que era esperado pois, o aumento da fase cristalina também ancora as cadeias da fase amorfa dificultando a mobilidade das mesmas.

Observando as curvas de módulo de armazenamento referentes às amostras sem TT (4.28a), nota-se que o aumento de temperatura faz com que o módulo caia em temperaturas próximas a Tg do material. No entanto, antes dessa queda, observa-se um maior valor de módulo para as amostras que possuem nanocarga pura do que para o PEEK. O que é esperado, pois, a

presença das nanocargas impõe uma nova tensão interfacial, e dessa forma, gera um aumento nos valores de módulo quando a amostra é solicitada. No PEEK puro essa tensão interfacial não existe, e dessa forma o valor de módulo é o menor de todos. Para a amostra silanizada o valor de módulo é o maior de todos, pois, como o agente silano melhorou a interação entre nanocarga e matriz a tensão interfacial gerada é maior do que no caso da amostra com nanocarga pura.

Nas curvas referentes às amostras com TT verificamos que, para a amostra com nanocarga silanizada, o módulo de armazenamento cai apenas em temperaturas mais altas. Isto é, a elasticidade do material se mantém mesmo em temperaturas nas quais a do PEEK puro e do compósito já sofreram uma queda considerável. Isso pode ser correlacionado com a melhor interação entre nanocarga e matriz que faz com que o material seja capaz de armazenar energia mesmo em temperaturas mais altas.

Também foram realizadas medidas dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência à 37°C (Temperatura fisiológica). A figura 4.29a mostra as curvas referentes aos módulos de armazenamento e perda para as amostras sem TT, enquanto que a curva 4.29b mostra as curvas referentes aos módulos de armazenamento e perda para as amostras com TT.

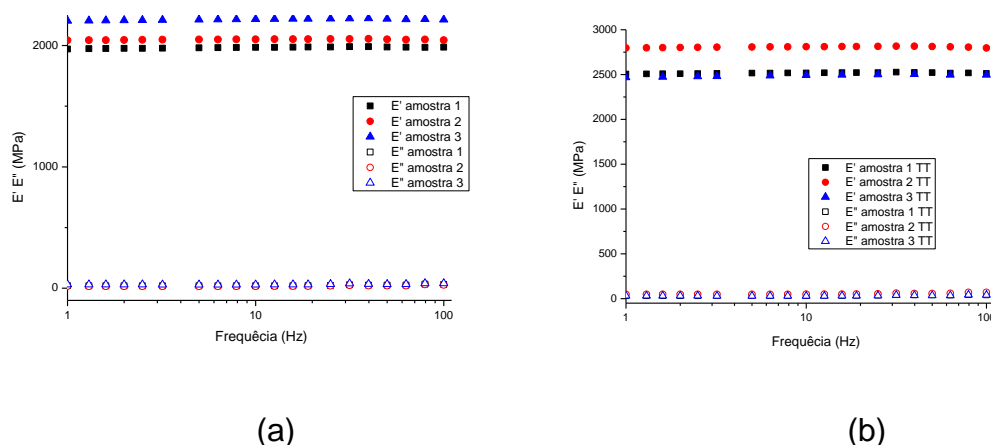


Figura 4.29 (a) Curvas referentes aos módulos de armazenamento e perda para as amostras sem TT e (b) para as amostras com TT

Podemos observar, pelas figuras 4.29a e 4.29b que os módulos de perda em função da frequência, praticamente, não foram influenciados nem pela presença da nanocarga e nem pela presença do silano, e mantiveram-se em torno de 30 MPa para todas as amostras (sem e com TT) durante todo o ensaio (exceto para a amostra-3 que apresentou um  $E''$  próximo a 50 MPa).

Já em relação ao módulo de armazenamento tanto a presença da nanocarga quanto a do silano influenciaram o comportamento dinâmico-mecânico. Já foi explicado que a presença de nanocargas atua como barreira ao movimento molecular, pois, gera uma nova interface no material e conseqüentemente, uma tensão interfacial. Observando as curvas de armazenamento em função da frequência também pode-se ver esse efeito. É possível notar que o  $E'$  referente à amostra silanizada (amostra-3) é o que possui o maior valor [33], o que pode ser atribuído à melhor interação entre carga e matriz o que aumenta muito essa tensão interfacial e restringe ainda mais o movimento molecular. Posteriormente o  $E'$  intermediário é o do nanocompósito sem silano, pois, a presença da partícula que não possui uma interação tão boa com a matriz não gera uma tensão interfacial tão alta e não restringe tanto o movimento molecular. O PEEK puro apresenta a menor restrição molecular entre os três materiais, pois, no polímero puro não se tem partículas que geram tensão interfacial e atuam como barreira; conseqüentemente, esse material apresenta o menor módulo. Esses valores de módulo podem ser interpretados como um indício de que a melhor interação entre nanocarga e matriz auxiliou a gerar uma estrutura mais homogênea para o nanocompósito.

Após o tratamento térmico, observa-se que o módulo da amostra com nanocarga silanizada cai para valores praticamente iguais aos do PEEK puro, o que é coerente com os valores observados na medida em função da temperatura.

As tabelas 4.11 e 4.12 comparam os valores de módulos de Armazenamento e perdas obtidos na frequência e na temperatura fisiológicas para cada tipo de teste, a tabela 4.12 também indica as Tg's de cada material medida no pico de E''

Tabela 4.11. Módulos de armazenamento à Temperatura e frequência fisiológicas (37°C; 1 Hz)

Amostra	E' (T) (MPa); T=37°C	E' ( $\omega$ ) (MPa), $\omega=1$ Hz
1	1900	1971
2	2240	2050
3	2349	2216
1 TT	2210	2499
2 TT	2470	2803
3 TT	2210	2488

Tabela 4.12 Módulos de perda à Temperatura e frequência fisiológicas (37°C; 1 Hz); Tg obtida no pico de E''

Amostra	E'' (T) (MPa); T=37°C	E'' ( $\omega$ ) (MPa), $\omega=1$ Hz	Tg (°C)
1	26,6	26,6	147,8
2	29,1	26,6	147,5
3	49,1	44,5	146,4
1 TT	32,6	39,3	161,0
2 TT	36,5	39,3	161,0
3 TT	30,4	39,3	167,4





## 5 CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos nessa dissertação podemos concluir o seguinte:

Obteve-se uma melhoria considerável na vida em fadiga dos nanocompósitos produzidos. Essa melhoria foi proporcionada pelo tratamento superficial da nanocarga. Além da melhor interação que ocorreu devido a maior afinidade química que as moléculas de silano possuem com a matriz polimérica, também, ocorreu, possivelmente, a lubrificação da interface. Essa foi ocasionada por conta da diferença de tamanho entre as cadeias poliméricas e as moléculas de silano. A quebra dos aglomerados através do cisalhamento oriundo do processamento também foi facilitada pela maior interação entre as duas fases que foi promovida pela silanização; isso provavelmente gerou no nanocompósito uma maior dispersão da nanocarga. As partículas mais dispersas, por possuírem um volume menor, não atuam como concentradores de tensão, apenas concentram tensão localmente e atuam como barreiras à propagação de trincas, de modo que melhoram a vida em fadiga do material. Essa melhoria sugere que o nanocompósito possui uma boa interface.

A Resistência ao impacto do material também melhorou com o tratamento superficial. As partículas, por conta da forte interação, funcionam como barreira a propagação de uma trinca. Essa característica, associada à lubrificação da interface, fornece à estrutura do nanocompósito maior capacidade de absorver e acomodar energia de impacto.

Além da melhor resistência ao impacto outro resultado que sugere plastificação da matriz é a queda no LRT das amostras que foi verificada nos ensaios de tração. Nestes, também se verificou uma maior deformação de ruptura em relação ao compósito sem compatibilizante; isso foi observado nas amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico.

A maior deformação de ruptura e a maior RI indicam aumento de ductilidade no material. A plastificação da matriz ocorreu provavelmente pela presença de silanos oligomerizados. A oligomerização do silano pode ter

ocorrido tanto por inadequação nas reações químicas realizadas durante o tratamento superficial da nanocarga, quanto pela não realização da filtração no pó tratado que foi obtido. Reagentes em excesso podem ter ficado em contato com a nanocarga e oligomerizado durante o processo de secagem que envolveu uma temperatura de 80°C, ou seja, mais alta que a ambiente.

O ensaio de tração também permitiu verificar que o módulo elástico do nanocompósito obtido manteve-se intermediário entre o do PEEK puro e o do nanocompósito sem silano. Ou seja, neste trabalho, conseguiu-se melhorar a vida em fadiga do nanocompósito sem que o módulo elástico diminuísse muito em relação ao do compósito não compatibilizado. Em outras palavras, o nanocompósito produzido, além de possuir maior resistência à fadiga, possui um módulo elástico dentro dos limites encontrados para os módulos elásticos do osso natural. Esse valor de módulo mostra que o material produzido possui aplicação potencial como implante ortopédico, ou seja, um dos objetivos do trabalho foi alcançado.

A análise dinâmico-mecânica mostrou um maior valor de módulo de armazenamento para as amostras tratadas com silano que não sofreram tratamento térmico, este fato demonstra que ocorre boa interação entre a nanocarga silanizada e a matriz. Essa maior interação, associada com o menor tamanho de partícula observada nas micrografias obtidas no MEV, sugere que a estrutura do nanocompósito compatibilizado é mais homogênea do que a do não compatibilizado, e assim, o segundo objetivo deste trabalho também foi alcançado.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Utilizar nanocargas com maior razão de aspecto, por exemplo, cargas aciculares.
- Realizar filtração após o tratamento superficial da nanocarga.
- Verificar se o silano utilizado é biologicamente aceitável.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WANG, L. et al. Characterization of polyetheretherketone-hydroxyapatite nanocomposite materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 3689-3696, 2011.
- [2] REGO, B. T. **Avaliação do comportamento mecânico de nanocópósito de PEEK/nHA sob curta e longa duração para aplicação como biomaterial**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, v. Dissertação de Mestrado, 2012. 168 p.
- [3] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [4] MA, R. et al. Characterization of in situ synthesized hydroxyapatite/polyetheretherketone composite materials. **Materials Letters**, v. 71, p. 117-119, 2012.
- [5] KALAMBETTU, A.; DHARMALINGAM, S. Fabrication and in vitro evaluation of Sulphonated Polyether Ether Ketone/nano Hydroxyapatite composites as bone graft materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, p. 168-177, Abril 2014.
- [6] KURTZ, S. M.; DEVINE, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**, v. 28, p. 4845–4869, 2007.
- [7] DOROZHKIN, S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates. **Biomaterials**, v. 31, p. 1465–1485, 2010
- [8] MANZANO, M.; VALLET-REGÍ, M. Revisiting bioceramics: Bone regenerative and local drug delivery systems. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 40, p. 17-30, 2012.

- [9] ROSSI, A. M. et al. A ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista do CBPF**. Disponível em: <http://www.cbpf.br/RevistaCBPF/pdf/BioMat.pdf>. Acesso: setembro de 2014.
- [10] KAY, M. I.; YOUNG, R. A.; POSNER, A. S. Crystal Structure of Hydroxyapatite. **Nature**, v. 204, p. 1050-1052, 1964.
- [11] MIR, M. et al. XRD, AFM, IR and TGA study of nanostructured hydroxyapatite. **Materials Research**, v. 15, p. 622-627, 2012.
- [12] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.
- [13] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73-197, 2006.
- [14] MORETTI, F. et al. Optical Monitoring of the Injection Molding of Intercalated Polypropylene Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 1326-1339, 2010.
- [15] LOTTI, C. et al. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1346–1357, 2008.
- [16] BEATRICE, C. A. G. et al. Rheological, Mechanical, Optical, and Transport Properties of Blown Films of Polyamide 6/Residual Monomer/ Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 3581-3592, 2010.
- [17] MARINI, J. et al. Effect of EVA as Compatibilizer on the Mechanical Properties, Permeability Characteristics, Lamellae Orientation, and Long Period of Blown Films of HDPE/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3340–3350, 2010.

- [18] HAMMERSLEY, J. M. Percolation Processes II. The Connective Constant. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 53, p. 642-645, 1954.
- [19] BAKER, D. R. et al. Continuum percolation threshold for interpenetrating squares and cubes. **Physical Review E**, v. 66, p. 1-5, 2002. ISSN 046136.
- [20] ZHENG, X. et al. A Strategy for Dimensional Percolation in Sheared Nanorod Dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, p. 4038–4043, 2007.
- [21] SHEN, L. et al. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgitite nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758-5766, 2005.
- [22] MARTIN-GALLEGO, M. et al. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1347-1353, Março 2013.
- [23] SARVI, A.; SUNDARARAJ, U. Rheological percolation in polystyrene composites filled with polyaniline-coated multiwall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 194, p. 109-117, Maio 2014.
- [24] FORNES, T. D. et al. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.
- [25] VAIA, R. A.; GIANELLIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, p. 7990 – 7999, 1997.
- [26] GILES, H. F. Jr.; WAGNER, J. R. Jr.; MOUNT, E. M. III. **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook**, ed. New York: William Andrew, 2005.
- [27] DREIBLATT, A.; EISE, K. “Intermeshing corotating twin-screw extruders”, em **Mixing in polymer processing**, ed. Rauwendaal, C. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991.

- [28] KONISHI, Y.; ÇAKMAK, M. Structural hierarchy developed in injection molding of nylon 6/clay/carbon black nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 4811–4826, 2005.
- [29] KADLECOVÁ, Z. et al. Homoionic inorganic montmorillonites as fillers for polyamide 6 nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2798–2806, 2008.
- [30] ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641–8660, 2005.
- [31] FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influence of a terpolymer compatibilizer on the nanostructure of poly(trimethyleneterephthalate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymers Advanced Technologies**, v. 20, p. 940-949, 2009.
- [32] FAVARO, M. M. et al. Study of the Quiescent and Shear-Induced Crystallization Kinetics of Intercalated PTT/MMT Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 48, p. 113-127, 2010.
- [33] MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Influence of Shape and Surface Modification of Nanoparticle on the Rheological and Dynamic-Mechanical Properties of Polyamide 6 nanocomposites. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**, p. 1-17, 2012.
- [34] WANG, X.; SONG, G.; LOU, T. Fabrication and characterization of nanocompositescaffold of PLLA/silane modified hydroxyapatite. **Medical Engineering & Physics**, v. 32, p. 391-397, 2010.
- [35] ZHANG, H. et al. Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 1169-1181, 2009.
- [36] YU-SONG, P. Surface modification of nanocrystalline hydroxyapatite. **Micro & Nano Letters**, v. 6, p. 129-132, 2011.



- [37] RAKMAE, S. et al. Effect of silane coupling agent treated bovine bone based carbonated hydroxyapatite on in vitro degradation behavior and bioactivity of PLA composites. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 1428-1436, 2012.
- [38] HEDAYATI, M. et al. Ball Milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface modified silica nanocomposite. **Powder Technology**, v. 207, p. 296-303, 2011.
- [39] BAREIRO, O.; SANTOS, L. A. Tetraethylorthosilicate (TEOS) applied in the surface modification of hydroxyapatite to develop polydimethylsiloxane/hydroxyapatite composites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 115, p. 400-405, 2014.
- [40] CISNEROS-PINEDA, O. G. et al. Towards optimization of the silanization process of hydroxyapatite for its use in bone cement formulations. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, p. 157-163, Março 2014.
- [41] CAO, T. et al. A Novel Drug Delivery Carrier Based on  $\alpha$ -eleostearic Acid Grafted Hydroxyapatite Composite. **Journal of Bionic Engineering**, v. 11, p. 125–133, 2014.
- [42] PRAMANIK, N. et al. Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite (HAp)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 228-236, 2009.
- [43] CHOI, H. W. et al. Surface modification of hydroxyapatite nanocrystals by grafting polymers containing phosphonic acid groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, p. 277–281, 2006.
- [44] LEE, H. J. et al. The effect of surface-modified nano-hydroxyapatite on biocompatibility of poly(e-caprolactone)/hydroxyapatite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1602-1608, 2007.

- [45] HONG, Z. et al. Grafting polymerization of L-lactide on the surface of hydroxyapatite nano-crystals. **Polymer**, v. 45, p. 6699–6706, 2004.
- [46] LEE, S. C. et al. In-situ synthesis of reactive hydroxyapatite nano-crystals for a novel approach of surface grafting polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 174–180, 2006.
- [47] WANG, Y. et al. Surface modification of hydroxyapatite with poly(methyl methacrylate) via surface-initiated ATRP. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 6233-6238, 2011.
- [48] BISWAS, M.; RAY, S. S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposite. **New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies**, v. 155, p. 167-221, 2001.
- [49] JORDAN, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, p. 1-11, 2005.
- [50] SHENG, N. et al. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. **Polymer**, v. 45, p. 487–506, 2004.
- [51] WU, D.; WANG, X.; JIN, R. Toughening of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/nylon 6 alloys with functionalized elastomers via reactive compatibilization: morphology, mechanical properties, and rheology. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1223-1232, 2004.
- [52] CHEVALLIER, C.; BECQUART, F.; TAHA, M. Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: Morphology, rheological and mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 616-622, Fevereiro 2013.
- [53] MA, P. et al. In-situ compatibilization of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 145-151, Janeiro 2014.

- [54] KUO, M. C. et al. PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, p. 185-195, 2005.
- [55] SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4<sup>a</sup>. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [56] KAWAGOE, M. et al. Fatigue behaviour of injection-moulded polymer blends of polypropylene and liquid crystalline polyester. **Polymer**, v. 38, p. 113-118, 1996.
- [57] WANG, G.-T. et al. Cyclic fatigue of polymer nanocomposites. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, p. 2635–2645, 2009.
- [58] KANE, R. J.; CONVERSE, G. L.; ROEDER, R. K. Effects of the reinforcement morphology on the fatigue properties of hydroxyapatite reinforced polymers. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials** 1, p. 261-268, 2008.
- [59] SOBIERAJ, M. C. et al. Notched fatigue behavior of PEEK. **Biomaterials**, v. 31, p. 9156-9162, Setembro 2010.
- [60] MIKLAVEC, M.; KLEMENC, J.; KOSTANJEVEC, A.; FAJDIGA, M. Fatigue strength of a hybrid joint formed between a PA6-GF60 polymer matrix and a S420MC steel insert. **Materials and Design**, v. 51, p. 493–500, 2013.
- [61] FERREIRA, J. A. M. et al. Fatigue behaviour of nanoclay reinforced epoxy resin composites. **Composites: Part B**, v. 52, p. 286-291, Abril 2013.
- [62] BORREGO, L. P. et al. Fatigue behaviour of glass fibre reinforced epoxy composites enhanced with nanoparticles. **Composites: Part B**, v. 62, p. 65-75, Fevereiro 2014.
- [63] SHOKRIEH, M. M. et al. Flexural fatigue behavior of synthesized graphene/carbon-nanofiber/epoxy hybrid nanocomposites. **Materials and Design**, v. 62, p. 401-408, Junho 2014.

- [64] CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- [65] MAI, Y-W. Cyclic fatigue and thermal softening of polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, p. 3947-3953, 1981.
- [66] SENDER, C. et al. Dynamic Mechanical Properties of a Biomimetic Hydroxyapatite/Polyamide 6,9 Nanocomposites. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 83B, p. 628-635, 2007.
- [67] SOLVAY. **Ficha Técnica de Produtos**. Disponível em: <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 01 Agosto 2013.
- [68] Sigma Aldrich. **Ficha Técnica de Produtos**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/>>. Acesso em: 01 Agosto 2013.
- [69] BARBOSA, M. C. et al. The effect of ultrasonic irradiation on the crystallinity of nano-hydroxyapatite produced via the wet chemical method. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 2620–2625, 2013.
- [70] XIAMETER. **Ficha Técnica de Produtos**. Disponível em: <[www.xiameter.com.br](http://www.xiameter.com.br)>. Acesso em: 01 Agosto 2013.
- [71] BLUNDELL, D. J.; OSBORN, B. N. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). **Polymer**, v. 24, p. 953-958, 1983.
- [72] ASTM D638-08. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ISSN 10.1520/D0638-08.
- [73] ASTM 256-10 .Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.ISSN 10.1520/D0256-10.
- [74] MARINI, J. **Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação, e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de**

**PA6.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, Tese de Doutorado, 2012. 244 p.

[75] MOMENTIVE. **Ficha Técnica de Produtos.** Disponível em: <<http://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=10044>> . Acesso em: 13 Agosto 2014.

[76] KIRILUK, K. G. et al. An X-ray scattering study of hydrogenated nanocrystalline silicon with varying crystalline fraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 2587–2589, 2011.

[77] DEEPTHI, M. V. et al. High density polyethylene and silane treated silicon nitride nanocomposites using high-density polyethylene functionalized with maleate ester: Mechanical, tribological and thermal properties. **Materials and Design**, v. 56, p. 685-695, Novembro 2014.

[78] WAN, Y.-J. et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. **Composites: Part A**, v. 64, p. 79-89, Maio 2014.

[79] PALIMI, M. J. et al. Surface modification of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with 3-amino propyltrimethoxy silane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, p. 11, Julho 2014. ISSN 10.1016/j.porgcoat.2014.05.010.

[80] DONG, C. X. et al. Fatigue Behavior of HDPE Composite Reinforced with Silane Modified TiO<sub>2</sub>. **Journal of Material Science and Technology**, v. 27, p. 659-667, 2011.