

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

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITO DE  
PEEK/nHA SOB CURTA E LONGA DURAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO  
BIOMATERIAL**

Bruna Turino Rego

São Carlos  
2012



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

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITO DE  
PEEK/nHA SOB CURTA E LONGA DURAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO  
BIOMATERIAL**

Bruna Turino Rego

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: FAPESP

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R343ac

Rego, Bruna Turino.

Avaliação do comportamento mecânico de nanocompósito de PEEK/nHA sob curta e longa duração para aplicação como biomaterial / Bruna Turino Rego. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
136 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Propriedades mecânicas. 2. Nanocompósitos. 3. Biomateriais. 4. PEEK poli(éter-éter-cetona). 5. Fadiga. I. Título.

CDD: 620.112 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais,  
João e Aparecida,  
Por acreditarem que o conhecimento era o maior bem que poderiam me deixar.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2009).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

**BRUNA TURINO REGO**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 27 DE ABRIL DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:

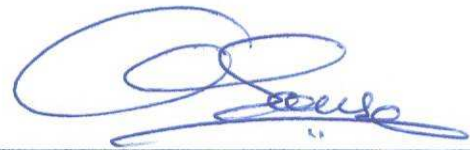


---

Prof. Dra. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS

Orientadora

PPG-CEM / DEMa / UFSCar



---

Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

PPG-CEM / DEMa / UFSCar



---

Prof. Dr. MARCOS AKIRA d'ÁVILA

FEM / UNICAMP





## AGRADECIMENTOS

À professora Rosario, pelas conversas, conselhos e, principalmente, pela orientação e confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

À FAPESP pelo financiamento do projeto.

Aos meus pais e minha irmã Bárbara, por todo apoio e carinho.

Aos amigos e companheiros de grupo, Juliano e Cesar, pelos treinamentos nos equipamentos, ajudas inestimáveis, mas principalmente pela amizade e apoio sempre constantes.

Aos amigos do NRPP, pela convivência, amizade e auxílio: Aline, Carol, Fabio, Amanda, Vanessa, Marcus, João, Daniel, Wilson e Rogério.

Aos professores da UFMG: Rodrigo L. Oréfice e Alfredo de Miranda Góes, pela realização dos testes de viabilidade celular e ao Wilson, por ter levado minhas amostras pra BH.

À Universidade Federal de São Carlos, especialmente ao PPG-CEM, pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao Osvaldo, Fernando e Lourival, pela ajuda nos laboratórios.

Ao Geraldo, Fernando e Silmara da secretaria do PPG-CEM pelo apoio administrativo.

Aos amigos da UFSCar, Gabi, Martinha, Silvia, Rafa, Geo, Leonardo, Caio, Marina e Daniel, pelos momentos de descontração e amizade.

E ao meu querido Bruno, pelas sugestões e dicas, mas principalmente pela amizade, companhia, paciência e carinho durante todo o período em que desenvolvi esta dissertação.



## RESUMO

Esta dissertação teve como principal objetivo estudar as propriedades mecânicas de curta (tração e impacto) e longa duração (fadiga) de um nanocompósito de poli(éter-éter-cetona), PEEK, com nanohidroxiapatita, nHA, para aplicação como material biocompatível. Primeiramente, foi realizado um estudo preliminar para determinar a influência da adição da nHA nas propriedades reológicas, térmicas e dinâmico-mecânicas do PEEK, com o objetivo de escolher uma formulação ideal para preparo em grande escala do nanocompósito. Em seguida, a composição escolhida com 10% em massa de nHA foi preparada via mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. A estrutura resultante e a dispersão foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por propriedades reológicas. Posteriormente, os materiais (PEEK/nHA e PEEK puro) foram moldados por injeção em 3 condições diferentes, variando-se a vazão. As morfologias obtidas foram avaliadas por microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) e o grau de cristalinidade das amostras foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por difração de raios-X de alto ângulo (WAXS). As propriedades mecânicas de tração, impacto e fadiga do PEEK e do nanocompósito foram medidas e correlacionadas com os resultados de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e com a morfologia resultante. Verificou-se que a variação nas condições de injeção não promoveram diferenças significativas nas propriedades dos materiais; no entanto, as propriedades mecânicas de curta e longa duração obtidas para o nanocompósito estavam dentro da faixa de propriedades do osso cortical sendo, portanto, o nanocompósito compatível mecanicamente para aplicações como implantes que não envolvam alto suporte de carga, devido à sua limitação de módulo elástico. Por fim, foram realizados testes com células-tronco adultas para determinar a resposta biológica *in vitro* do biomaterial produzido, os quais indicaram que a proliferação destas células ocorreu de forma mais rápida no PEEK/nHA, indicando que a resposta biológica é mais favorável ao nanocompósito do que ao PEEK puro.



## EVALUATION OF SHORT AND LONG TERM MECHANICAL BEHAVIOR OF PEEK/nHA NANOCOMPOSITES FOR APPLICATION AS A BIOMATERIAL

### ABSTRACT

The main objectives of this dissertation were to study the short (tensile and impact) and long-term (fatigue) mechanical behavior of nanocomposites of poly(ether-ether-ketone), PEEK, with nanohydroxyapatite, nHA, for application as biocompatible materials. First of all, a preliminary study was conducted to determine the influence of the addition of nHA in the rheological, thermal and dynamic mechanical properties of PEEK, in order to choose an optimal formulation for large-scale preparation. The chosen composition with 10wt% of nHA was prepared by melt mixing in a co-rotating twin screw extruder. The resulting structure and dispersion were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and rheological properties. Subsequently, the materials (PEEK and PEEK/nHA nanocomposite) were injection molded at 3 different conditions by varying the flow rate. The resulting morphologies were evaluated by polarized light optical microscopy (PLOM) and the degree of crystallinity of the samples was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and wide angle X-ray scattering (WAXS). The mechanical properties of tensile, impact and fatigue of PEEK and nanocomposite were measured and correlated with the results of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and the resulting morphology. It was found that the variation of the injection conditions did not change the materials properties significantly; however, the obtained long and short-term mechanical properties of the nanocomposite were within the range of cortical bone properties and, therefore, the nanocomposite can mechanically be used for medium load bearing implant applications, due to their limited modulus. Finally, tests with adult stem cells to determine *in vitro* biological response of the biomaterial were performed, which indicated that these cells proliferated faster in PEEK/nHA, indicating that the biological response is most favorable to the nanocomposite than to pure PEEK.



## **PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO**

### Congressos Nacionais

- REGO, B. T.; BRETAS, R. E. S. Influência da Adição de nHA nas Propriedades Reológicas e Dinâmico-Mecânicas do PEEK. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Campos do Jordão - SP. Outubro, 2011.

- NETO, W. R.; REGO, B. T.; PEREIRA, I. H. L.; AYRES, E.; DE PAULA, A. C. C.; GÓES, A. M.; ORÉFICE, R. L.; BRETAS, R. E. S. Bionanocompositos: Produção, Caracterização e Compatibilidade celular. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Campos do Jordão - SP. Outubro, 2011.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
NOMENCLATURA .....	xxiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aplicação dos Biomateriais como Implantes Médicos.....	3
2.2 Nanobiomateriais e Bio-nanocompósitos Poliméricos.....	7
2.3 Poli(éter-éter-cetona), PEEK.....	10
2.4 Biocerâmicas.....	13
2.5 Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos.....	16
2.6 Obtenção de Nanocompósitos: Método de Mistura no estado Fundido.....	17
2.7 Perfis de Rosca e Elementos de Condução e Mistura.....	22
2.8 Compatibilização Interfacial PEEK-Hidroxiapatita.....	27
2.9 Caracterização Microestrutural dos Nanocompósitos.....	30
2.10 Propriedades Mecânicas de Curta Duração de Nanocompósitos...	34
2.11 Propriedades Mecânicas de Longa Duração: Fadiga.....	37
2.12 Análise Térmica Dinâmico-mecânica.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Materiais.....	49
3.2 Métodos.....	49
3.2.1 Caracterizações Iniciais das Matérias-primas.....	50
3.2.2 Preparo dos Nanocompósitos e Avaliação da Processabilidade em Reômetro de Torque HAAKE.....	51

3.2.2.1 Caracterização dos Nanocompósitos Produzidos no HAAKE.....	52
3.2.3 Obtenção do Nanocompósito por Extrusão de Rosca Dupla.....	53
3.2.4 Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova.....	56
3.2.5 Caracterização Microestrutural das Peças Moldadas por Injeção..	58
3.2.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas sob Tração.....	59
3.2.7 Avaliação da Resistência ao Impacto IZOD sob Entalhe.....	60
3.2.8 Avaliação da Vida em Fadiga dos Materiais.....	61
3.2.9 Avaliação das Propriedades Termo-Dinâmico Mecânicas.....	61
3.2.10 Adesão Celular.....	62
3.2.10.1 Cultivo e Isolamento das Células ASC.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1 Caracterizações Iniciais das Matérias-primas.....	65
4.1.1 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)...	65
4.1.2 Estabilidade Térmica por Análise Termogravimétrica (TGA).....	66
4.1.3 Caracterização Reológica do PEEK.....	69
4.1.4 Caracterização Microestrutural da nHA.....	70
4.2 Preparo dos Nanocompósitos em Reômetro de Torque HAAKE.....	71
4.2.1 Caracterização Reológica dos Nanocompósitos Produzidos.....	73
4.2.2 Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.2.3 Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	80
4.2.4 Caracterização das Amostras Injetadas por Análise Dinâmico-Mecânica e por DSC.....	82
4.3 Obtenção da Composição Escolhida em Extrusora Dupla Rosca.....	87
4.3.1 Caracterização do Nanocompósito Extrudado.....	88
4.3.1.1 Caracterização Reológica.....	88
4.3.1.2 Caracterização Térmica.....	89
4.3.1.3 Caracterização da Morfologia Obtida por MEV.....	91
4.4 Moldagem por Injeção dos Copos de Prova.....	92
4.5 Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por Injeção.....	93
4.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas sob Tração.....	104

4.7 Avaliação da Resistência ao Impacto IZOD sob Entalhe.....	108
4.8 Avaliação da Vida em Fadiga dos Materiais.....	109
4.9 Avaliação das Propriedades Termo-Dinâmico Mecânicas.....	114
4.10 Adesão Celular.....	119
5 CONCLUSÕES.....	123
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Módulo elástico (E) e limite de resistência à tração (LRT) de alguns materiais e dos tecidos ósseos.....	10
Tabela 2.2 - Características e capacidade de transporte de elementos de condução.....	23
Tabela 2.3 - Classificação dos elementos de malaxagem de acordo com a direção de transporte dos discos.....	25
Tabela 2.4 - Classificação dos elementos de malaxagem de acordo com a largura dos discos.....	25
Tabela 3.1 - Condições de moldagem recomendadas para o PEEK.....	56
Tabela 3.2 - Condições de injeção para o PEEK e nanocompósito PEEK/nHA.....	57
Tabela 4.1- Valores de torque para os nanocompósitos nos diferentes tempos de mistura estudados.....	72
Tabela 4.2 - Valores de inclinação de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ na zona terminal para os nanocompósitos produzidos no reômetro de torque HAAKE.....	76
Tabela 4.3 - Grau de cristalinidade ( $\%X_{C\_DSC}$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_f$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) para o PEEK e seus nanocompósitos produzidos no HAAKE.....	81
Tabela 4.4 - Valores de $G'$ e $G''$ a temperatura ambiente, frequência de 0,1 Hz e deformação de 0,2% das amostras injetadas, sem tratamento térmico.....	82
Tabela 4.5 - Valores de $G'$ e $G''$ a temperatura ambiente, frequência de 0,1 Hz e deformação de 0,2% das amostras injetadas e tratadas termicamente (TT).....	83
Tabela 4.6 - Grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) obtidos por DSC e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtida por DMTA das amostras injetadas de PEEK e seus nanocompósitos, sem tratamento térmico.....	84
Tabela 4.7 - Grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) obtidos por DSC e temperatura de transição vítrea	

( $T_g$ ) obtida por DMTA das amostras injetadas e tratadas termicamente de PEEK e seus nanocompósitos.....	85
Tabela 4.8 - Espessura da pele, ou camada externa e do núcleo para as amostras injetadas.....	99
Tabela 4.9 - Resultados de $\%X_{c\_DSC}$ , $T_f$ e $T_c$ das amostras injetadas de PEEK e do nanocompósito PEEK/nHA, antes e após tratamento térmico	100
Tabela 4.10 - Valores de LRT, módulo elástico, tensão de ruptura e deformação na ruptura, para os materiais submetidos aos ensaios de tração, antes e após sofrerem tratamento térmico. $\Delta E$ indica a porcentagem de aumento do módulo elástico que a nanocarga promoveu em relação ao PEEK puro injetado nas mesmas condições que o nanocompósito.....	106
Tabela 4.11 - Valores de resistência ao impacto IZOD sob entalhe para os materiais em estudo com e sem tratamento térmico nas diversas condições de injeção.....	109
Tabela 4.12 - Valores de tensão máxima aplicados durante os ensaios de fadiga realizados em todos os corpos de prova.....	110
Tabela 4.13 - Valores do número de ciclos necessários para a falha (N) dos materiais, para a tensão máxima aplicada de 75% do LRT.....	112
Tabela 4.14 - Valores de $G'$ , $G''$ e $\tan\delta$ medidos à 37°C e valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os materiais em estudo. Os valores de $G'$ e $G''$ entre parênteses ao lado dos valores das propriedades dos nanocompósitos indicam a porcentagem de aumento que estes obtiveram em relação ao PEEK puro injetado nas mesmas condições.....	116

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1- Comparação entre o número de partículas em determinada área para particulados convencionais, particulados micrométricos e nanométricos.....	8
Figura 2.2 - Estrutura hierárquica organizacional do tecido ósseo.....	9
Figura 2.3 - (a) Conformação da cadeia do PEEK; (b) Célula unitária cristalina ortorrômbica.....	11
Figura 2.4 - Rede cristalina da hidroxiapatita.....	14
Figura 2.5 - Esquema dos dois tipos de estruturas possíveis de serem obtidas.....	17
Figura 2.6 - Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a dispersão de nanocargas pelo método de mistura no estado fundido.....	19
Figura 2.7 - Rotas para dispersão de cargas em matrizes poliméricas...	21
Figura 2.8 - Ilustração dos parâmetros de geometria da rosca, onde $e$ é a espessura do filete e $D$ é o diâmetro da rosca.....	22
Figura 2.9 - Seção de mistura dispersiva do tipo turbina.....	24
Figura 2.10 - Elementos de malaxagem com diferentes ângulos de defasagem.....	25
Figura 2.11 - Adesão do PEEK sobre (a) whiskers de HA [56]; (b) partículas esféricas de HA.....	30
Figura 2.12 - (a) MET dos nanocristais de nHA; (b) Nanocompósito de nHA/PA.....	31
Figura 2.13 - Esquema estrutural de uma rede percolada composta de partículas lamelares.....	33
Figura 2.14 - Ilustração de uma solicitação senoidal em fadiga com a exemplificação dos parâmetros envolvidos.....	41
Figura 2.15 - Amplitude de tensão ( $S$ ) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga ( $N$ ) para (a) um material que apresenta um limite de resistência à fadiga, e (b) um material que não apresenta um limite de resistência à fadiga.....	43
Figura 3.1 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.....	50

Figura 3.2 - Perfil da extrusora de rosca dupla que será utilizado neste projeto.....	54
Figura 3.3 - Corpo de prova do tipo I, para o ensaio de tração segundo ASTM D-638.....	60
Figura 3.4 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de impacto IZOD sob entalhe segundo a norma ASTM D-256.....	60
Figura 4.1 - Curvas térmicas do PEEK obtidas por DSC.....	65
Figura 4.2 - Análise termogravimétrica do PEEK.....	67
Figura 4.3 - Mecanismos de degradação do PEEK: (1) formação de radicais livres devido à quebra da ligação éter ou carbonila; (2) término da reação por transferência de hidrogênio; (3) término da reação por combinação de radicais e formação de ligação cruzada.....	67
Figura 4.4 - Análise termogravimétrica da nanohidroxiapatita.....	69
Figura 4.5 - Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e (b) módulos $G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação, para o PEEK a 360°C.....	70
Figura 4.6 - Micrografias da nHA obtidas por MEV para um aumento de (a) 60000 vezes; (b) 30000 vezes.....	71
Figura 4.7 - Curvas de torque em função do tempo durante o preparo dos nanocompósitos para (a) 5 minutos; (b) 8 minutos e (c) 16 minutos de mistura.....	72
Figura 4.8 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PEEK e seus nanocompósitos para (a) 5 minutos; (b) 8 minutos e (c) 16 minutos de mistura.....	74
Figura 4.9 - $G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação para o PEEK e seus nanocompósitos para (a) 5 minutos; (b) 8 minutos e (c) 16 minutos de mistura.....	75
Figura 4.10 - Micrografias dos nanocompósitos 97/3 produzidos em reômetro de torque HAAKE para os tempos de mistura: (a) 5; (b) 8; (c) 16 minutos.....	78
Figura 4.11 - Micrografias dos nanocompósitos 95/5 produzidos em reômetro de torque HAAKE para os tempos de mistura: (a) 5; (b) 8; (c)	



16 minutos.....	78
Figura 4.12 - Micrografias dos nanocompósitos 90/10 produzidos em reômetro de torque HAAKE para os tempos de mistura: (a) 5; (b) 8; (c) 16 minutos.....	79
Figura 4.13 - Análise de EDS das partículas de nHA dispersas na matriz de PEEK.....	80
Figura 4.14 - (a), (c) e (e): $G'(\omega)$ para o PEEK e seus nanocompósitos para 5, 8 e 16 minutos de mistura, respectivamente; (b), (d) e (f): $G''(\omega)$ para o PEEK e seus nanocompósitos para 5, 8 e 16 minutos de mistura, respectivamente. Símbolos cheios: amostras sem tratamento; símbolos vazios: amostras tratadas termicamente.....	86
Figura 4.15 - (a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e (b) $G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação para a resina virgem de PEEK e para o material extrudado com vazão de alimentação de 2 e 4kg/h.....	88
Figura 4.16 - (a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e (b) $G'$ e $G''$ em função da frequência de oscilação para o PEEK e seu nanocompósito extrudados com vazão de alimentação de 4kg/h.....	89
Figura 4.17 - Curvas térmicas do nanocompósito 90/10-Ext obtidas por DSC.....	90
Figura 4.18 - Análise termogravimétrica do nanocompósito 90/10-Ext...	90
Figura 4.19 - Micrografias do nanocompósito 90/10-Ext obtidas por MEV para um aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 30.000 vezes.....	91
Figura 4.20 - Micrografia ilustrando a adesão de PEEK sobre um aglomerado de nHA: (a) detector de BSE; (b) detector de SE.....	92
Figura 4.21 - Corte transversal dos corpos de prova injetados antes e após tratamento térmico.....	93
Figura 4.22 - Corpos de prova de PEEK e do nanocompósito PEEK/nHA antes e após sofrerem tratamento térmico.....	93
Figura 4.23 - Distribuição das partículas de nHA na matriz de PEEK após a condição 1 de injeção: (a) aumento de 1000x; (b) aumento de	

2000x.....	94
Figura 4.24 - (a) nHA aderida à matriz de PEEK; (b) nHA desacoplada da matriz de PEEK.....	94
Figura 4.25 - Morfologia das amostras injetadas na condição 1, antes e após sofrerem tratamento térmico: (a) PEEK-1; (b) PEEK-1-TT; (c) NANO-1; (d) NANO-1-TT.....	95
Figura 4.26 - Meia espessura dos materiais injetados na condição 1: (a) PEEK-1; (b) PEEK-1-TT; (c) NANO-1; (d) NANO-1-TT.....	96
Figura 4.27 - Região de transição da pele para o núcleo nos materiais injetados na condição 1: (a) PEEK-1; (b) PEEK-1-TT; (c) NANO-1; (d) NANO-1-TT.....	97
Figura 4.28 - Morfologia da região central das amostras (núcleo): (a) PEEK-1; (b) PEEK-1-TT; (c) NANO-1; (d) NANO-1-TT.....	98
Figura 4.29 - Difractogramas referentes à superfície das amostras de PEEK e nanocompósitos injetados em 3 diferentes condições antes de sofrerem tratamento térmico.....	103
Figura 4.30 - Difractogramas referentes à superfície das amostras de PEEK e nanocompósitos injetados em 3 diferentes condições e após sofrerem tratamento térmico.....	103
Figura 4.31 - Curvas tensão versus deformação para o PEEK e nanocompósito PEEK/nHA injetados nas 3 condições de injeção: (a) amostras sem tratamento térmico; (b) amostras tratadas termicamente.	105
Figura 4.32 - Curvas de tensão máxima versus o número de ciclos para falha (S-N) para os materiais injetados: (a) corpos de prova sem tratamento térmico e (b) corpos de prova tratados termicamente.....	111
Figura 4.33 - Esquematização da falha por fadiga em compósitos de PEEK/HA.....	113
Figura 4.34 - $E'$ , $E''$ e $\tan\delta$ em função da temperatura para: PEEK e nanocompósito sem tratamento térmico (a), (c) e (e); com tratamento térmico (b), (d) e (f). Os ensaios foram realizados a uma frequência de 1Hz.....	115
Figura 4.35 - Células ASC aderidas sobre a superfície das amostras	

de (a) PEEK e (b) nanocompósito PEEK/nHA.....	119
Figura 4.36 - Manta de células ASC formada sobre a superfície do PEEK (a); e do nanocompósito PEEK/nHA (b); para um aumento de 36x.....	120
Figura 4.37 - Manta de células ASC formada sobre a superfície do PEEK (a); e do nanocompósito PEEK/nHA (b); para um aumento de 250x.....	120
Figura 4.38 - Manta de células ASC formada sobre a superfície do PEEK (a); e do nanocompósito PEEK/nHA (b); para um aumento de 2000x.....	121
Figura 4.39 - Superfície do HAPEX coberta por uma camada de células HOB após 24h de cultura.....	121



## NOMENCLATURA

ASC = Células tronco adultas

DMTA = análise térmica dinâmico-mecânica

DSC = calorimetria exploratória diferencial

d = distância entre planos cristalinos

E = módulo de elasticidade ou módulo de Young

E' = módulo de armazenamento em tração

E'' = módulo de perda ou dissipação viscosa em tração

EDS = difração de raios-X por energia dispersiva

EVA = etileno-vini- acetato

G' = módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' = módulo de perda em cisalhamento

HA = hidroxiapatita

HAPEX® = compósito de HDPE com hidroxiapatita

HDPE = polietileno de alta densidade

LDPE = polietileno de baixa densidade

LRT = limite de resistência à tração

MEC = matriz extra celular

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

MMT = nanoargila montmorilonita

MOLP = microscopia ótica de luz polarizada

M<sub>n</sub> = massa molecular numérica média

M<sub>w</sub> = massa molecular ponderal média

m = inclinação da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento na região de baixas taxas

nHA = nanohidroxiapatita

N = número de ciclos

P<sub>emp</sub> = pressão de empacotamento

P<sub>inj</sub> = pressão de injeção

PA = poliamida

xxiv

PA6 = poliamida 6

PAEK = poli(alril-éter-cetona)

PE = polietileno

PE = polietileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEEK = poli(éter éter cetona)

PHBV = poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)

Q = vazão de injeção

R = razão de tensões

S = amplitude de tensões

SBF = fluido corpóreo simulado

T = temperatura

Tan  $\delta$  = tangente de delta

T<sub>C</sub> = temperatura de cristalização

TGA = análise termogravimétrica

T<sub>g</sub> = temperatura de transição vítrea

T<sub>f</sub> = temperatura de fusão

TT = tratamento térmico

T<sub>W</sub> = Temperatura do molde

t<sub>emp</sub> = tempo de empacotamento

UHMWPE = polietileno de ultra-alto peso molecular

WAXS = difração de raios-X de alto ângulo

W<sub>f</sub> = fração mássica

$\Delta H$  = variação de entalpia do sistema

$\Delta H_{CC}$  = entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento por DSC

$\Delta H_f$  = entalpia de fusão da amostra obtida por DSC

$\Delta H_f^0$  = entalpia de fusão de equilíbrio para o material

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ou cisalhamento

$\epsilon_r$  = elongação na ruptura

$\eta$  = viscosidade

$\eta_0$  = viscosidade na taxa de cisalhamento igual a zero

$\rho$  = densidade

$\tau$  = tensão de cisalhamento

$\sigma_m$  = tensão média

$\sigma_{m\acute{a}x}$  = tensão máxima

$\sigma_{m\acute{i}n}$  = tensão mínima

$\sigma_r$  = tensão de ruptura

$\omega$  = frequência

$\phi_c$  = limite de percolação volumétrico teórico

$\%X_C$  = grau de cristalinidade

$\%X_{C\_DSC}$  = grau de cristalinidade obtido por DSC





## 1. INTRODUÇÃO

A poli(éter-éter-cetona), PEEK, é um polímero poliaromático, semicristalino, de cadeia linear, o qual exibe uma excelente combinação de resistência mecânica, rigidez, durabilidade e resistência química [1]. Por esse motivo, há cerca de duas décadas atrás começou-se a investigar seu uso como biomaterial para implantes ortopédicos, traumatológicos e espinhais. No campo dos polímeros utilizados como biomateriais, uma das estratégias mais investigadas atualmente envolve a produção de compósitos e nanocompósitos poliméricos. Estes últimos são materiais compósitos nos quais o reforço possui pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (usualmente, abaixo de 100nm). A inclusão de partículas, nanopartículas ou fibras em polímeros, (fibras e nanotubos de carbono, partículas e nanopartículas de hidroxiapatita) em geral tendem a aumentar a resistência e módulo dos materiais e reduzir a deformação na ruptura [2]. Em aplicações ortopédicas, o uso de compósitos poliméricos tem se difundido devido basicamente à capacidade de produção de materiais de baixa densidade, elevado desempenho e propriedades mecânicas comparáveis às do tecido ósseo.

A hidroxiapatita (HA) é a componente inorgânica dos ossos e dentes. Pode ser produzida sinteticamente e apresenta propriedades osteocondutoras, ou seja, é capaz de promover o crescimento de um novo tecido ósseo sobre o implante a partir dos tecidos ao redor do mesmo, estabilizando a prótese em um curto período de tempo [3,4]. Se por um lado, o acréscimo de micropartículas de hidroxiapatita (HA) em elevados teores (geralmente acima de 20% em massa) na matriz de PEEK implica em aumentos significativos no módulo elástico e promove a bioatividade do material [4,5], de outro lado ela reduz substancialmente o limite de resistência à tração e a tenacidade dos compósitos.

Sabe-se que concentrações baixas (3-5%) de partículas nanométricas inorgânicas misturadas à matriz polimérica podem proporcionar as mesmas melhorias em propriedades que compósitos convencionais contendo 20-30% de reforço. Além disso, há evidências científicas de que um substrato

biomaterial formado por componentes em escala nanométrica é biologicamente preferível [6-9]. Dessa forma, componentes nanoestruturados são considerados como biomateriais promissores. No entanto, o fornecimento dos pós com partículas em escala nanométrica ainda é limitado, e existe uma grande dificuldade de conseguir dispersar estes pós em uma matriz polimérica viscosa utilizando-se os métodos convencionais de mistura no estado fundido [10].

Visto o fato de que atualmente biomateriais devem permanecer executando suas funções por períodos de tempo cada vez mais prolongados, já que a expectativa de vida da população tem aumentado continuamente, há muitos desafios no que diz respeito ao desenvolvimento de biomateriais poliméricos, por exemplo, com propriedades superiores sob fadiga, fluência, atrito, etc. Dessa forma, este projeto de mestrado teve como objetivo a produção de um nanocompósito de PEEK/nHA para aplicação como biomaterial e o estudo do comportamento mecânico de curta (tração e impacto) e longa duração (fadiga), correlacionando os resultados obtidos com a análise térmica dinâmico-mecânica e a morfologia resultante da moldagem por injeção dos mesmos. Por fim, foram também realizados testes de biocompatibilidade *in vitro*, como uma tentativa de se avaliar a interação do biomaterial com o organismo vivo.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Aplicação dos Biomateriais como Implantes Médicos

Devido ao aumento da expectativa de vida da população, o mercado de implantes ortopédicos está crescendo a uma taxa muito alta. A cada ano, mais de 600.000 reposições de juntas são feitas nos EUA, com um custo estimado de 3 bilhões de dólares [11].

O sucesso de um implante, seja ele ortopédico ou de tecido, é altamente dependente do biomaterial selecionado, já que um dos principais fatores identificados na falha de implantes é a regeneração insuficiente de tecidos ao redor do biomaterial após a implantação do mesmo. Tal fato é atribuído à pobre interação da superfície do biomaterial com o tecido hospedeiro.

Os biomateriais foram inicialmente definidos como materiais usados em um dispositivo médico, destinado a interagir com os sistemas biológicos [12]. Além disso, Black [13] definiu o termo biomateriais como materiais de origem natural ou sintética que são usados para direcionar, complementar ou substituir as funções dos tecidos vivos, não sendo portanto necessária a interação com os tecidos ao redor. Quando essa interação ocorre, os biomateriais são chamados de **bioativos**. Quando essa interação não acontece, o biomaterial é dito **bioinerte**. Os critérios gerais para seleção de materiais para implantes ósseos são:

- Ser altamente biocompatível e não causar resposta inflamatória ou tóxica além de um nível aceitável;
- Ter as propriedades mecânicas apropriadas em curta e longa duração, próximas às do tecido ósseo;
- Possuir métodos de fabricação e processamento economicamente viáveis [14].

Sabe-se que a introdução de um implante em um organismo vivo, provoca reações específicas no meio biológico. As biomoléculas e células juntamente com as propriedades intrínsecas dos biomateriais escolhidos

determinam a biocompatibilidade e a longevidade dos implantes. Desde que a interação entre as biomoléculas e células com a superfície do biomaterial é um elemento vital para a avaliação do biomaterial, os cientistas passaram a examinar mais especificamente as interações entre as células hospedeiras, na tentativa de desenvolverem materiais que facilitassem as interações favoráveis e melhorassem a regeneração dos tecidos. Dessa forma, a existência de uma simbiose deve resultar em um tempo de cura acelerado, um aumento da longevidade do implante, e uma redução na necessidade de cirurgias de revisão [11].

Os metais são a escolha mais comum para substituição óssea total ou fixações de implantes. As excelentes propriedades mecânicas dos metais satisfazem os requisitos necessários para aplicações em ossos de suporte de carga. No entanto, os implantes metálicos comerciais são geralmente de cinco a dez vezes mais rígidos do que o tecido ósseo e resultam em problemas significativos associados com o fenômeno de blindagem de tensões (“stress shielding”), o qual refere-se à redução da densidade óssea como resultado da eliminação de tensões normais do osso por um implante, por exemplo, a haste femoral. Isto ocorre pois, segundo a Lei de Wolff [14], o osso em uma pessoa saudável ou animal irá se remodelar em resposta às cargas sob as quais é submetido. Tais materiais implantados no eixo do fêmur assumem parte da carga que normalmente seria recebida pelo osso. Isso reduz as tensões no fêmur em relação a situação natural. Quanto maior a diferença de módulos de elasticidade entre o osso e o material de implante, mais rapidamente as alterações ósseas ocorrem. Portanto, se o carregamento no tecido ósseo diminui, o osso vai se tornar menos denso e mais fraco, porque não há estímulo para remodelação contínua que é necessário para manter a massa óssea. Os principais problemas associados ao uso dos implantes metálicos são, portanto, a liberação de partículas perigosas a partir de resíduos de desgaste, o efeito negativo sobre o processo de remodelação óssea devido à blindagem de tensões e também o descolamento da interface implante/tecido. A falha de implantes exige várias cirurgias de revisão, o que aumenta drasticamente o custo e o tempo de recuperação dos pacientes.

No caso dos materiais poliméricos puros, estes tendem a ser muito fracos para se adequarem aos requisitos de estado de tensões exigidos pelos implantes de suporte extremo de carga como, por exemplo, uma haste femoral. Mas são adequados para aplicações onde não será necessário o suporte extremo de cargas. Cerâmicas em geral têm boa biocompatibilidade, mas possuem baixa tenacidade à fratura e tendem a ser frágeis. A combinação racional entre essas três classes de materiais geram os materiais compósitos, os quais podem resultar em uma combinação de biocompatibilidade, resistência mecânica e tenacidade. Esses materiais, assim como os nanocompósitos, são o foco de muitos estudos atuais na área de biomateriais [3-5, 15-19].

Ao variar o tipo e a distribuição do reforço no compósito, é possível obter uma ampla gama de propriedades mecânicas e biológicas e, portanto, otimizar a estrutura do implante e sua interação com os tecidos circundantes. De fato, muitos materiais biológicos usam algum tipo de estrutura composta para conseguir combinações particulares de propriedades, minimizando seu peso, tamanho ou custo. Esses materiais têm um número de vantagens potenciais para uso em implantes ortopédicos, incluindo, em particular, a possibilidade de variar seus módulos elásticos para permitir uma melhor compatibilidade mecânica com o osso e outros tecidos, mantendo alta resistência e durabilidade.

Os polímeros termoplásticos apresentam as características mais atraentes para aplicações ortopédicas, já que eles geralmente têm fortes ligações intermoleculares, as quais podem conferir boa biocompatibilidade e resistência a danos causados pela umidade. Em particular, poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(alril-éter-cetona) (PAEK) e polisulfona têm sido amplamente promovidos como possíveis materiais para aplicação ortopédica. Estes materiais apresentam excelente biocompatibilidade e PEEK e PAEK possuem também boa durabilidade no ambiente fisiológico [20].

O efeito de um reforço particulado nas propriedades mecânicas de um compósito é dependente do tamanho, forma e dispersão/distribuição deste reforço na matriz polimérica. Além disso, a interação entre o reforço particulado

e a matriz orgânica também pode afetar o nível de melhora nas propriedades mecânicas. Por isso, um desempenho ótimo é alcançado quando as partículas do reforço são uniformemente dispersas por todo o polímero e interagem fortemente com a matriz orgânica. As partículas nanofásicas têm uma tendência para agregar, perdendo sua dimensão e escala nanométrica; portanto, modificações superficiais são necessárias para melhorar a interação, de tal forma que uma dispersão uniforme possa ser alcançada [11]. No entanto, qualquer novo agente químico introduzido ao material para melhorar a interação interfacial pode levar a problemas e preocupações quanto à biocompatibilidade [10].

Um dos aspectos mais desafiadores no projeto e teste do implante compósito é sua durabilidade a longo prazo. Ao contrário de muitos tipos de biomateriais metálicos, a resistência estática da maioria dos materiais compósitos não se correlaciona bem com o seu desempenho em longo prazo e sua resistência estática fornece pouca indicação, se for o caso, do seu desempenho sob carregamento mecânico cíclico prolongado [21]. Há uma série de razões importantes para isso, incluindo os efeitos sob fadiga, o comportamento viscoelástico e os efeitos do ambiente fisiológico. O comportamento sob fadiga de compósitos poliméricos é, em geral, muito mais complexo e difícil de prever do que o dos metais. Há um número de mecanismos de falha interdependentes que podem ocorrer simultaneamente, incluindo micro e macro fissuras da matriz, delaminação ou fissuras longitudinais, além do arrancamento e quebra de fibras, para os casos em que estas são utilizadas como reforço. Para o caso de nanocompósitos, existem atualmente pouquíssimos estudos que investigam o comportamento em fadiga desses materiais. As propriedades de fadiga do material dependem da sua composição precisa, do formato da peça, do estado de tensão e histórico de carregamento mecânico imposto. Além disso, a frequência de carregamento, o ambiente e a temperatura podem ter uma influência muito maior do que geralmente é encontrada em metais [20].

## 2.2. Nanobiomateriais e Bio-nanocompósitos Poliméricos

As pesquisas mostram que todos os sistemas vivos são governados pelo comportamento molecular em escala nanométrica. Os blocos de construção moleculares da vida como as proteínas, ácidos nucleicos, lipídios e carboidratos são exemplos de materiais que possuem propriedades únicas determinadas pelas dimensões e padrões na nanoescala. Especificamente, a organização das células e as propriedades dos tecidos correspondentes são altamente dependentes da estrutura da matriz extracelular (MEC). A MEC tem uma complexa estrutura hierárquica com níveis espaciais e temporais de organização que se estendem por várias ordens de magnitude, desde a escala de nanômetros até a de centímetros. Por estas razões, as células do nosso corpo estão predispostas a interagir com superfícies nanoestruturadas [22]. De fato, há evidências científicas de que um substrato biomaterial formado por componentes em escala nanométrica é biologicamente preferível [6-9]. Dessa forma, componentes nanoestruturados são considerados como biomateriais promissores.

O tamanho de partículas ou das fibras desses biomateriais influenciam as propriedades de superfície e as interações entre as proteínas correspondentes. Alguns estudos [6-9] demonstraram que as propriedades únicas dos nanobiomateriais proporcionam interações vantajosas com as proteínas que controlam as funções celulares. Os nanobiomateriais possuem um maior número de átomos e grãos de cristais em suas superfícies e, por isso, possuem uma maior relação área superficial-volume do que os biomateriais convencionais em microescala, resultando em uma alteração da energia de superfície para adsorção de proteínas. Essa diferença entre número de partículas para um mesmo volume de material para micro e nano partículas pode ser visualizada na Figura 2.1.

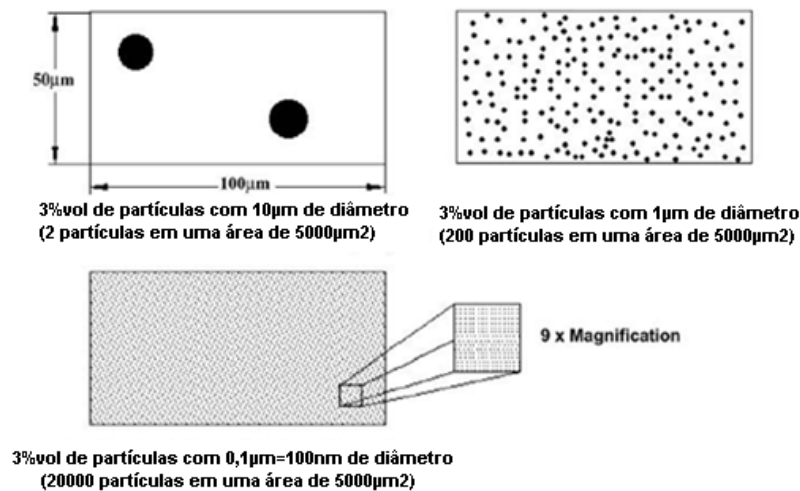


Figura 2.1 Comparação entre o número de partículas em determinada área para particulados convencionais, particulados micrométricos e nanométricos [23].

Perla et al. [9] relataram um aumento nas funções de osteoblastos “in vitro” em selênio na escala nanométrica em relação ao selênio convencional. Uma vez que o selênio tem sido relatado como possuidor de algumas propriedades anti-câncer, estes resultados destacam o uso potencial do selênio nanofásico em implantes para pessoas com câncer ósseo.

A partir do momento em que essas partículas bioativas com uma de suas dimensões na escala nanométrica são adicionadas em meio a uma matriz polimérica bioinerte, tem-se então um bio-nanocompósito. O melhor exemplo de um bio-nanocompósito é o tecido ósseo, Figura 2.2, já que este é constituído por uma fase inorgânica, a hidroxiapatita em escala nanométrica (nHA) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) que é responsável por cerca de 69% da massa do osso [24]. A fase orgânica polimérica colágeno se comporta como um material compatível de alta tenacidade. A fase inorgânica, nHA, está presente na forma de pequenos cristais de dimensões nanométricas (5nm × 20nm x 40nm). A hidroxiapatita é um material rígido, muito frágil, tem baixa resistência ao impacto e fratura com facilidade. As propriedades do osso surgem da combinação de alta dureza, proveniente da nHA, e tenacidade à fratura elevada proveniente do colágeno. Esta superposição de dois materiais diferentes, com propriedades completamente diferentes resulta na formação de



um sistema nanocompósito no qual as propriedades físicas resultantes ultrapassam as dos componentes individuais. Dessa forma, o tecido ósseo representa um sistema bio-nanocompósito que evoluiu durante milhões de anos e se aperfeiçoou com propriedades otimizadas.

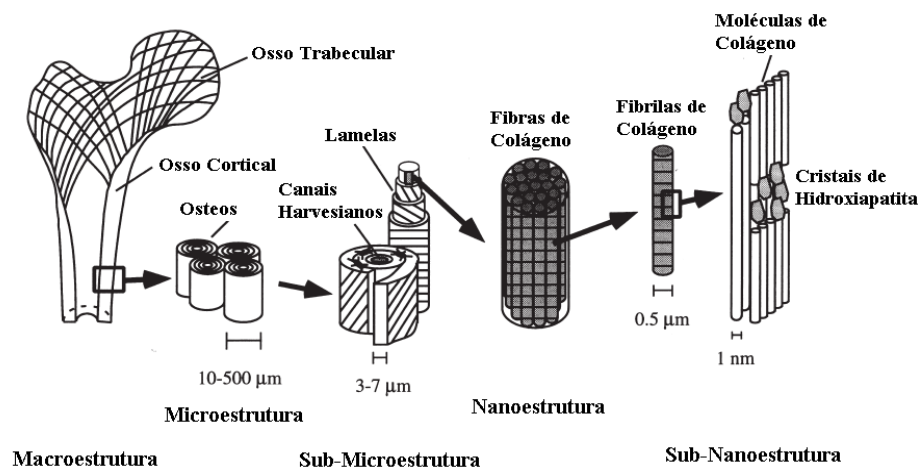


Figura 2.2 Estrutura hierárquica organizacional do tecido ósseo [25].

No nível macroestrutural, o tecido ósseo é distinguido em osso cortical (ou compacto) e osso trabecular. Para ossos longos como o fêmur, por exemplo, a seção transversal se exhibe como uma camada externa cortical densa, com um interior trabecular poroso. Ossos planos como a calvária (parte superior do crânio) possuem uma estrutura do tipo “sanduíche”, com camadas corticais densas nas superfícies externas e uma estrutura trabecular interna. O que diferencia esses dois tipos de tecido ósseo é o grau de porosidade, ou densidade [25].

Em geral, o tecido ósseo possui alta resistência à compressão, cerca de 170MPa; mas possui baixa resistência à tração, entre 104 e 121MPa; e resistência muito baixa ao cisalhamento, cerca de 52MPa [26]. A Tabela 2.1 fornece valores de propriedades mecânicas de alguns materiais e do tecido ósseo, para comparação.

Tabela 2.1 Módulo elástico (E) e limite de resistência à tração (LRT) de alguns materiais e dos tecidos ósseos [3,27,28].

Material	E (GPa)	LRT (MPa)
PEEK	3,2	93
Hidroxiapatita (HA)	80 - 110	50
HDPE	1	30
Compósito PEEK/HA (5 a 40%vol.)	2,8 - 16	45,5 -69
Compósito HDPE/HA (10-40% de reforço)	0,98-4,29	17,9-20,7
Osso Cortical	7 a 30	50 -150
Osso trabecular	0,05 - 0,5	10 a 20
Osso natural	3,0 - 30	104-121

### 2.3. Poli(éter-éter-cetona), PEEK

O PEEK é um termoplástico de engenharia semicristalino de alto desempenho pertencente à classe das poli(aril-éter-cetonas), PAEKs, que se caracterizam pela presença de anéis benzênicos 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 2.3a. Sua temperatura de transição vítrea  $T_g$  é de aproximadamente 143°C e a temperatura de fusão cristalina  $T_f$  aproximadamente 334°C. Isso implica em um material de altíssimo desempenho a temperaturas elevadas, mas também com temperaturas de processamento na faixa de 355-380°C. Apesar das elevadas temperaturas de processamento, o PEEK pode ser facilmente moldado pelas técnicas convencionais de processamento como extrusão e moldagem por injeção, sendo que neste último, o PEEK chega a atingir valores de cristalinidade máxima entre 30% e 35%. Após extrudado, o material também permite ser usinado no formato escolhido.

Devido a suas excelentes propriedades termomecânicas, a partir dos anos 80 o PEEK e seus compósitos foram bastante explorados como materiais para aplicação industrial e aeroespacial. No entanto, ao final dos anos 90, o PEEK emergiu como o candidato líder dos termoplásticos de alto desempenho para substituir os implantes metálicos, principalmente na área ortopédica como implantes de suporte de carga, já que o material mostrou-se resistente à degradação “in vivo”, e aos danos causados pela exposição a lipídios (gorduras), além de manter as suas elevadas propriedades mecânicas depois de repetidos processos de esterilização [20,29,30].

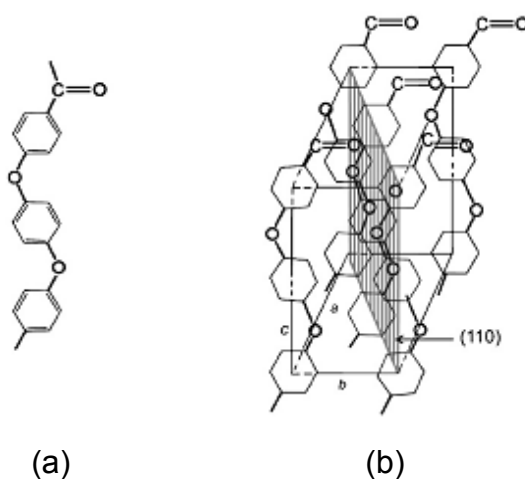


Figura 2.3 (a) Conformação da cadeia do PEEK; (b) Célula unitária cristalina ortorrômbica [31].

A estrutura do PEEK confere a ele excelente resistência química. Os anéis aromáticos são interconectados por grupos éter e cetona, localizados na posição *para* do anel. A estrutura química do PEEK se estabiliza por ressonância, resultando em deslocalização dos elétrons de maior orbital ao longo de toda a macromolécula, tornando-a extremamente não-reativa e inerentemente resistente a degradação química, térmica e por radiação. Além disso, o PEEK não pode ser deteriorado pela exposição a solventes, exceto ao ácido sulfúrico concentrado. Essa característica de inércia química da estrutura do PEEK explica sua biocompatibilidade [29]. Esta elevada resistência química é complementada pela sua elevada resistência mecânica, produto de seu

caráter semicristalino e da alta rigidez molecular de sua unidade de repetição. O PEEK cristaliza-se em uma célula unitária ortorrômbica ilustrada na Figura 2.3b, cujos parâmetros de rede **a**, **b** e **c** variam entre 7,75 e 7,78 Å; 5,89 e 5,92 Å; 9,88 e 10,06 Å, respectivamente.

As experiências clínicas mostram que o uso da poli(éter-éter-cetona) em seres humanos não revelou até o momento nenhuma preocupação quanto às reações carcinogênicas. Além disso, na última década o PEEK teve um grande impacto clínico na área de implantes de coluna, principalmente devido às suas características radiolúcidas, ou seja, os implantes fabricados a partir do PEEK são compatíveis com os diagnósticos de imagem, ao contrário dos implantes metálicos [30].

Além das vantagens apresentadas, o PEEK possui resistência ao desgaste superior a outros materiais poliméricos biocompatíveis como, por exemplo, o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), já que os detritos gerados pelo desgaste deste material podem induzir osteólise, ou seja, a destruição do tecido ósseo. Wang et al. [32] demonstraram que compósitos de PEEK reforçados com fibra de carbono mostraram-se uma boa alternativa para substituição dos implantes de joelho e quadril, que desde 1962 eram fabricados a partir do UHMWPE.

Devido às características de inércia química do PEEK, nos últimos anos vem sendo feitas tentativas de torná-lo bioativo, ou seja, torná-lo um material que depois de implantado dentro do corpo humano, além de não causar nenhuma reação adversa, interaja com o tecido à sua volta, melhorando a aceitação do implante, facilitando sua fixação e acelerando o tempo de recuperação. A transformação do PEEK em um material bioativo é conseguida adicionando-se partículas de biocerâmicas como a hidroxiapatita e o trifosfato de cálcio em meio à matriz polimérica. No entanto, até o momento, grande parte dos estudos [3,4,17,18] tem utilizado partículas de hidroxiapatita na escala micrométrica (com diâmetro médio de partículas entre 25 e 70µm) e em grandes teores (até 40% em volume), na tentativa de se mimetizar a estrutura do tecido ósseo. Apesar da altíssima bioatividade destes compósitos, teores

tão altos de HA resultaram em dificuldades de processamento e queda acentuada nas propriedades mecânicas dos materiais.

#### 2.4. Biocerâmicas

Biocerâmicas são usadas para reparar, reconstruir e substituir partes do corpo humano, pois se integram bem com o tecido ósseo vivo, estimulando seu crescimento. Entre as biocerâmicas, um fosfato cerâmico denominado hidroxiapatita, por ser o principal constituinte da fase inorgânica dos ossos e dentes, tem sido muito estudado. A hidroxiapatita sintética é biocompatível, não é carcinogênica e nem alergênica. Dessa forma, suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses [33], já que a HA desencadeia uma reação química direta na interface implante-osso, formando uma ligação muito forte com o tecido ao seu redor [34].

Nas aplicações tecnológicas, a HA é usada no preenchimento de cavidades, na forma de grãos densos ou porosos, bem como no revestimento de implantes metálicos, estes geralmente feitos de titânio. Neste último caso, procura-se melhorar as características dos implantes, combinando-se a resistência mecânica do metal à biocompatibilidade e à atividade biológica do material cerâmico.

A hidroxiapatita é formada por átomos dos elementos químicos cálcio, fósforo, oxigênio e hidrogênio, arranjados conforme mostra sua fórmula:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Esses átomos organizam-se espacialmente em uma conformação hexagonal, como pode ser visualizado na Figura 2.4. Os parâmetros de rede são  $a = b = 0,9423 \text{ nm}$  e  $c = 0,6875 \text{ nm}$  [35].

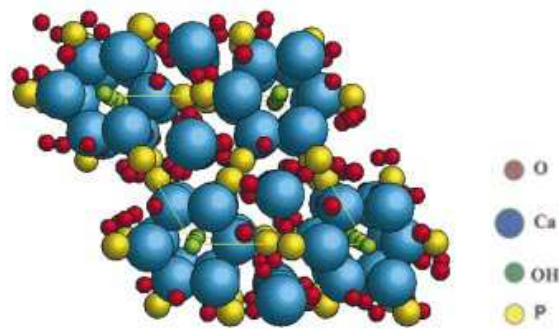


Figura 2.4 Rede cristalina da hidroxiapatita [36].

As propriedades químicas da HA podem ser modificadas através do método de sua preparação. Para implantes ósseos ou dentários, duráveis por muitos anos, utiliza-se um material pouco solúvel, constituído por hidroxiapatita pura. Quando se deseja que o implante seja reabsorvido pelo corpo, cedendo lugar ao tecido ósseo novo, usa-se uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de hidroxiapatita com outros fosfatos [35].

Outra característica da HA é sua capacidade de adsorção, isto é, de fixar em sua superfície moléculas de outra substância. Essa propriedade faz com que ela possa ser usada em implantes, como suporte para antibióticos e drogas anticancerígenas, além de poder ser empregada também em tratamentos prolongados de infecções e doenças ósseas, liberando a medicação aos poucos na região afetada.

Recentemente, a utilização do processo sol-gel para a síntese de HA tornou-se objeto importante de pesquisa. Este processo é um método químico via úmida, o qual dispensa a utilização de alto vácuo e temperaturas elevadas, sendo considerada uma das técnicas mais flexíveis e promissoras. Por este método, é possível a obtenção de um pó de elevada pureza devido à possibilidade de um controle cuidadoso dos parâmetros do processo, favorecido por uma mistura em nível molecular dos íons cálcio e fósforo que é capaz de melhorar a homogeneidade química e física, resultando geralmente em uma microestrutura de granulação fina que contém uma mistura de cristais de tamanho sub-mícron a nano, sendo muito importante para melhorar a reação de contato e a estabilidade da interface implante/tecido [37].

No processo sol-gel parte-se originalmente de uma solução química (sol) que atua como precursora de uma rede integrada (gel) de partículas discretas. Os precursores típicos do processo sol-gel são alcóxidos e cloretos metálicos, os quais sofrem diversos tipos de reações de hidrólise e policondensação. A hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação dos precursores aos produtos finais, ou seja, os óxidos. Uma das formas de sintetizar a nanohidroxiapatita é a partir dos reagentes químicos hidrogeno fosfato de di-amônio, nitrato de cálcio e uréia [38]. Neste processo de síntese, é preparada uma solução com o hidrogeno fosfato de di-amônio na qual o nitrato de cálcio é adicionado. A solução fica sob agitação magnética por 3 horas, quando então é adicionada a ureia para remoção dos íons  $\text{NO}_3^-$ . Dessa forma, o estado “sol” da solução complexa é formado regulando-se o pH para 9, na condição de ambiente alcalino. Após dois dias, a sol torna-se um gel branco, o qual é colocado em um forno de micro-ondas para secar por cerca de 10-20 minutos e é repetidamente lavado para remover o nitrato de amônia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). O material residual é sinterizado a  $1100^\circ\text{C}$  por duas horas, produzindo-se assim um pó puro de nanohidroxiapatita. O processo de sinterização é necessário para aumentar as propriedades mecânicas e a estabilidade estrutural devido à densificação e crescimento de grão. A principal vantagem desse método quando comparado com as técnicas convencionais de processamento de cerâmicas é que a densificação é atingida em temperaturas muito inferiores.

As biocerâmicas convencionais, ou seja, em escala micrométrica, já são utilizadas para implantes dentários e ortopédicos devido à sua biocompatibilidade; no entanto, novas formulações de materiais que promovem e sustentam a ósseo- integrações do implante com os tecidos ao seu redor são necessárias para melhorar o desempenho dos mesmos. Por esta razão, cerâmicas nanofásicas representam uma classe única de materiais que prometem ligação reforçada dos implantes dentários ou ortopédicos com o tecido justaposto, aumentando assim a eficácia do implante [6].

Webster et al. [6] investigaram a função de osteoblastos em partículas cerâmicas de alumina, titânia e hidroxiapatita em escala micrométrica e

nanométrica (abaixo de 100nm) e obtiveram a primeira evidência do aumento da adesão, diferenciação e proliferação dos osteoblastos (ósseointegração) em cerâmicas nanométricas quando comparadas com as cerâmicas convencionais (micrométricas).

O uso da HA pura em implantes de suporte de carga é, no entanto, muito restrito devido às inadequadas propriedades mecânicas deste material (fragilidade e baixa tenacidade à fratura) [18]. Foram feitas tentativas para formar corpos de HA com alta resistência [39,40]. No entanto, as suas fracas propriedades mecânicas limitaram suas aplicações. Por isso, com a produção comercial recente de HA em escala nanométrica, espera-se que a adição de pequenas quantidades desta carga em matrizes poliméricas resulte em bio-nanocompósitos com níveis adequados de biocompatibilidade, que suportem as cargas fisiológicas com boas propriedades mecânicas [41] e que sejam fabricáveis pelos métodos convencionais de processamento de polímeros.

As partículas de hidroxiapatita podem existir em diferentes morfologias (acicular, esférica, bastonetes, etc.), dependendo do processo de síntese utilizado. Quando produzidas em dimensões nanométricas, um dos principais problemas é a aglomeração das partículas. Sendo assim, o desafio durante o processamento de um nanocompósito contendo como nanocarga a nHA é conseguir distribuir esses aglomerados e, com a deformação e o cisalhamento, conseguir quebrar os aglomerados e dispersar as nanopartículas em meio à matriz polimérica.

## **2.5. Estrutura dos Nanocompósitos Poliméricos**

Dependendo da natureza dos componentes utilizados e do método de preparação, no caso de nanocargas esféricas, 2 tipos de estruturas de compósitos podem ser obtidas (Figura 2.5):

(1) Fases separadas (microcompósito): Não ocorre a desaglomeração das nanopartículas pelo polímero;



(2) Nanocompósito com boa dispersão: As nanopartículas estão bem distribuídas e completamente dispersas na matriz polimérica. A importância de obter este último tipo de estrutura se baseia no aumento da área interfacial entre os componentes e da conseqüente maior possibilidade de transferência de tensões da matriz para as nanopartículas [42].

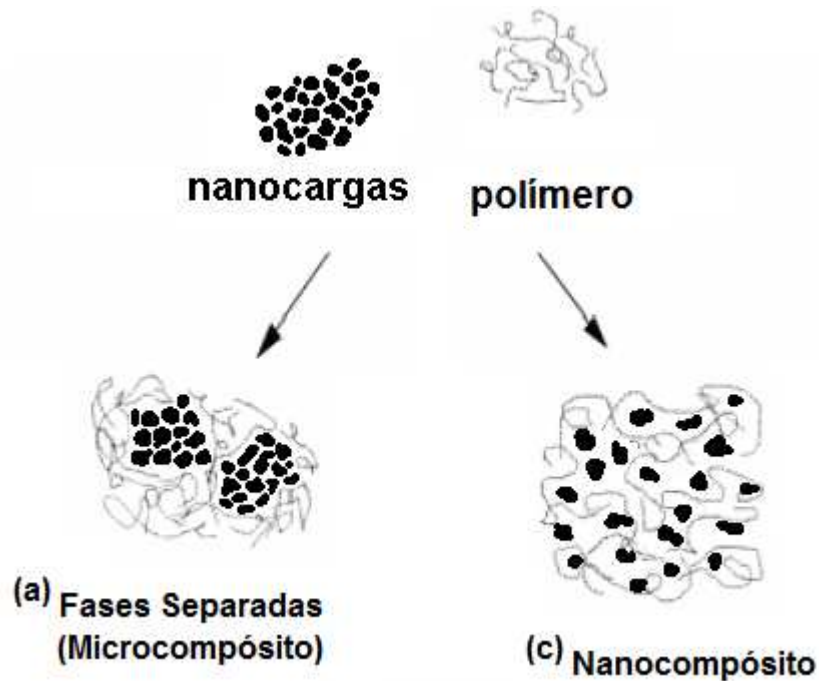


Figura 2.5 Esquema dos dois tipos de estruturas possíveis de serem obtidas [43].

## 2.6. Obtenção de Nanocompósitos: Método de Mistura no Estado Fundido

Os nanocompósitos poliméricos podem ser preparados via mistura do polímero em solução, ou seja, partículas da nanocarga são previamente dispersas no solvente, o polímero é adicionado e o solvente é posteriormente evaporado; via mistura durante a polimerização, onde a nanocarga é imersa em uma solução de monômeros e o mesmo é polimerizado entre as nanopartículas; ou via mistura no estado fundido.

O método de mistura no estado fundido é o método de preparação mais atrativo, pois se comparado aos outros dois possui vantagens como: baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas comumente empregadas no processamento de polímeros, além de ser um método que causa um menor impacto ao meio ambiente devido à ausência de solventes e que garante a não toxicidade, no caso da produção de bio-nanocompósitos, já que a presença de solventes residuais ou qualquer substância tóxica pode arruinar a biocompatibilidade do material. A produção de nanocompósitos a partir desse método geralmente é feita durante a extrusão com a utilização de rosca dupla, pois estas apresentam uma melhor eficiência de mistura, transferência de calor e controle de temperatura quando comparadas às demais extrusoras [44].

Existem vários estágios envolvidos na operação de mistura dispersiva de pós em um meio viscoso, dentre os quais, destacam-se quatro [45]:

- Incorporação do pó ao meio viscoso;
- Molhamento do pó;
- Quebra dos aglomerados; e
- Estabilização da dispersão resultante.

A incorporação é o primeiro estágio da mistura. Ao fim desta etapa, todo o ar introduzido no composto aprisionado entre os aglomerados é substituído pelo meio polimérico. O polímero molha o reforço e pode penetrar nos espaços vazios dos aglomerados, levando à quebra dos mesmos em fragmentos menores. Esta etapa é chamada de dispersão e é reconhecida como a mais difícil e determinante de qualquer operação de mistura. Uma vez que os aglomerados de reforço são quebrados, a separação dos fragmentos próximos e a distribuição dos mesmos pela matriz polimérica são atingidas com o cisalhamento. Este processo de mistura é ilustrado na Figura 2.6.

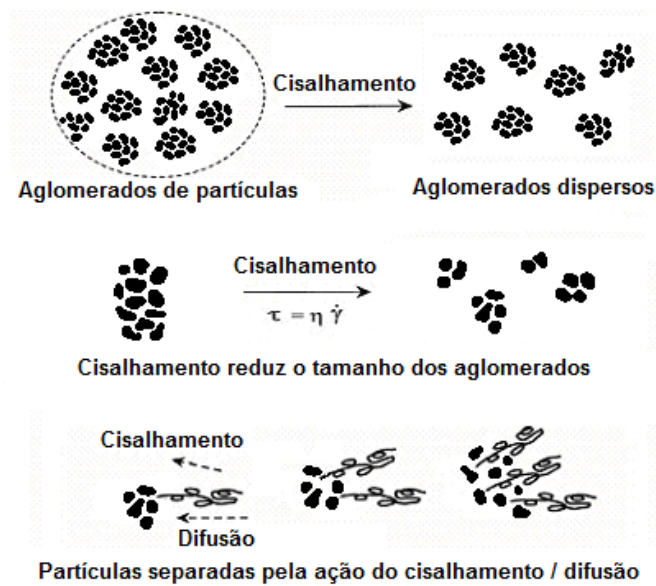


Figura 2.6 Esquema do efeito do fluxo cisalhante sobre a dispersão de nanocargas pelo método de mistura no estado fundido [46].

Geralmente, para a preparação destes materiais é necessário uma alta taxa de cisalhamento para iniciar o processo de quebra dos aglomerados das nanocargas e a formação de aglomerados menores. Entretanto, um tempo de residência mais longo na presença de baixo ou médio cisalhamento é requerido para permitir que as cadeias poliméricas se difundam entre as nanopartículas, finalizando o processo de dispersão/esfoliação. Como a intensidade do cisalhamento e o tempo de residência no processo de extrusão podem ser alterados ao longo da rosca, este perfil de rosca deve ser cuidadosamente projetado. Além disso, a capacidade do polímero de transferir tensões para a nanocarga e assim promover a quebra dos aglomerados depende muito da viscosidade deste material, já que o nível das tensões que a matriz polimérica transfere para os aglomerados, na tentativa de quebrá-los, é diretamente proporcional à sua viscosidade ( $\tau = \eta \dot{\gamma}$ ), considerando uma dada taxa de cisalhamento constante aplicada sobre a mistura. Se a viscosidade do polímero fundido for baixa, o nível das tensões transferidas aos aglomerados também será baixo, e o inverso ocorrerá caso a viscosidade da matriz polimérica seja elevada. Na Figura 2.7, três rotas são apresentadas, em função da viscosidade

do polímero, com o objetivo de alcançar estruturas bem dispersas e distribuídas através de toda a matriz polimérica.

- Rota 1: Matriz polimérica com baixa viscosidade. Alcança-se facilmente uma boa distribuição volumétrica da nanocarga através da matriz; entretanto, a dispersão é prejudicada, pois a matriz não transfere tensão suficiente para promover a quebra dos aglomerados. Esta dispersão poderia ser alcançada apenas com tempo de residência muito grande, o que por sua vez, poderia degradar o polímero;

- Rota 2: Caso inverso à rota 1. O polímero tem viscosidade muito alta. Promove a quebra dos aglomerados, porém não consegue distribuí-los homogeneamente pelo mesmo. Com o emprego de alto cisalhamento por longos períodos, pode-se alcançar uma boa distribuição. Mas novamente, o problema da degradação polimérica é dominante.

- Rota 3: Este tipo de rota utiliza mudanças graduais de parâmetros de processo, principalmente a temperatura, para alterar a viscosidade da matriz polimérica e solucionar as desvantagens descritas nas duas rotas acima; assim, primeiramente emprega-se baixa temperatura, o que gera uma maior viscosidade do polímero e assim, promove-se a quebra eficiente dos aglomerados. Posteriormente, aumenta-se a temperatura, gerando queda da viscosidade polimérica, facilitando a distribuição das nanopartículas uniformemente pelo polímero. Este tipo de rota é aplicado no processo de extrusão por meio de mudanças graduais da temperatura e da taxa de deformação nos diversos trechos da rosca. Portanto, a partir do conhecimento das propriedades reológicas da matriz polimérica e do processo de extrusão, o perfil de rosca para o preparo de nanocompósitos pode ser projetado para obter estruturas bem distribuídas e dispersas, e mistura adequada entre os componentes.

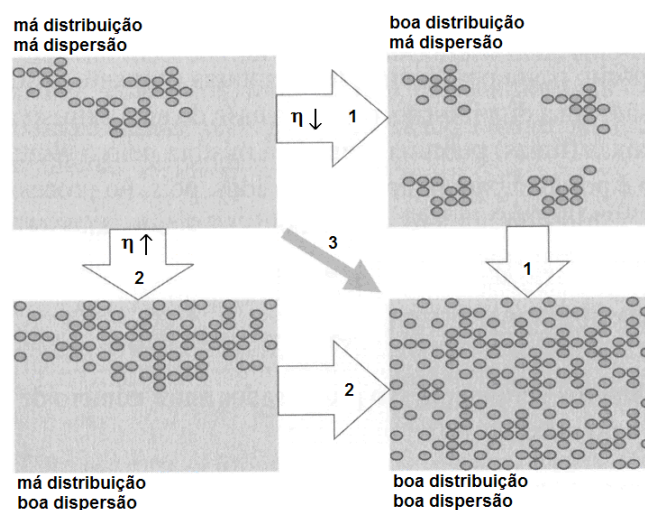


Figura 2.7 Rotas para dispersão de cargas em matrizes poliméricas [47].

Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos que vêm sendo desenvolvidos para preparação de nanocompósitos [48-50]. Marini et al. [48] avaliaram a influência de parâmetros reológicos na obtenção de nanocompósitos de polietileno e montmorilonita tratada com surfactante apolar, compatibilizados com copolímero de etileno-vinil acetato (EVA), obtidos via extrusão de rosca dupla. Foram utilizados dois polietilenos, um de alta densidade (HDPE) e outro de baixa densidade (LDPE) e dois tipos de EVA (com mesmo teor de VA e diferentes índices de fluidez). Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de Raios X de alto ângulo (WAXS) e análises reológicas. Verificou-se que o processo de intercalação e a morfologia desenvolvida eram dependentes da viscosidade e da elasticidade da matriz polimérica. Os melhores níveis de intercalação e de dispersão foram observados em sistemas com baixas razões de viscosidades e elasticidades. Devido à imiscibilidade entre PE e EVA, foram obtidas blendas de PE com partículas dispersas de nanocompósitos de EVA com argila, estando a argila presente somente no interior do EVA.

Bangarusamath et al. [49] prepararam nanocompósitos de PEEK com nanotubos de carbono de parede única numa extrusora de rosca dupla, nas concentrações de 2, 5 e 10% em massa de nanotubos. O diâmetro da rosca era de 30mm, com uma razão L/D = 33. Foi utilizada uma velocidade da rosca de 200rpm com a temperatura máxima do barril igual a 360°C e vazão de

10kg/h. Com estes parâmetros os autores conseguiram atingir boa dispersão dos nanotubos. No entanto não foram fornecidos detalhes a respeito da configuração da rosca utilizada.

## 2.7. Perfis de Rosca e Elementos de Condução e Mistura

Na produção de nanocompósitos via intercalação no estado fundido, as extrusoras de rosca dupla co-rotacionais apresentam vantagens em relação aos demais tipos de extrusoras. Neste tipo de equipamento, a incorporação e homogeneização da nanocarga são mais eficientes, sem que seja excedida a temperatura de degradação dos materiais, devido a uma promoção de cisalhamento e história de aquecimento uniformes, além de uma permissão de controle mais preciso sobre a mistura.

No caso das roscas moduladas, a configuração da rosca pode ser alterada de acordo com a aplicação, mudando a sequência, tipo e quantidade dos elementos ao longo do eixo da rosca. Para compor o perfil da rosca empregam-se elementos específicos para condução e mistura do material.

Os elementos de condução são utilizados com diferentes passos ou ângulos de filete. O passo é a distância entre dois filetes ou hélices e controla o grau de enchimento, com vazão e velocidade constante. O ângulo de filete é definido como a inclinação do filete em relação ao eixo perpendicular ao seu diâmetro. A Figura 2.8 ilustra estes parâmetros geométricos [44,45].

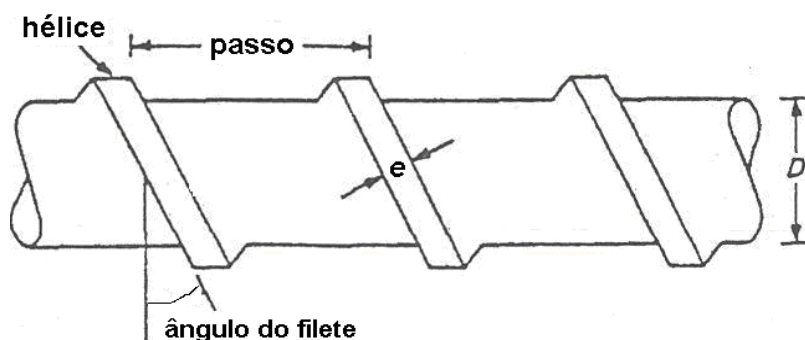
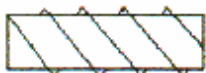
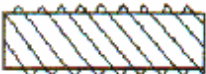



Figura 2.8 Ilustração dos parâmetros de geometria da rosca, onde  $e$  é a espessura do filete e  $D$  é o diâmetro da rosca [44].

Um passo largo é usado para gerar baixo grau de enchimento na região de abertura de alimentação ou de degasagem, porém o tempo de residência é pequeno. Um passo curto é usado para gerar alto grau de enchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, favorecendo o processo de transferência de calor e a capacidade de bombeamento [51,52]. A Tabela 2.2 mostra alguns elementos de condução. O elemento de rosca de passo reverso (ou esquerdo) gera fluxo contrário à direção da matriz. Os elementos de passo direito devem fazer com que o material sendo transportado pela rosca sobreponha a resistência imposta pelo passo reverso, resultando em um aumento de pressão localizado. O grau de enchimento chega ao valor máximo na região imediatamente anterior a este elemento de rosca, criando uma vedação de fundido. O elemento de rosca de passo reverso pode ser utilizado como barreira de separação entre as regiões de degasagem ou para melhorar a mistura quando combinados com elementos de mistura. Este último elemento aumenta o tempo de residência e o cisalhamento.

Tabela 2.2 Características e capacidade de transporte de elementos de condução [52].

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

Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura possuem baixa capacidade de executar tal processo. Portanto, recomenda-se o uso de dispositivos de mistura quando se deseja boa homogeneidade do fundido com condições estáveis de extrusão. Os elementos de mistura distributiva são úteis em todas as operações de extrusão, enquanto os elementos de mistura

dispersiva são necessários somente quando aglomerados de partículas no composto precisam ser quebrados em partículas menores [44,45], como é o caso da nHA.

As seções de mistura distributiva devem ser capazes de submeter o fluido a uma deformação cisalhante significativa, e de dividi-lo repetidamente durante o fluxo, com operações frequentes de reorientação dos elementos de fluido. Estas seções devem evitar o superaquecimento do polímero fundido, o que levaria à sua degradação térmica [51,53].

Já os dispositivos de mistura dispersiva devem possuir uma região de alta pressão, onde todos os elementos do fluido são submetidos a elevadas tensões de cisalhamento, e esta região de alta pressão deve ser projetada de tal forma que a exposição às altas tensões seja uniforme e de curta duração, para conseguir quebrar os aglomerados na matriz polimérica [51,53]. A seção de mistura dispersiva do tipo turbina (Figura 2.9), utilizada em extrusoras de rosca dupla, promove um alto nível de cisalhamento quando o polímero fundido atravessa por entre suas aberturas estreitas conforme ele gira junto com a rosca. Tal elemento poderá auxiliar na quebra dos aglomerados de nHA durante a produção do nanocompósito.



Figura 2.9 Seção de mistura dispersiva do tipo turbina.

A Figura 2.10 mostra os elementos de mistura denominados elementos de malaxagem. Estes elementos são constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e melhor mistura, sendo que quanto maior a defasagem, maior a eficiência na mistura axial. Estes elementos são usados em regiões da rosca em que se



deseja que o material sofra altas tensões de cisalhamento e são classificados de acordo com suas larguras e com a direção de transporte.

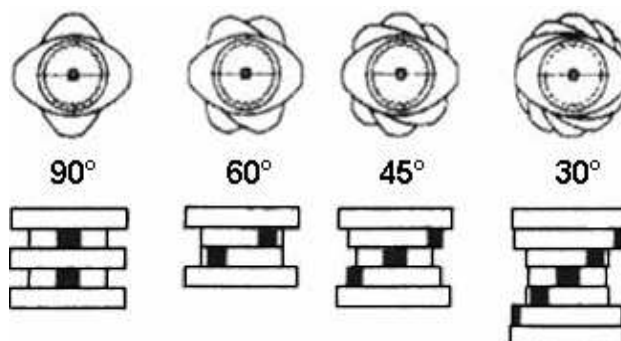


Figura 2.10 Elementos de malaxagem com diferentes ângulos de defasagem [52].

Os discos sucessivos permitem que o material mude para canais adjacentes. A abertura do canal na direção axial é dependente do ângulo entre os discos sucessivos. Quanto maior o ângulo, melhor é o desempenho na mistura axial. Os discos podem ser agrupados com relação à direção de transporte: direita (positiva), neutra e esquerda (reversa). Os de sentido direito permitem a mistura do material através das aberturas formadas pelos ângulos entre os discos. Os neutros não têm capacidade de transporte e dependem dos elementos positivos que forçam o fluxo a sobrepor tais elementos. Por fim, os discos de sentido reverso produzem uma contrapressão que é acompanhada de um aumento no grau de enchimento, no sentido contrário ao fluxo; entretanto, a queda de pressão é menor do que com elementos de condução de passo reverso, devido às aberturas formadas pelos ângulos entre os discos. A Tabela 2.3 traz a classificação dos elementos de malaxagem de acordo com a direção de transporte dos discos. Já a Tabela 2.4 classifica os elementos de malaxagem de acordo com a largura dos discos.

A mistura distributiva é ativada em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional com o uso de elementos de malaxagem estreitos e com pequenos ângulos entre os discos, já que estes promovem uma boa mistura distributiva radial e alta capacidade de transporte. Hélices com interrupções e misturadores dentados também são utilizados para favorecer este tipo de mistura [51,52].

Tabela 2.3 Classificação dos elementos de malaxagem de acordo com a direção de transporte dos discos [52].

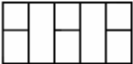




Elementos	Característica	Mistura	Capacidade de transporte
	Neutro (90°)	Alta	Baixa
	Passo direito (30°)	Média	Alta
	Passo esquerdo (30°)	Média (poço fundo)	Componente de contra-pressão

Tabela 2.4 Classificação dos elementos de malaxagem de acordo com a largura dos discos [52].

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

Já a mistura dispersiva utiliza elementos de mistura com discos largos e ângulos grandes, pois aplicam altas tensões e altas taxas de deformação sobre o material, favorecendo a dispersão de uma segunda fase. Além desses, também são empregados elementos de condução de passo reverso, que aumentam o tempo de residência sob deformação, e misturadores dentados, que aumentam a eficiência deste tipo de mistura [51,52].

Portanto, o estudo de um perfil de rosca adequado para o desenvolvimento de misturas distributivas e dispersivas é de extrema importância para que se possa obter nanocompósitos com partículas bem distribuídas e dispersas.

## 2.8. Compatibilização Interfacial PEEK-Hidroxiapatita

Sabe-se que em um material compósito ou nanocompósito, o desempenho mecânico ótimo é alcançado quando as partículas da carga interagem fortemente com a matriz orgânica, de forma que possa haver uma eficiente transferência de tensões da matriz para os elementos de reforço.

Bio-compósitos de HDPE com até 40% em volume de HA são produzidos comercialmente para aplicação como implantes sob o nome comercial de HAPEX™ [27]. Nestes compósitos, a ligação entre as partículas de HA e o HDPE é proveniente de um ancoramento mecânico, sem qualquer ligação química, já que o HDPE é totalmente apolar. O acoplamento mecânico é resultado da retração da matriz de polietileno em torno das partículas de hidroxiapatita durante o resfriamento do compósito após o processamento deste. Exame das superfícies de fratura do HAPEX™ após ensaios de resistência à tração mostrou que as partículas de hidroxiapatita se descolam da matriz polimérica durante a aplicação do esforço de tração. Este mecanismo de falha indica uma ligação relativamente fraca, existente na interface reforço-matriz. Mesmo assim, estes compósitos apresentam boas propriedades mecânicas e são amplamente comercializados. Na tentativa de melhorar a resistência à tração deste compósito, Wang et al. [54,55] tentaram ligar quimicamente HDPE e HA. Os autores produziram três tipos de compósitos de HA/HDPE: no primeiro, misturou-se a HA sem tratamento ao HDPE puro. No segundo, utilizou-se uma HA tratada com silano (3-trimetoxi-silil-propil-metacrilato) misturada com o HDPE puro. No terceiro, utilizou-se a HA silanizada misturada a um HDPE enxertado com ácido acrílico. Os compósitos foram preparados com teores de HA de 20 e 40%vol. em extrusora dupla rosca com rotação de 40rpm e perfil de temperaturas variando entre 110-140°C nas primeiras zonas, até 160-190°C nas zonas finais. Em seguida, os grânulos foram moídos e os corpos de prova segundo a norma ISO 527 foram moldados por compressão à 200°C e em seguida passaram por tratamento térmico de recozimento a 80°C durante 24h. Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina Instron 6025 com velocidade de 0,5mm/min. Após os ensaios, os

autores verificaram que ambos os tratamentos não resultaram em ganhos significativos na resistência à tração dos materiais, permanecendo esta praticamente inalterada. Além disso, os tratamentos resultaram em uma ligeira queda do módulo elástico para os teores de 40%vol. de HA. No entanto, os tratamentos aumentaram a ductilidade dos compósitos, o que não é uma propriedade necessária para os biomateriais aplicados como implantes. Dessa forma, o HAPLEX™ continua sendo comercializado sem a compatibilização interfacial.

Quando se trata de compatibilização interfacial em bio-nanocompósitos poliméricos, existe uma preocupação referente à biocompatibilidade do agente compatibilizante, uma vez que qualquer agente químico novo introduzido para aumentar a força interfacial pode gerar reações inflamatórias e carcinogênicas dos tecidos hospedeiros, anulando a biocompatibilidade do compósito. Além disso, no caso do PEEK, devido às suas elevadíssimas temperaturas de processamento, outra dificuldade é encontrar um agente compatibilizante que seja estável, ou seja, que não sofra reações de degradação durante o processamento do material. Por estes motivos, trabalhos envolvendo tratamentos de cargas particuladas em nanocompósitos de PEEK são escassos. O único trabalho encontrado foi o de Zhao et al. [50], no qual foram preparados nanocompósitos de PEEK com montmorilonita sódica tratada organicamente (o-MMT) com cloreto de octadecil-trimetil amônio. Os nanocompósitos foram produzidos nos teores de 1, 3, 5, 7 e 10% em peso de o-MMT. Foi utilizada a técnica de mistura no estado fundido em uma extrusora dupla rosca HAAKE com o seguinte perfil de temperaturas 320/340/355/355/355/340°C com rotação de 90rpm. Os autores observaram que o espaço interlamelar da o-MMT tratada caiu de 4,14 nm para 1,39 nm quando esta foi misturada com o PEEK. Concluíram, portanto, que o cloreto de octadecil-trimetil amônio se decompôs durante a mistura da o-MMT com o PEEK devido às altas temperaturas de processamento empregadas. Além disso, com o aumento no teor de o-MMT, houve tendência de aglomeração da mesma resultando em um microcompósito ao invés de nanocompósito.

A hidroxiapatita e o PEEK possuem pouca interação química, a qual é limitada à ligações de hidrogênio, que podem se formar entre os grupos hidroxila presentes na hidroxiapatita com os grupos cetona do PEEK. Além disso, a interação entre matriz polimérica e nanopartículas também pode ocorrer devido ao ancoramento mecânico [10]. Dentre as ligações secundárias ou físicas, as ligações de hidrogênio são as mais fortes. Acredita-se que durante o processamento, essas pontes de hidrogênio podem se formar devido à molhabilidade do PEEK sobre as partículas de nHA, já que a viscosidade da matriz polimérica é muito baixa no estado fundido (inferior a 100 Pa.s para altas taxas de cisalhamento).

Converse et al. [56] estudaram o processamento e propriedades em tração de microcompósito de PEEK com “whiskers” de HA. Foram produzidos compósitos com 0-50%vol. de HA pelo método de mistura em suspensão de etanol. Em seguida, a mistura foi seca e moldada por compressão a 350°C no formato de corpos de prova de 2.6x10x125mm. Corpos de prova de tração do tipo V foram usinados das barras segundo a ASTM D638. Os corpos de prova foram testados como moldados e após recozimento a 200°C por 4h. Para o teor de 10%vol. de carga, obteve-se um aumento de aproximadamente 59% no módulo elástico quando comparado com o polímero puro, sem uma perda crítica na tensão máxima suportada pelo compósito durante o ensaio de tração (somente 9% inferior à do PEEK puro). Além disso, verificou-se uma cristalização preferencial do PEEK na interface com a HA. Efeito semelhante foi observado anteriormente em compósitos de PEEK com fibras de carbono [57]. Na Figura 2.11a pode ser observado PEEK aderido aos whiskers de HA, o que sugere uma boa interação entre a carga particulada e a matriz, resultando em melhor resistência interfacial. A adesão do PEEK sobre partículas de HA esféricas também foi observada por Abu Bakar et al. [58], Figura 2.11b, após ensaio de tração em compósitos produzidos pelo método de mistura no estado fundido em reômetro de torque HAAKE.

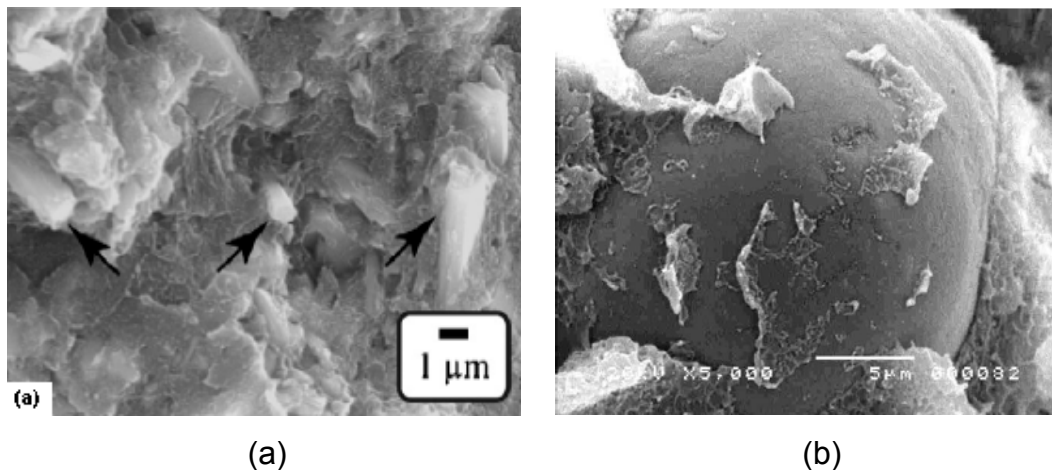


Figura 2.11 Adesão do PEEK sobre (a) whiskers de HA [56]; (b) partículas esféricas de HA [58].

Com base nas discussões acima, espera-se que a matriz de PEEK e a nHA tenham uma interação interfacial moderada. Além disso, muitos testes teriam que ser feitos para averiguar a estabilidade dos compatibilizantes e a garantia da biocompatibilidade dos mesmos, o que levaria um tempo muito longo. Dessa forma, optou-se por não utilizar nenhum tipo de compatibilização interfacial neste trabalho de mestrado.

## 2.9. Caracterização Microestrutural dos Nanocompósitos

Duas técnicas complementares vêm sendo utilizadas [46,59-61] para caracterização dessas estruturas: a difração de raios-x de alto ângulo, WAXS, utilizada apenas em nanocompósitos com partículas lamelares, e a microscopia eletrônica de transmissão, MET. Através do monitoramento da posição, forma e intensidade dos picos obtidos por WAXS têm-se medidas quantitativas que comprovam o espaçamento entre as camadas de argilas e a possibilidade de analisar, também, a cinética de intercalação do polímero. Por MET, pode-se estudar visual e qualitativamente a estrutura desenvolvida, distribuição de fases e defeitos estruturais, avaliando-se o estado de dispersão e distribuição da carga pela matriz polimérica.

Jie et al. [62] estudaram nanocompósitos de nHA/Poliamida (PA) preparados pelo método da co-solução. A nHA foi sintetizada pelos próprios

pesquisadores. As análises de MET da nHA pura (Figura 2.12a) indicaram que os cristais de nHA tinham formato cilíndrico, com diâmetro de 10-30nm e comprimento de 50-90nm, com uma razão de aspecto de aproximadamente 2,5. Os autores afirmam que no nanocompósito (Figura 2.12b), podem ser visualizados diâmetros e comprimentos similares, o que indicou que os cristais de nHA ainda permaneciam na escala nanométrica e dispersos na matriz polimérica.

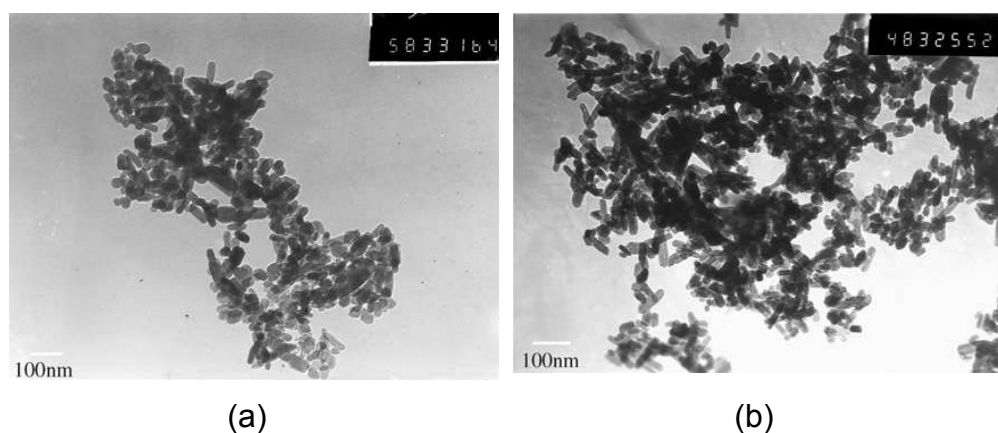


Figura 2.12 (a) MET dos nanocristais de nHA; (b) Nanocompósito de nHA/PA [62].

Dependendo das dimensões da nanocarga, as análises estruturais de nanocompósitos podem ser feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), caso o equipamento tenha uma boa resolução. Uma vantagem em se utilizar o MEV ao invés do MET é que a preparação de amostra no primeiro é muito mais simples e consegue-se analisar uma quantidade muito maior de material, sendo a análise, dessa forma, mais representativa.

No caso da nanohidroxiapatita, os picos de difração de raios-x serão relativos à estrutura cristalina da mesma, não havendo uma relação com a dispersão delas no polímero. Dessa forma, o uso de técnicas de caracterização que forneçam informações sobre o estado de dispersão e de distribuição dessas nanopartículas no polímero torna-se necessário. Uma técnica apropriada seria espalhamento da energia dispersiva de Raios X, EDS (energy dispersive X-rays scattering) no qual os íons de elementos como Ca, P e O

podem ser mapeados através da amostra. Outra técnica apropriada seria a medida das propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos, já que estas são muito sensíveis à sua estrutura nanoescalar [46,63,64]. Quando realizadas junto com medidas de WAXS e de MET podem auxiliar na caracterização do estado de dispersão das nanopartículas e da estrutura obtida no nanocompósito. Ademais, o estudo das propriedades reológicas dos nanocompósitos também permite aperfeiçoar as condições de processamento destes materiais e possui vantagens em relação às técnicas de MET e WAXS, como facilidade de uso, tempo de análise e caracterização de uma maior região do nanocompósito.

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

- *Propriedades em Regime Permanente*: O aumento da fração volumétrica de carga pode levar a um aumento na viscosidade à taxa de cisalhamento zero ( $\eta_0$ ), além da presença de uma tensão de escoamento e de uma maior pseudoplasticidade quando o nanocompósito apresenta uma estrutura com boa dispersão das partículas pela matriz. O aumento em  $\eta_0$  é observado em sistemas dispersos e com estrutura percolada, a qual se forma quando se atinge uma concentração limite de carga (limite de percolação) e ocorre distribuição homogênea da carga pela matriz. A Figura 2.13 ilustra a estrutura desta rede para partículas lamelares. Observa-se que a livre rotação das nanopartículas não é permitida, pois os raios de giração (linhas vermelhas tracejadas) se sobrepõem. Assim, a mobilidade e a relaxação das cadeias poliméricas são dificultadas devido a esta geometria confinada.

- *Propriedades em Regime Oscilatório*: Sabe-se que a resposta viscoelástica de nanocompósitos depende do grau de dispersão dos aglomerados. Curvas do módulo de armazenamento  $G'$  em função da frequência de oscilação  $\omega$  de polímeros fundidos puros apresentam uma declividade próxima de 2 quando  $\omega \rightarrow 0$  (zona terminal); a essas mesmas frequências, a inclinação das curvas do módulo de perda  $G''$  em função de  $\omega$  apresenta declividade próxima a 1. Em nanocompósitos, quanto melhor a



dispersão da argila, menores são essas declividades, já que existe a possibilidade de se formar uma rede percolada; assim, quando ambas as declividades das curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  tendem a zero na zona terminal e  $G'$  é superior a  $G''$  em uma longa faixa de frequência de oscilação, diz-se que o nanocompósito apresenta uma rede percolada e comporta-se como um material pseudo-sólido [63].

- Propriedades em Regime Transiente: Em nanocompósitos observa-se a mesma tendência de aumento no pico de crescimento de tensões antes de atingir regime permanente de cisalhamento (“stress overshoot”) com o aumento da taxa de cisalhamento verificada em polímeros puros; porém, a presença de maiores forças atrativas em um nanocompósito bem distribuído e disperso faz com que as intensidades dos picos sejam maiores [63]. O comportamento de relaxação de tensão depois de cessado o cisalhamento também é influenciado pela interação polímero/nanocarga. Observa-se um maior tempo de relaxação para o sistema com boa interação.

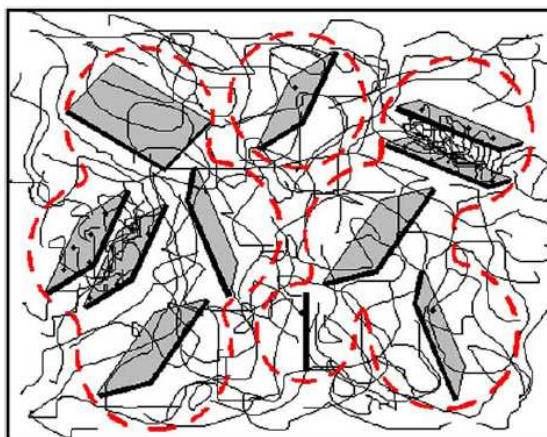


Figura 2.13 Esquema estrutural de uma rede percolada composta de partículas lamelares [65].

É importante ressaltar que as propriedades reológicas, sejam elas em regime permanente, oscilatório ou transiente, sofrem as mudanças detectáveis descritas acima, quando o material exibe um comportamento pseudo-sólido com estrutura de rede percolada. No caso de nanocargas uni ou bidimensionais, como é o caso dos nanotubos de carbono e das

montmorilonitas lamelares, devido à suas elevadas razões de aspecto, o limite de percolação é atingido para baixos teores mássicos de carga, normalmente abaixo de 5% em peso. No entanto, para nanocargas esféricas (tridimensionais), como no caso da hidroxiapatita utilizada neste trabalho, Lorenz e Ziff [66] utilizaram uma simulação de Monte Carlo para calcular o limite de percolação volumétrico teórico ( $\phi_c$ ), ou seja, a porcentagem em volume de cargas esféricas que precisaria ser adicionada a uma matriz polimérica para que fosse formada uma rede percolada. Os autores chegaram a um valor de  $0.289573 \pm 0.000002$  (cerca de 28,95% em volume), o que com a densidade específica da nHA de  $3.14 \text{ g/cm}^3$  fornece um valor de limite de percolação mássico de 0.496, ou seja, aproximadamente 50% em peso de nHA teria que ser adicionada ao PEEK para ser atingido o limite de percolação. Vale ressaltar que o valor calculado é apenas uma estimativa, já que este cálculo não leva em consideração a interferência da matriz polimérica e nem a interface entre reforço e matriz. No entanto, este teor é muito superior ao que se pretende utilizar neste trabalho de mestrado, já que para teores elevados, as nanocargas possuem forte tendência à aglomeração. Além disso, a nHA é um material de custo elevadíssimo, de modo que a produção de um nanocompósito com elevados teores de reforço seria inviável economicamente. Dessa forma, como os teores de nHA utilizados estarão muito abaixo do limite de percolação, dificilmente as análises reológicas fornecerão algum indício do estado de dispersão das nanopartículas.

## **2.10. Propriedades Mecânicas de Curta Duração de Nanocompósitos**

Experimentos com nanocompósitos poliméricos, especialmente com nanoargilas do tipo lamelares, têm demonstrado que reforços em nanoescala introduzem novos efeitos que contribuem para a melhoria significativa nas propriedades dos materiais [67-69]. As melhorias incluem aumento do módulo elástico e das resistências mecânica e termo-mecânica, entre outras. A

principal razão para a melhoria nas propriedades destes nanocompósitos é atribuída à alta razão de aspecto das nanocargas, o que promove uma área de contato bastante elevada entre a matriz polimérica e a nanocarga, quando comparada com as de sistemas convencionais de polímeros reforçados com cargas minerais de partículas em escala micrométrica.

De uma forma geral, o módulo elástico de nanocompósitos poliméricos tende a aumentar com a fração volumétrica do reforço, independentemente da natureza amorfa ou semicristalina da matriz polimérica empregada, e também aumenta conforme se reduz o tamanho ou se aumenta a razão de aspecto das partículas de reforço [67-69]. Em alguns sistemas, existe uma fração volumétrica crítica na qual ocorre o fenômeno de aglomeração das partículas de reforço e o módulo tende a cair [19,29,70].

A análise da resistência dos nanocompósitos poliméricos, determinada nos ensaios de curta duração, indica um comportamento distinto do verificado para o módulo elástico. Como neste caso a propriedade é determinada a níveis de tensão ou deformação maiores no nanocompósito, as interações interfaciais polímero-reforço se tornam importantes para assegurar a efetiva transferência de tensão da matriz para o reforço. Para nanocompósitos com fortes interações interfaciais, a tensão de escoamento tende a aumentar com a fração volumétrica e também com a redução no tamanho ou aumento na razão de aspecto das partículas de reforço, de forma análoga ao do módulo elástico sob mesmas condições de ensaios [67-69]. Entretanto, este comportamento se altera significativamente quando as interações interfaciais polímero-reforço são fracas, com a tensão de escoamento do nanocompósito diminuindo em relação à da matriz não-carregada, independentemente da concentração ou do tamanho das nanopartículas. O comportamento de ruptura segue o mesmo comportamento verificado para a tensão de escoamento aumentando, em geral, com a redução no tamanho das nanopartículas em sistemas poliméricos (tanto de matriz cristalina ou amorfa) com fortes interações interfaciais. Entretanto, não é verificado um comportamento uniforme com respeito à influência da concentração volumétrica, que pode tanto aumentar ou reduzir a tensão de ruptura do nanocompósito.

Abu Bakar et al. [4] concluiu que com a incorporação de micro partículas esféricas de HA na matriz de PEEK, o módulo de Young melhorou consideravelmente. Além disso, a presença de HA bioativa posteriormente aumentaria a fixação do implante melhorando a interação com o tecido hospedeiro. No entanto, a resistência à tração e a deformação na ruptura de compósitos tende a diminuir com a adição de partículas micrométricas de HA. Por outro lado, pesquisas mais recentes [71] revelaram que a adição de partículas em escala nanométrica, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , podem melhorar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PEEK. Até o momento, poucos estudos têm sido relatados em relação aos compostos bioativos de PEEK reforçado por nanopartículas inorgânicas, por exemplo, as nanopartículas de hidroxiapatita, que podem produzir um material bio-nanocompósito com boas propriedades mecânicas e alta bioatividade.

Em um dos raros artigos encontrados que tratam de nanocompósitos de PEEK com HA, Wang et al. [19] produziram nanopartículas cilíndricas de HA com aproximadamente 100nm de comprimento e 20nm de diâmetro. A mistura da n-HA com o PEEK em pó foi feita à temperatura ambiente em um misturador com velocidade de 400rpm durante 60min. Os pós foram secos por 24h a 160°C e em seguida foram injetados. A temperatura de injeção utilizada foi entre 360 e 380°C e a temperatura do molde entre 200 e 220°C. As propriedades em tração foram medidas segundo ASTM D638 e a morfologia obtida foi estudada por MEV. A adição de 5% vol. de HA não afetou significativamente o limite de resistência a tração (LRT) do PEEK, mas aumentou em 45% o módulo elástico deste. Já para teores acima de 10% vol., a queda no LRT foi significativa, chegando a ser 65% inferior ao PEEK puro para o teor de 15% de HA. Além disso, a elongação na ruptura diminuiu constantemente com o aumento no teor de HA e acima de 10% a fratura tornou-se frágil. Para teores acima de 10% ocorreu grande aglomeração das nanopartículas, com aglomerados de dimensões superiores a 10  $\mu\text{m}$ , distribuídos pela matriz polimérica. Para o teor de 5%, também houve a formação de alguns aglomerados, mas em menor quantidade e com dimensões inferiores a 10microns.

Kuo et al. [71] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PEEK reforçado com nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), de formato irregular com razão de aspecto próxima a 1 e com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de formato esférico. As partículas tinham entre 15-30nm e foram adicionadas ao PEEK em teores de 2,5; 5; 7,5; e 10% em peso. O PEEK finamente particulado foi misturado às nanocargas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ) em meio alcoólico por meio de vibração ultrassônica. Em seguida, a solução bem dispersa foi seca a 80°C para remover o excesso de álcool. O nanocompósito obtido foi moldado por compressão a 400°C sob uma carga de 60MPa. Os testes de tração foram conduzidos a temperatura ambiente segundo ASTM E8M-89. Os nanocompósitos com teores de 5-7,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  exibiram os maiores incrementos no módulo elástico (aumento de até 30%) e na resistência a tração (aumento de até 21%). No entanto, a melhora nessas propriedades foi conseguida com perda na alongação na ruptura (queda de 12% para o PEEK puro para valores entre 4-6% de alongação nos nanocompósitos). Para os nanocompósitos com teor de carga de 10%, iniciava-se o problema de aglomeração, reduzindo significativamente a resistência à tração, mas aumentando ainda continuamente o módulo elástico. Baseando-se nos resultados de difração de raios-X e calorimetria exploratória diferencial (DSC), os autores concluíram que não ocorreu nenhuma interação aparente entre as nanopartículas e a matriz de PEEK durante a prensagem a quente. E finalmente, mesmo sem modificação superficial das nanocargas inorgânicas, a distribuição espacial das nanopartículas pareceu ser razoavelmente uniforme como evidenciaram as análises de microscopia eletrônica de transmissão.

### **2.11. Propriedades Mecânicas de Longa Duração: Fadiga**

Materiais usados em dispositivos médicos são submetidos a tensões e carregamentos de alto ciclo. Estas condições extremamente exigentes juntamente com o ambiente agressivo do corpo leva à falhas de implantes metálicos, poliméricos e cerâmicos por fadiga [72]. A fadiga é uma forma de

falha ou degradação das propriedades mecânicas do material que ocorre em estruturas que estão sujeitas a tensões ou deformações dinâmicas e oscilantes como, por exemplo, pontes, aeronaves, componentes de máquinas e implantes. Em muitas aplicações, o componente ou implante é submetido a tensões baixas, mas repetidas, podendo estas tensões ser resultado de esforços de rotação, vibração, flexão, etc. Mesmo estando submetido a tensões abaixo do limite de escoamento, o material pode falhar depois de um grande número de ciclos de aplicação de esforços. Uma das explicações para ocorrência deste tipo de falha é que sob carregamento cíclico, a deformação plástica que se forma na ponta da trinca não tem tempo de relaxar durante os períodos de carregamento. Desta forma, o crescimento da deformação plástica é controlado e o começo da falha prematura é acelerado. Mesmo em baixas frequências, ocorre a redução do tempo de vida do componente.

Um tópico importante de pesquisa intensiva é sobre a resposta do tecido hospedeiro aos detritos de desgaste ou fragmentos da fratura e os subprodutos gerados durante o processo de fadiga. Uma das principais razões para a preocupação com fadiga de biomateriais, decorre das respostas adversas dos tecidos hospedeiros ao desgaste gerado pelo processo de fadiga, o que é um mecanismo de defesa natural do corpo. Os resíduos de desgaste muitas vezes invocam respostas inflamatórias e imunológicas as quais, por sua vez, causam processos de coagulação do sangue, levando leucócitos e macrófagos a se moverem para o local no qual se encontram as partículas geradas pelo desgaste, resultando em problemas interfaciais entre o implante e o tecido hospedeiro [72].

Os estágios da fadiga são:

- 1- Nucleação da trinca;
- 2- Crescimento lento da trinca;
- 3- Crescimento rápido quando a trinca atinge o tamanho crítico.

Plásticos moldados terão os locais de nucleação das trincas criados por defeitos de moldagem (linhas de solda, entradas das cavidades de moldes, etc), por partículas dispersas na matriz polimérica (pigmentos, estabilizantes, etc.) e, por concentradores de tensões causados por descontinuidades

geométricas [73]. No caso de polímeros reforçados, os reforços atuam como pontos concentradores de tensão devido à descontinuidade de propriedades mecânicas, e as trincas geralmente nucleiam na interface entre a matriz polimérica e as partículas de reforço, principalmente se a adesão entre as duas fases é ineficaz.

Como em carregamento estático, existem várias maneiras de se realizar um carregamento dinâmico para avaliação da resistência mecânica em longo prazo. O material pode ser carregado uniaxialmente em tração, compressão, flexão, cisalhamento ou torção. A taxa de carregamento pode ser senoidal, em etapas ou em forma de rampa. A carga pode ser aplicada de maneira periódica ou não, podendo ser uma carga complexa, ou seja, com mais de uma forma de carregamento (em tração, flexão ou torção). Além disso, a complexidade do teste pode ser conseguida por uma combinação de carregamento e efeitos ambientais, como temperatura [74]

Existem vários fatores que fazem a fadiga de polímeros um tópico complexo. A natureza do carregamento implica em variação simultânea de tensão e deformação. O comportamento viscoelástico não-linear dos materiais faz com que a taxa de deformação (ou frequência) seja um fator importante. Existem também variáveis peculiares a este tipo de teste tais como o tipo de solicitação (deformação controlada ou carga controlada) ou nível de tensão média ou deformação média, o formato da onda cíclica, etc. Para adicionar a esta complexidade, o amortecimento inerente, a baixa condutividade térmica e a alta histerese mecânica dos plásticos causam aumento de temperatura durante a fadiga. Isto pode causar a deterioração das propriedades mecânicas do material ou causar falha por amolecimento térmico.

Assim, tem-se dois regimes especiais de fadiga para polímeros:

- *térmica*: para altas tensões e frequências, na qual o material amolece ou degrada;
- *mecânica*: para tensões e frequências mais baixas, na qual ocorre a falha por propagação de trinca.

Aparentemente, efeitos térmicos são predominantes nos estágios finais do teste de fadiga. Em baixas frequências e baixos níveis de tensão, a

temperatura no corpo de prova polimérico aumentará e eventualmente atingirá um equilíbrio térmico quando o calor gerado pela combinação de fricção interna ou calor por histerese mecânica se iguala ao calor removido do corpo de prova por condução. Com aumento na frequência do teste, o aquecimento viscoso é gerado mais rapidamente, levando a um aumento ainda maior na temperatura. Depois de atingido o equilíbrio térmico, o corpo de prova eventualmente falha por fratura frágil convencional, pois neste caso, a temperatura alcançada não atingiu a temperatura de transição térmica crítica para a rigidez do polímero ( $T_g$  para polímeros amorfos e  $T_f$  para polímeros semicristalinos). Porém, se a frequência ou nível de tensão for aumentado acima deste, a temperatura aumentará até o ponto em que o corpo de prova amolece e rompe antes de atingir o equilíbrio térmico. Este modo de fratura é usualmente referido como fadiga térmica. Para desprezar o efeito de fadiga térmica, testes cíclicos com polímeros devem ser realizados a baixas frequências [75].

Em um ciclo de tensões alternantes com onda senoidal, a amplitude de tensão alterna em torno de uma tensão média  $\sigma_m$ , que é definida como sendo a média entre as tensões máxima e mínima no ciclo ( $\sigma_m = \frac{\sigma_{máx} + \sigma_{mín}}{2}$ ). Adicionalmente, o intervalo de tensões  $\sigma_i$  é a diferença entre  $\sigma_{máx}$  e  $\sigma_{mín}$ . A amplitude da tensão  $\sigma_a$  é a metade deste intervalo de tensões ( $\sigma_a = \frac{\sigma_{máx} - \sigma_{mín}}{2}$ ). Já a razão de tensões  $R$  é a razão entre as tensões mínima e máxima ( $R = \frac{\sigma_{mín}}{\sigma_{máx}}$ ). Por convenção, as tensões de tração são positivas e as tensões de compressão são negativas. Neste caso, para o ciclo de tensões alternadas, o valor de  $R$  é -1 e  $\sigma_m$  é igual a 0 [76]. Os parâmetros descritos podem ser visualizados na Figura 2.14.



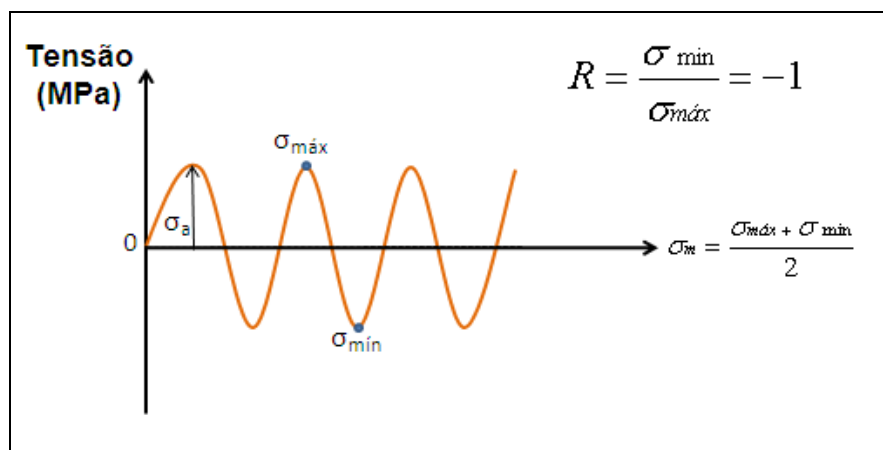


Figura 2.14 Ilustração de uma solicitação senoidal em fadiga com a exemplificação dos parâmetros envolvidos.

Os atuais testes de fadiga utilizados para avaliar os biomateriais podem ser classificados da seguinte forma:

1. Abordagem Tensão-número de ciclos para a falha (Curvas S-N);
2. Abordagem pela Mecânica da Fratura;
3. Abordagem da Fadiga por desgaste utilizando o carregamento

multi-axial em meio fisiológico simulado.

Os dois primeiros métodos são usados principalmente para o processo de triagem de materiais e são úteis para o processo inicial de seleção de materiais para implante que serão submetidas a condições de alta carga cíclica (por exemplo, para aplicações em implantes ortopédicos). O terceiro método é considerado como uma avaliação *in vitro* para determinar o desempenho próximo de fadiga para um ambiente fisiológico e normalmente é um precursor para experimentos com animais. As duas primeiras abordagens são vistas como menos custosas. A terceira abordagem é cara, já que simuladores feitos sob medida têm de ser utilizados. Como os simuladores variam em projeto, as comparações dos resultados pode ser difícil [72].

Neste projeto de mestrado será empregada a abordagem das curvas S-N (onde S=amplitude de tensão e N=número de ciclos até a falha) para avaliação da vida em fadiga dos corpos de prova de PEEK e do nanocompósito com hidroxiapatita.

A Figura 2.15 mostra duas curvas S-N, nas quais o número de ciclos ao qual a amostra foi submetida até a falha mecânica é medido para diferentes tensões máximas ou amplitudes de tensão,  $\sigma_a$ , de um ciclo de carregamento. Quando a tensão aplicada é alta, o corpo de prova sofre fratura após um pequeno número de ciclos. A vida em fadiga é expressa como o número de ciclos que o material suporta antes da falha para uma determinada tensão aplicada. A resistência à fadiga é definida como sendo o nível de tensão no qual a falha irá ocorrer para um dado número de ciclos. Para alguns materiais, Figura 2.15a, abaixo de um determinado valor de tensão máxima aplicada, chamado de limite de resistência à fadiga, há uma estabilização da curva e o material pode ser submetido a um número extremamente grande de ciclos (ou até mesmo a um número infinito de ciclos) sem falhar. Já outros materiais, Figura 2.15b, não apresentam o limite de fadiga, e mesmo para tensões muito baixas, o material sofre a falha para um dado número de ciclos.

Visto o fato de que implantes atualmente devem permanecer executando suas funções por períodos de tempo cada vez mais prolongados (já que a expectativa de vida da população tem aumentado continuamente), há muitos desafios no que diz respeito ao desenvolvimento de implantes poliméricos com propriedades superiores (como resistência à fadiga, fluência, atrito, etc.). No entanto, o mecanismo de falha em fadiga dos nanocompósitos ainda é pouco conhecido devido à escassez de estudos nessa área. Dessa forma, para que se desenvolva um material biocompatível com intuito de que esse seja aplicado como implante, é de fundamental importância que se realizem estudos para determinação da vida em fadiga do material, já que este estará submetido a esforços cíclicos, fisiológicos, durante longos períodos de tempo.

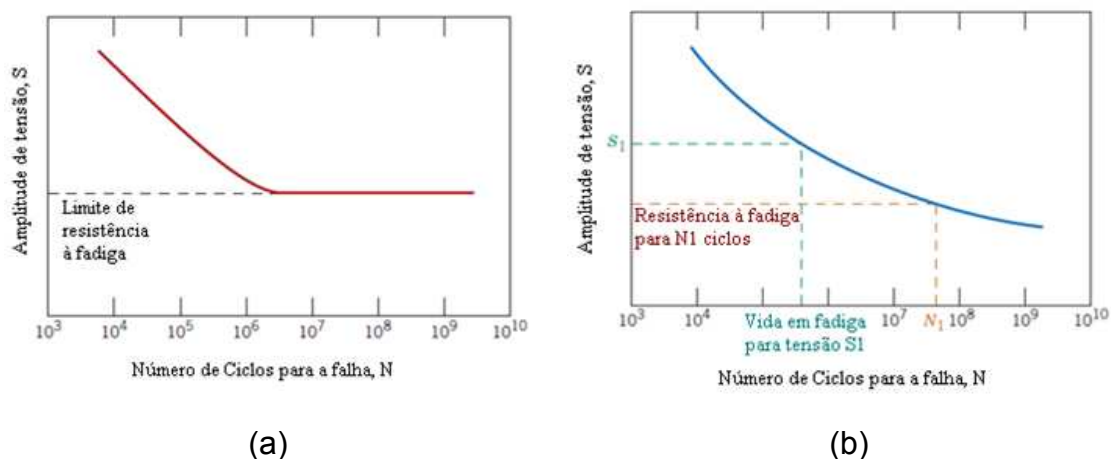


Figura 2.15 Amplitude de tensão ( $S$ ) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga ( $N$ ) para (a) um material que apresenta um limite de resistência à fadiga, e (b) um material que não apresenta um limite de resistência à fadiga [76].

Até o momento desta revisão, ainda não haviam sido encontrados na literatura nenhum estudo a respeito da vida em fadiga de PEEK reforçado com hidroxiapatita em escala nanométrica. No entanto, Abu Bakar et al. [4] estudou as propriedades em fadiga de um microcompósito de PEEK reforçado com partículas esféricas de HA com diâmetro médio de aproximadamente  $25\mu\text{m}$ . A mistura dos materiais foi feita em reômetro de torque Haake, com tempo de mistura entre 10 e 20 min (dependendo do teor de HA que foi de 10, 20, 30 e 40% vol.). Em seguida os compósitos foram injetados no formato de corpos de prova de tração com temperatura do molde variando entre 50 e  $90^{\circ}\text{C}$ . Foram realizados ensaios de tração segundo ASTM D638 para determinar os níveis de tensão do ensaio de fadiga, o qual foi realizado em modo de tensão controlada usando forma de onda senoidal. O teste foi feito a temperatura ambiente em modo tensão-tensão a uma frequência de 5Hz e R de 0,1. As amostras foram testadas em 3 níveis de tensão máxima: 30, 50 e 75% do Limite de Resistência a Tração (LRT). A vida em fadiga dos compósitos mostrou-se dependente do teor de HA e do nível de tensão aplicada no ensaio. O dano devido à fadiga foi principalmente causado pelo descolamento interfacial entre carga e matriz e devido ao surgimento de micro trincas

interfaciais. Além disso, observou-se que quanto maior o teor de carga, menor o nível de tensão suportado pelas amostras. Para teores entre 20-30%vol. de HA, o módulo elástico ficou entre 5 e 7GPa, a resistência à tração entre 49 e 59MPa e a vida em fadiga 24,6 e 32,4MPa em  $10^6$  ciclos. Esses valores aproximam-se do regime do tecido ósseo cortical.

Kane et al. [5] examinaram os efeitos da morfologia e do conteúdo de um reforço de hidroxiapatita (HA) no comportamento de fadiga de um polietileno de alta densidade (HDPE). Foram preparados microcompósitos de HDPE reforçado com 20 e 40% em volume com whiskers ou com partículas esféricas de HA, pelo método da co-precipitação em etanol. As amostras obtidas através de moldagem por compressão foram testadas segundo ASTM D790 para medir a resistência à fadiga em um ensaio de flexão de quatro pontos sob condições fisiológicas simuladas. A carga foi aplicada no formato de uma onda senoidal com tensão máxima de 15 MPa e mínima de 1,5MPa ( $R=0,1$ ), com uma frequência de 2Hz aplicada até a falha do corpo de prova. O HDPE reforçado com os whiskers de HA apresentou uma vida em fadiga de 4 a 5 vezes maior em relação ao material com o reforço de HA de formato esférico tanto para o teor de 20 como de 40% em volume de carga. Esse aumento significativo da vida em fadiga do material ocorreu devido à melhor transferência de tensão ao longo do comprimento dos whiskers e ao aumento da resistência à propagação de trincas.

## **2.12. Análise térmica dinâmico-mecânica**

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, por apresentar sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA, etc.) [77].

Testes dinâmicos em uma longa faixa de temperatura e frequência são especialmente sensíveis à estrutura química e física do polímero. Em muitos casos, este tipo de teste é o mais sensível e indicado para estudos de transição vítrea e de transições secundárias em polímeros, assim como da morfologia de polímeros semi-cristalinos.

A técnica de DMTA testa o material em uma região em que a resposta viscoelástica é linear. Dessa forma, o nível de deformação aplicada deve ser mantido em baixos valores, principalmente quando o ensaio é realizado a baixas temperaturas, onde os materiais são rígidos, com um alto módulo de armazenamento elástico e baixa habilidade de amortecimento mecânico. Se a razão entre tensão e deformação não é mantida constante, o material começará a sofrer deformação plástica, o que indica que uma deformação crítica foi atingida. Após essa deformação crítica, o material sofrerá mudanças em suas propriedades e as equações usadas para avaliar sua resposta não serão mais válidas.

Os resultados de DMTA geralmente são dados em termos do módulo de armazenamento em tração ( $E'$ ), do módulo de perda ou dissipação viscosa em tração ( $E''$ ) e do coeficiente de amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan\delta = E''/E'$ ), que representa uma medida da razão entre a energia dissipada como calor pela máxima energia armazenada no material durante um ciclo de oscilação. O ângulo  $\delta$  representa a defasagem entre a tensão oscilatória aplicada ao material e a resposta (deformação) apresentada pelo mesmo, também oscilatória. Quando o material é totalmente elástico, a resposta está em fase com a solicitação cíclica e  $\delta$  é igual a  $0^\circ$ . Já quando um material plástico (ou viscoso) é solicitado nas mesmas condições, a resposta também será oscilatória, mas defasada em  $90^\circ$  com relação à solicitação. No caso dos materiais poliméricos, por serem viscoelásticos, o valor de  $\delta$  situa-se entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda, de grupos laterais ou parte deles.

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros podem ser alteradas pela história térmica da amostra, principalmente quando se trata de

um material semi-cristalino. Polímeros rapidamente resfriados possuem maior amortecimento que os polímeros que foram lentamente resfriados de temperaturas acima para temperaturas bem abaixo de  $T_g$ . Isso ocorre, pois o resfriamento rápido gera um maior volume livre, proporcionando maior mobilidade molecular. Dessa forma, a temperatura reduz  $T_g$  e a temperatura na qual o amortecimento é máximo.

Por se tratar de uma técnica que relaciona as propriedades mecânicas do material e seus parâmetros estruturais (cristalinidade, orientação molecular, etc.) com variáveis externas (temperatura, tensão, frequência, tempo, etc.), os parâmetros experimentais como frequência, amplitude, taxa de aquecimento, tipo de ensaio (tração, flexão ou cisalhamento) influenciam fortemente nos resultados. A partir dos resultados obtidos nas análises de DMTA, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, cristalinidade, dentre outras aplicações.

Em geral, as propriedades dinâmico-mecânicas de nanocompósitos polímero-cerâmica são mais elevadas do que os sistemas de polímero puro. Quando há uma interação efetiva entre a nanocarga e matriz polimérica, o módulo de armazenamento normalmente aumenta com o teor da carga [78]. Até o momento, estudos baseados no comportamento dinâmico-mecânico e de fadiga de nanocompósitos de PEEK com hidroxiapatita ainda não foram publicados.

Sender et al. [79] estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas de um nanocompósito biomimético de poliamida 6,9 com hidroxiapatita de formato acicular produzido por separação de fase termo-induzida. Foram preparados nanocompósitos nas concentrações de 0, 1, 5 e 10% em peso de nanohidroxiapatita (nHA). As amostras obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de alta resolução, indicando que o método de preparação do nanocompósito utilizado possibilitou a obtenção de nanopartículas bem dispersas na matriz polimérica, com tamanho das nanopartículas de 100-200nm de comprimento e 40-60nm de largura. As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um reômetro ARES

de deformação controlada no modo de torção retangular na faixa de regime elástico. Foram medidos o módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ), o módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) e coeficiente de amortecimento ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura e do teor de nHA. A varredura foi realizada de -150°C até 125°C, a uma taxa de 3°C/min em uma frequência de 1Hz (equivalente a frequência fisiológica, ou seja, a frequência na qual nossos tecidos ósseos são solicitados em condições normais). Os resultados indicaram um aumento em  $G'$  para as amostras contendo 1 e 5% de nHA quando comparadas com a poliamida pura tanto em baixas como em altas temperaturas. Foi alcançado um aumento de 30% em  $G'$  para o teor de 5% ( $G'$  aumentou de 0,96 para 1,25 GPa). Para o teor de 10% de nHA,  $G'$  diminuiu abaixo do valor inicial. Isso ocorreu, pois as concentrações até 5% promoveram um aumento na taxa de cristalização da poliamida, que foi medido por DSC, conseqüentemente, estas amostras apresentavam maior teor de cristalinidade e superior módulo de armazenamento. Já o termograma de  $G''$  indicou que para o nanocompósito com menor teor de carga (1%), o pico da transição  $\alpha$  foi deslocado para maiores temperaturas. Este resultado é coerente com a evolução de  $T_g$ , medida por DSC e confirma a existência de interações (detectadas por FTIR) entre os grupos hidroxila da nHA e os grupos amida da fase amorfa da poliamida. Nos três modos de relaxação mecânica ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) detectados por  $\tan \delta$ , não houveram mudanças significativas na temperatura e nem na intensidade dos picos. Com isso, os autores concluíram que em temperaturas e frequências fisiológicas, o nanocompósito com menor teor de nHA (1% em peso) exibiu um comportamento elástico com módulo de armazenamento da mesma ordem de magnitude do osso cortical, podendo considerá-lo um biomaterial estrutural. Além disso, com seu comportamento viscoelástico caracterizado pelo módulo de perda análogo com o dos tecidos calcificados, também é um material amortecedor biocompatível, em condições dinâmicas.

Chen et al. [15] estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas e bioatividade *in vitro* de nanocompósitos de poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxi valerato), PHBHV, com nanohidroxiapatita, nHA, de tamanho médio

entre 20 e 30nm. Os nanocompósitos foram preparados nos teores de 10, 30 e 50ppr pelo método de mistura em solução utilizando-se o clorofórmio como solvente. Em seguida, foi utilizado o método de casting para obtenção de filmes do nanocompósito. A morfologia obtida foi analisada por MEV e as análises de DMTA foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio com amplitude de 10 $\mu$ m em 4 frequências: 0,1; 1; 10 e 50Hz, com taxa de aquecimento de 5°C/min de -110 até 160°C. Os autores concluíram que o método de preparo dos nanocompósitos promoveu uma boa distribuição e dispersão da nHA em meio à matriz polimérica. Foi observado um aumento do módulo de armazenamento em tração ( $E'$ ) com o teor de HA para todas as frequências estudadas, indicando que a HA tem um forte efeito reforçante nas propriedades elásticas da matriz de PHBHV (acima de  $T_g$ , esse aumento é ainda mais significativo devido à restrição do movimento das cadeias). O módulo de perda em tração ( $E''$ ) também aumentou com o aumento no teor de HA. Devido à redução de mobilidade das cadeias, a adição de HA deslocou o pico de  $\tan \delta$  para a direita (maiores temperaturas) e diminuiu sua intensidade (redução da mobilidade da fase amorfa). Além disso, os autores observaram um atraso no movimento de relaxação dos segmentos poliméricos quando altas frequências foram aplicadas, pois altas frequências induzem um comportamento mais elástico do material. Por fim, foi observada a formação de uma camada de hidroxiapatita sobre os nanocompósitos após a imersão destes em uma solução de SBF (simulated body fluid) durante 30 dias, o que indicou a bioatividade dos nanocompósitos.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

- Como matriz, foi utilizada a 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 [80].
- A carga escolhida foi a nanohidroxiapatita (nHA), fornecida pela Sigma Aldrich. A nHA foi fabricada pelo método sol-gel e possui 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> [81].

#### 3.2. Métodos

Antes da realização de qualquer tipo de processamento e das caracterizações, o PEEK e a nHA, foram levados para secagem em estufa à vácuo por, no mínimo, 4 horas a 150°C.

A Figura 3.1 exibe o fluxograma das etapas que foram desenvolvidas na parte experimental deste projeto, com a descrição de cada uma delas a seguir.

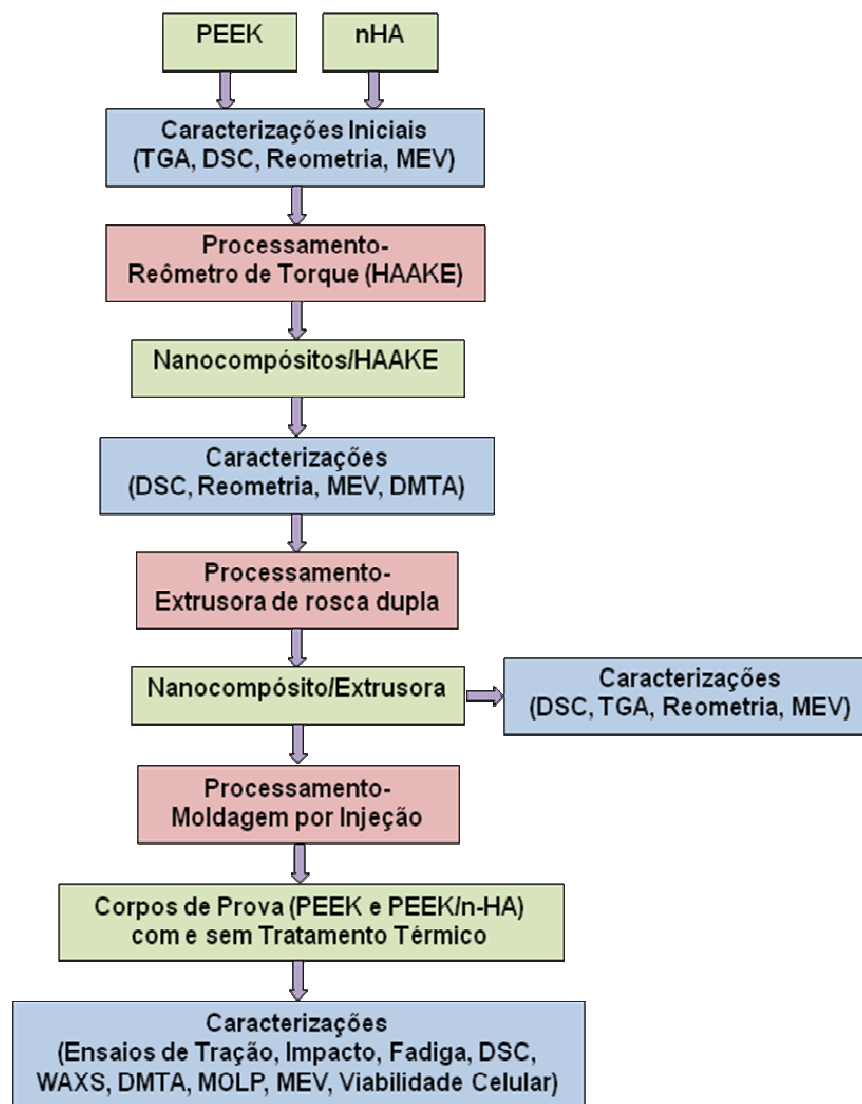


Figura 3.1 Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

### 3.2.1. Caracterizações Iniciais das Matérias-primas

- *Análise termogravimétrica (TGA)*: As estabilidades térmicas dos materiais foram avaliadas por TGA em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de nitrogênio.
- *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*: A temperatura de fusão cristalina ( $T_f$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PEEK foram

determinadas por DSC em um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, em atmosfera de nitrogênio. O seguinte ciclo foi empregado nestas análises: (1) aquecimento de 20°C até 400°C a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 3 minutos para eliminação da história térmica; (2) resfriamento de 400 até 20°C a 10°C/min para determinação da faixa de cristalização; (3) aquecimento de 20 até 400°C a 10°C/min para determinação de  $T_f$ .

- *Caracterização reológica:* Para obtenção da viscosidade ( $\eta$ ) em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de dissipação viscosa ( $G''$ ) em cisalhamento em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ). Os ensaios reológicos foram realizados nos regimes permanente e oscilatório em um reômetro de tensão controlada AR-G2, da TA Instruments, utilizando geometria de placas paralelas, com  $d = 25,0$  mm e distância entre as placas = 1,0 mm, à uma temperatura de 360°C.

- *Caracterização estrutural:* A morfologia da nHA foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento da marca Philips, modelo XL30FEG com voltagem de 15 KV e distância de trabalho de 10mm.

### **3.2.2. Preparo dos Nanocompósitos e Avaliação da Processabilidade em Reômetro de Torque HAAKE**

Para avaliar o efeito da adição da nanocarga em diferentes teores no processamento do PEEK, os nanocompósitos foram preparados em pequenas quantidades em um reômetro de torque Haake, modelo Rheomix 600p, utilizando um par de rotores contra-rotacionais (com razão de rotação de 3:2) e semi-interpenetrantes, com câmara com capacidade de 69,4cm<sup>3</sup>. Devido à geometria deste equipamento as taxas de cisalhamento impostas ao material durante a mistura, a 120 rpm, foram de 158 s<sup>-1</sup> (máxima) e 11 s<sup>-1</sup> (mínima). Foram preparados nanocompósitos com 3, 5 e 10% em peso de nHA em uma temperatura de 360°C, variando-se o tempo de mistura em 5, 8 e 16 minutos como tentativa de aumentar a distribuição e dispersão das nanopartículas, já

que a capacidade de mistura e as taxas de cisalhamento impostas pelo HAAKE são muito inferiores às impostas pela extrusora dupla rosca. A nomenclatura utilizada para diferenciar as amostras é composta pela quantidade em massa de polímero, a quantidade em massa de nanohidroxiapatita e o tempo de mistura empregado durante o processamento. Por exemplo, a amostra 95/5-8min é referente ao nanocompósito de PEEK com 95% deste polímero, 5% de nHA e preparado com 8 minutos de mistura no HAAKE.

### **3.2.2.1. Caracterização dos Nanocompósitos Produzidos no HAAKE**

Os nanocompósitos produzidos no reômetro de torque foram caracterizados por:

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): para avaliar o efeito da nHA no grau de cristalinidade ( $\%X_{c\_DSC}$ ) do PEEK.
- Reometria de placas paralelas: para verificar as mudanças no comportamento reológico do PEEK devido à adição de nHA.

Ambas as caracterizações acima foram realizadas conforme descrito anteriormente no item 3.2.1.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): para verificar o nível de dispersão e de distribuição da nanohidroxiapatita na matriz de PEEK. Para isso, foi utilizado um equipamento da marca Philips, modelo XL30FEG, com voltagem de 25 KV e distância de trabalho de 10mm
- Caracterização dinâmico-mecânica: para avaliar a eficiência do reforço obtido através da adição de nHA na matriz de PEEK. Para isso, os nanocompósitos produzidos no reômetro de torque HAAKE foram injetados em uma mini injetora Ray-Ran. Foi utilizada temperatura de injeção de 375°C, temperatura do molde ( $T_w$ ) de 120°C e pressão de injeção ( $P_{inj}$ ) de 95psi. Os corpos de prova injetados eram do tipo I segundo a norma ASTM D638 e, a partir da região útil desses corpos de prova, foram recortados os corpos de prova para os ensaios dinâmico-mecânicos com as seguintes dimensões:

34mm x 12,80mm x 3mm. Como a temperatura do molde utilizada encontra-se abaixo da  $T_g$  do PEEK e da  $T_w$  recomendada pelo fabricante (entre 175°C e 205°C), foi necessário realizar um tratamento térmico nos corpos de prova para que estes atingissem o grau de cristalinidade adequado. O tratamento foi feito em estufa à 210°C por 5 horas. As análises dinâmico-mecânicas foram feitas em um reômetro de deformação controlada ARES da Rheometric Scientific, em modo de torção a temperatura ambiente. Foram obtidos  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  nos nanocompósitos em função da frequência que variou entre 0,01 e 10Hz. A deformação aplicada foi de 0,2%. Devido à dificuldade de se obter a temperatura de transição vítrea dos materiais por meio de DSC, foi também feita uma varredura de  $G'$  e  $G''$  em função da temperatura, com frequência de oscilação fixa em 1 Hz, entre 35 e 280°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A  $T_g$  dos materiais foi obtida a partir do máximo do pico de amortecimento ( $G''$ ). As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas nos nanocompósitos com e sem o tratamento térmico.

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos nanocompósitos injetados: para correlacionar o grau de cristalinidade das amostras injetadas antes e após sofrerem tratamento térmico com os resultados da análise dinâmico-mecânica. Os ensaios de DSC foram realizados no mesmo equipamento descrito no item 3.2.1, no entanto, neste caso, utilizou-se a entalpia de fusão do primeiro ciclo de aquecimento para calcular o grau de cristalinidade resultante do processo de moldagem por injeção nas amostras.

Após esta etapa de testes preliminares, a composição que apresentou os melhores resultados foi escolhida para ser preparada em maior quantidade na extrusora dupla rosca e ter suas propriedades mecânicas de curta e longa duração estudadas.

### **3.2.3. Obtenção do Nanocompósito por Extrusão de Rosca Dupla**

Ao fim dos testes preliminares, foi escolhido o teor com 10% em massa de nanohidroxiapatita para ser preparado na extrusora por ter apresentado

melhores resultados; fazendo a conversão, o teor de 10% em massa de nHA corresponde a 4,4% em volume. O nanocompósito foi produzido em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional segmentada (Werner-Pfleider, modelo ZSK30), com diâmetro de rosca de 30mm e comprimento de 1070mm. O perfil de roscas empregado foi o mesmo utilizado por Beatrice et al. [64] para produção de nanocompósitos de PA6 com a montmorilonita Cloisite® C30B (nanoargila lamelar), devido à semelhança reológica do PEEK no estado fundido com a PA6, ou seja, baixa viscosidade e um largo platô newtoniano. O perfil de rosca encontra-se ilustrado na Figura 3.2 e, para sua determinação, foram utilizados os conceitos anteriormente apresentados nos fundamentos teóricos.

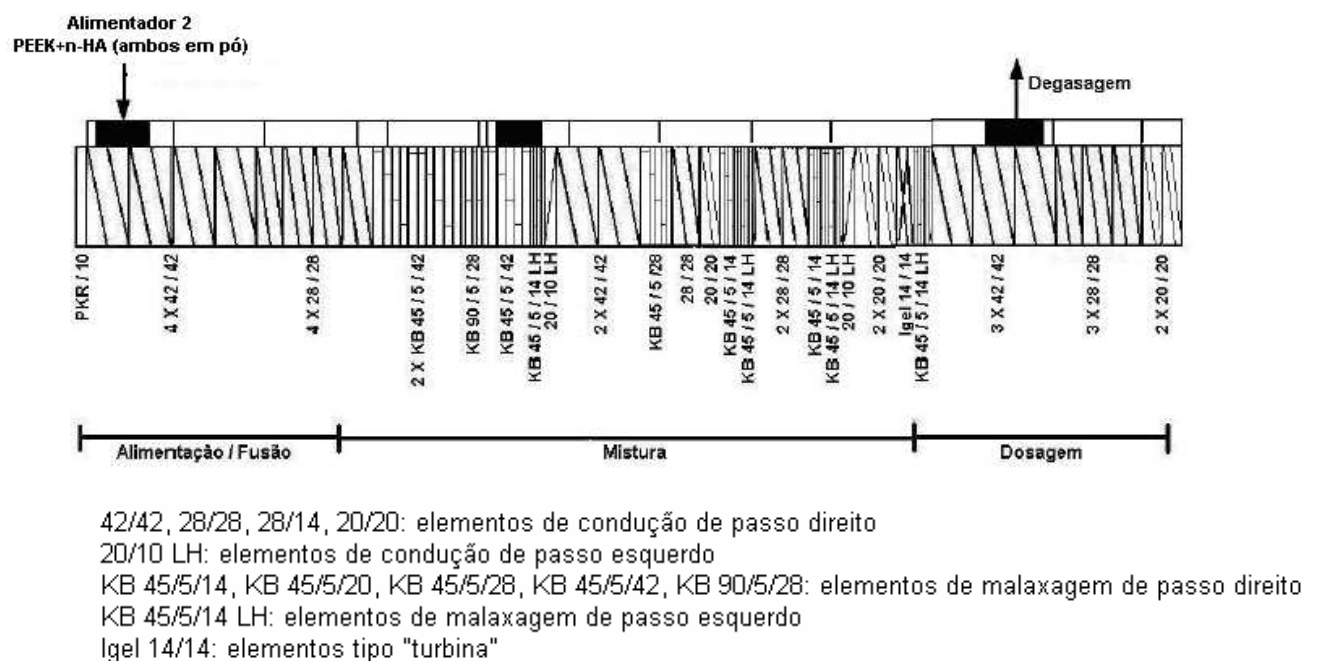


Figura 3.2 Perfil da extrusora de rosca dupla que será utilizado neste projeto [64].

Beatrice et al. [64] também calculou as taxas de cisalhamento para este perfil de rosca e verificou que, para uma rotação de 120 rpm, a taxa mínima ocorre nos elementos de condução e é de aproximadamente  $30 \text{ s}^{-1}$ . Já a taxa máxima, ocorre nos elementos de malaxagem e é de aproximadamente  $1900 \text{ s}^{-1}$ , ou seja, a taxa máxima de cisalhamento na extrusora dupla rosca é

cerca de 12 vezes maior que a taxa máxima aplicada no HAAKE. Dessa forma, espera-se que mesmo com tempos de residência menores na extrusora, consiga-se uma melhor distribuição e dispersão da nHA, devido às elevadas taxas de cisalhamento aplicadas.

O PEEK, inicialmente na forma de grânulos, foi pulverizado com o auxílio de um moinho criogênico (Modelo Mikro-Bantam, da Micron Powder Systems). Logo após, foi misturado com a nanohidroxiapatita na proporção definida e, em seguida, esta mistura foi alimentada na extrusora através do alimentador 2. O processo de extrusão foi realizado a uma vazão de 4Kg/h, com rotação das roscas a 120rpm, o que gerou um tempo de residência do material de aproximadamente 100s.

O sistema de aquecimento deste equipamento é dividido em seis zonas distintas, sendo a zona 1 a região de alimentação da rosca, as zonas 2, 3 e 4 as regiões de mistura e fusão, a zona 5 a região de dosagem, e a zona 6 a região do cabeçote/matriz. O perfil de temperatura utilizado foi de 340/380/365/365/360/360°C. O torque médio durante o processo de mistura foi de 55%. Nestas mesmas condições de operação (4,0kg/h, 120rpm e mesmo perfil de rosca e de temperatura), foi extrudado o PEEK para comparação com as propriedades observadas no nanocompósito e verificar possíveis alterações que possam ter ocorrido em sua estrutura molecular após ter sido submetido a elevadas temperaturas e taxas de cisalhamento. Neste caso, o torque médio foi de 50%.

A vazão escolhida foi determinada em um teste preliminar com o PEEK puro, no qual o material foi processado nas mesmas condições descritas nesse procedimento em duas vazões diferentes, 4kg/h (que gerou um tempo de residência de 100s) e 2kg/h (que gerou um tempo de residência de 180s). Verificou-se que para a vazão de 2kg/h, a permanência do PEEK nas temperaturas de processamento durante 3 minutos submetido às taxas de cisalhamento muito elevadas da extrusora, causou a degradação do material. Já para a vazão de 4kg/h, o PEEK manteve as mesmas características da resina virgem. Por isso foi escolhida a vazão de 4kg/h.

O nanocompósito extrudado, denominado 90/10-Ext, foi caracterizado térmica, reológica e estruturalmente, utilizando as mesmas técnicas e equipamentos descritos anteriormente.

### 3.2.4. Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova

O PEEK e o nanocompósito produzido na extrusora dupla rosca foram injetados em uma injetora Arburg 270V com força de fechamento máxima de 300 kN e rosca com diâmetro de 25,0 mm acoplado a uma unidade de resfriamento e aquecimento de molde da HB THERM, modelo HBW140. A cavidade de injeção era na forma de corpos de prova de tração e impacto conforme ASTM D638 e ASTM D256. Os corpos de prova de tração também foram utilizados para os ensaios de fadiga.

Os parâmetros de processo foram variados, obedecendo aos seguintes limites propostos pelo fabricante para obtenção de moldados livres de defeitos (Tabela 3.1):

Tabela 3.1 Condições de moldagem recomendadas para o PEEK [80].

Parâmetro	Valores
Pressão de Injeção ( $P_{inj}$ )	690-1380 Bar
Pressão de Empacotamento ( $P_{emp}$ )	340-690 Bar
Temperatura do Molde ( $T_w$ )	177-204

- Pressão de Injeção,  $P_{inj}$ : No equipamento utilizado, o controle de injeção se dá pela vazão ( $Q$ ) e não pela  $P_{inj}$ . No entanto, para uma determinada vazão escolhida, o equipamento fornece a indicação da pressão de injeção que foi necessária para injetar cada tipo de material. Dessa forma, os valores de vazão utilizados foram definidos em um intervalo no qual ocorresse injeção completa da peça, obedecendo aos limites de pressão de injeção recomendados;



- Temperatura do molde,  $T_w$ : A unidade de resfriamento e aquecimento do molde utiliza água para tal finalidade, dessa forma, a  $T_w$  máxima capaz de ser atingida é de 96°C, o que está muito abaixo da  $T_g$  do material e da  $T_w$  recomendada pelo fabricante (entre 177°C e 204°C). Dessa forma, todos os corpos de prova foram injetados na temperatura de 96°C. Após o processo de injeção, foi realizado um tratamento térmico em estufa à 210°C por 5 horas, para que os corpos de prova atingissem um maior grau de cristalinidade.

- Pressão de empacotamento,  $P_{emp}$ : Foi utilizado um valor fixo de 580 Bar. Este valor foi definido de forma a evitar a formação de rebarbas e rechupes na peça e obedecendo aos limites recomendados. Optou-se por não variar este parâmetro, já que este influi de forma menos significativa que a vazão na morfologia desenvolvida durante a moldagem por injeção, para uma temperatura de molde muito abaixo da  $T_g$ .

A partir destes limites, as condições experimentais foram determinadas e estão detalhadas na Tabela 3.2. A pressão de injeção obtida para cada uma das vazões utilizadas também consta na Tabela 3.2. Para todas as condições e materiais, o tempo de empacotamento foi mantido em 10s e o tempo de resfriamento utilizado foi de 20s. O perfil de temperaturas utilizado ao longo da rosca foi: 365/370/380/385/390°C.

Tabela 3.2 Condições de injeção para o PEEK e nanocompósito PEEK/nHA.

Condição	Q (cm <sup>3</sup> /s)	P <sub>inj</sub> (Bar)	P <sub>emp</sub> (Bar)	T <sub>w</sub> (°C)
1	10	600	580	96
2	35	860	580	96
3	55	1040	580	96

A nomenclatura empregada para designar os materiais injetados foi a seguinte: PEEK-1 (PEEK injetado na condição 1 e assim, sucessivamente) e NANO-1 (nanocompósito de PEEK/nHA com 10% em peso de nHA injetado na condição 1 e assim, sucessivamente). Os corpos de prova que sofreram tratamento térmico pós-moldagem possuem a sigla TT ao final da

nomenclatura, por exemplo, NANO-3-TT (nanocompósito de PEEK/nHA injetado na condição 3 e tratado termicamente).

### 3.2.5. Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por Injeção

- Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizada para verificar o nível de dispersão e de distribuição da nanohidroxiapatita na matriz de PEEK após a moldagem por injeção. Para isso, foi utilizado um equipamento da marca Philips, modelo XL30FEG, com voltagem de 25 KV e distância de trabalho de 10mm

- Por Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

Foi feita em amostras cortadas ao longo da espessura dos corpos de prova injetados para correlacionar a morfologia obtida durante a moldagem por injeção com as propriedades mecânicas. As amostras foram previamente microtomadas em um micrótomo da MICROM, modelo HM 360. O corte foi realizado a uma velocidade de 6mm/min a temperatura ambiente, de modo que fossem obtidas fatias com 10 $\mu$ m de espessura.

Estas amostras microtomadas foram analisadas 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, utilizando aumentos de 50 a 400X. A partir destas imagens, as morfologias foram divididas, visualmente, em camadas (“pele” e “núcleo”) e utilizando-se o mesmo software citado anteriormente, foram obtidos os valores das espessuras dessas camadas para os materiais em cada uma das condições de injeção empregadas.

- Por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica foi utilizada para a determinação dos índices de cristalinidade ( $\%X_{c\_DSC}$ ) das amostras injetadas para correlacioná-los com os resultados de propriedades mecânicas obtidos. Os ensaios foram realizados

em um DSC da TA Instruments, modelo QS100, sob atmosfera inerte de nitrogênio. As amostras ensaiadas foram retiradas ao longo da espessura do corpo de prova, sendo representativas do grau de cristalinidade médio do corpo de prova. Para todos os ensaios, amostras de aproximadamente 7mg foram aquecidas de 20 até 400°C a 10°C/min. O índice de cristalinidade foi obtido pela equação 3.1:

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

Onde:  $\Delta H_f$  = entalpia de fusão da amostra obtida por DSC;  $\Delta H_{CC}$  = entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento;  $W_f$  = fração mássica de PEEK no nanocompósito e  $\Delta H_f^0$  = entalpia de fusão de equilíbrio para o PEEK, a qual equivale a 130J/g [82].

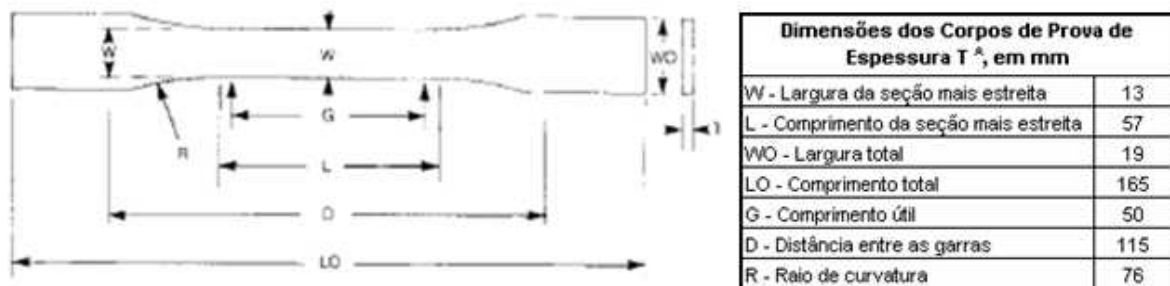
- Por Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS)

Esta técnica foi utilizada para verificar alguma mudança nos picos de difração das amostras. Os experimentos foram realizados utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,542\text{\AA}$ ), operado a 40KV e 40mA. A varredura foi realizada na faixa de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $50^\circ$ , a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$ . As análises foram realizadas na superfície das amostras, na região da “pele”.

### 3.2.6. Avaliação das Propriedades Mecânicas sob Tração

Para estes ensaios utilizou-se uma máquina de ensaios Instron, modelo 5569. As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D-638. Foram ensaiados 8 corpos de prova para cada condição de injeção. Utilizou-se uma célula de carga de 50 kN e a velocidade das garras foi de 5mm/min. O software MERLIN foi utilizado para obtenção das curvas e dos valores das propriedades dos materiais. Para maior precisão, o módulo elástico foi obtido

com uso de extensômetro, no intervalo de 0,05 à 0,5% de deformação. A Figura 3.3 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 3.3 Corpo de prova do tipo I, para o ensaio de tração segundo ASTM D-638.

### 3.2.7. Avaliação da Resistência ao Impacto IZOD sob Entalhe

Os entalhes nos corpos de prova foram previamente feitos em um equipamento da CEAST. Os ensaios de impacto Izod sob entalhe foram também realizados em um equipamento CEAST, com martelo de 1J, segundo a norma ASTM D-256. Foram ensaiados 8 corpos de prova para cada condição de injeção. A Figura 3.4 ilustra as dimensões dos corpos de prova ensaiados.

Dimensões dos Corpos de Prova em mm	
A	$10,16 \pm 0,05$
B	$32 \pm 1$
C	$64 \pm 2$
D	$0,25R \pm 0,05$
E	$12,7 \pm 0,2$
F	$3,17 \pm 0,02$

Figura 3.4 Dimensões do corpo de prova para o ensaio de impacto IZOD sob entalhe segundo a norma ASTM D-256.

### **3.2.8. Avaliação da Vida em Fadiga dos Materiais**

Para estes ensaios, foram utilizados corpos de prova com as mesmas dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração (Figura 3.3). Os testes de fadiga foram realizados em um equipamento MTS Bionix Servohydraulic Test System, em modo de tração-tração, com tensão controlada. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente com formato de onda senoidal, em uma frequência de 10Hz e  $R= 0,1$ , o qual foi escolhido para evitar a flambagem dos corpos de prova durante os ensaio de fadiga, ou seja, foram aplicadas somente tensões de tração nos materiais. Muitos estudos [4, 5,17] utilizam o valor de  $R= 0,1$  por este mesmo motivo.

Os valores de tensão máxima aplicados em cada ciclo foram determinados por meio dos ensaios de tração sendo que os valores selecionados foram equivalentes a 30, 50 e 75% do limite de resistência à tração (LRT) dos materiais para obtenção das curvas S-N. Foi estabelecido um limite para falha de  $10^6$  ciclos, ou seja, se ao atingir um milhão de ciclos o corpo de prova não houvesse falhado, então o ensaio era parado e considerava-se que o material não apresentou falha. Durante os ensaios de fadiga, a temperatura dos corpos de prova foi monitorada com um termômetro infravermelho Minipa, modelo MT-350.

### **3.2.9. Avaliação das Propriedades Termo-Dinâmico Mecânicas**

Os ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA Q800 para obtenção dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ) em flexão, e da  $T_g$  dos materiais a partir do pico de amortecimento ( $E''$ ). Os corpos de prova possuíam geometria retangular, com as seguintes dimensões: 36mm x 12,8 mm x 3,2 mm. Os testes foram realizados em modo de flexão em um ponto (single cantilever), com amplitude de deformação de 20 $\mu$ m (para garantir que a deformação aplicada estivesse dentro do regime viscoelástico linear do material) e frequência de 1Hz (frequência fisiológica). A

varredura de temperatura foi realizada de 30°C a 280°C a uma taxa de 3°C/min.

### **3.2.10. Adesão Celular**

Os testes de adesão celular foram realizados na UFMG nos laboratórios do professor Alfredo de Miranda Góes.

Primeiramente, foi feito o cultivo de células-tronco adultas (ASC – “Adult Stem Cell”) derivadas de tecido adiposo de pessoas entre 18 a 35 anos que se submeteram à cirurgia de lipoaspiração (cirurgia para redução do volume de gordura em áreas localizadas) no núcleo de cirurgia Plástica, coordenado pelo Dr. Luis Alberto Lamana dos Santos, localizado em Belo Horizonte, Minas Gerais. O material que seria descartado foi enviado ao Laboratório de Imunologia Celular e Molecular do Instituto de Ciências Biológicas da UFMG para cultivo celular.

#### **3.2.10.1. Cultivo e isolamento das células ASC**

O produto de lipoaspiração recebido do Núcleo de Cirurgia Plástica foi transferido para tubos de polietileno de 50 mL, em fluxo laminar (unidades projetadas para criar áreas de trabalho estéreis), para lavagem com PBS (tampão fosfato 0,15M pH 7,2) e posterior centrifugação por 10 minutos a 1400rpm a 10° C. Após a centrifugação, forma-se uma solução bifásica, contendo fase inferior com hemácias e fase superior com tecido adiposo. Após ser aspirado, o tecido adiposo foi tratado com a enzima colagenase D (0,15% em PBS) na proporção de 1:1 e incubado por 2h a 37° C. No decorrer deste período, a cada período de 15 minutos os tubos foram vigorosamente agitados, para homogeneizar a mistura. Ao término desse período, os tubos foram centrifugados por 10 minutos a 1400rpm, a 10° C, para separar a fração adipocitária (gordura) e a fração estromal vascular (células). A fração superior contendo a gordura foi então desprezada e a fração estromal vascular foi suspensa em meio D-MEM (meio com aminoácidos e vitaminas) com soro

fetal bovino (SFB – suplemento para meios de cultura celular) a 10%, distribuída em garrafas T-25 que foram mantidas em estufa com 5% de CO<sub>2</sub> a 37° C. Após 2 dias, o conteúdo das garrafas foi transferido para tubos de polietileno e centrifugado nas mesmas condições anteriores. O precipitado formado foi novamente suspenso em D-MEM com SFB a 10% e acondicionado em novas garrafas T-25, enquanto que o sobrenadante foi descartado. Às garrafas primárias foi novamente adicionado D-MEM com 10% de SFB.

As células ASC foram cultivadas em meio de cultura basal em uma placa de 24 poços (NUNC), numa densidade de  $5 \times 10^5$  células/mL/poço. As amostras de PEEK e PEEK/nHA injetadas na condição 2 foram colocadas uma em cada poço, em triplicata, imersas no meio celular. Todo o conjunto foi incubado por 5 dias a 37°C em estufa com 5% CO<sub>2</sub>. Após este período, as amostras foram retiradas dos poços e foi realizada a fixação das células em tampão fosfato 0,1M por 6-12h; em seguida, foi feito tratamento com tetraóxido de ósmio seguido por desidratação em etanol e secagem no ponto crítico de CO<sub>2</sub> (evita danos às células decorrentes da tensão superficial provocada pela evaporação natural do etanol). As superfícies das amostras foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca Philips, modelo XL30FEG.

O ensaio não foi feito no restante das amostras devido à falta de poços disponíveis para realização de demais análises nos laboratórios da UFMG.





## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização Inicial das Matérias-primas

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

A Figura 4.1 exibe as curvas térmicas do PEEK. Observa-se que a temperatura de fusão ( $T_f$ ) é de 345,35°C e a de cristalização ( $T_c$ ) corresponde a 303,13°C. Observa-se ainda que o pico de cristalização do PEEK é bastante estreito e intenso, indicação de homogeneidade dos cristais desenvolvidos. Além disso, a entalpia de fusão medida foi de 40,44J/g, o que fornece um grau de cristalinidade ( $\%X_{c\_DSC}$ ) de 31,11% para o material, nestas condições de ensaio.

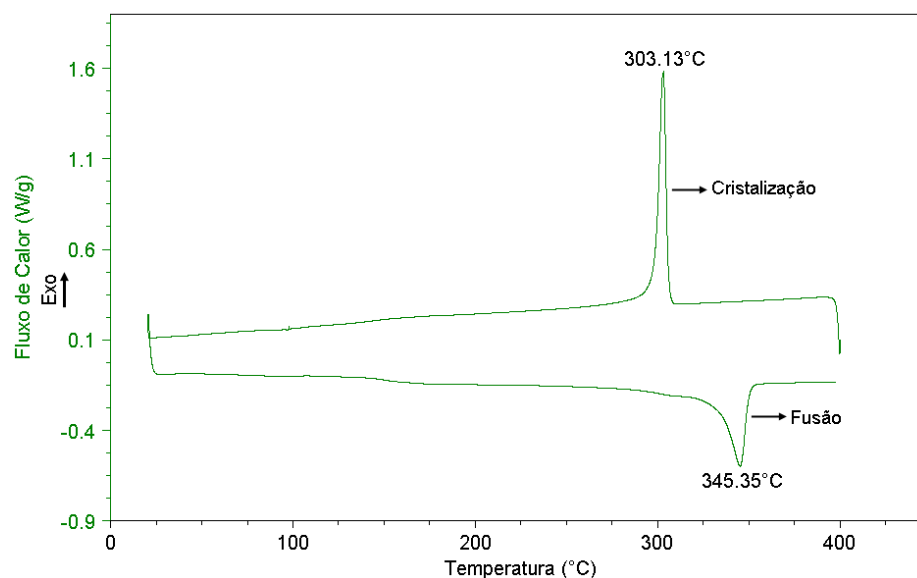


Figura 4.1 Curvas térmicas do PEEK obtidas por DSC.

#### 4.1.2. Estabilidade Térmica por Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do PEEK pode ser verificada na Figura 4.2. Neste gráfico a perda de massa (TG%) e a derivada da curva de perda de massa versus temperatura (DTG %/T) são mostradas; observa-se que o PEEK apresenta apenas um pico de perda de massa, a qual se inicia em 532°C; a máxima perda de massa ocorre a 592 °C. A 800°C, a perda de massa é de quase 49%. Ao final da análise, foi observado um resíduo sólido não-volátil de coloração escura. Este comportamento é indicativo da decomposição térmica do PEEK, como retratado por Hay et al. [83], os quais observaram que o resíduo sólido era rico em carbono e deficiente em oxigênio, quando comparado com o polímero original; além disso, observaram também que a degradação do PEEK ocorre por um processo aleatório de cisão de cadeias tanto nas ligações éter, como nas ligações carbonila. Os radicais produzidos são relativamente estáveis e não depolimerizam. Eles terminam a reação por sequestro de hidrogênio das unidades fenilênicas adjacentes (terminação menos provável, devido à estabilidade dos radicais), ou por combinação com radicais adjacentes, formando ramificações que vão progredindo e, em estágios muito avançados de degradação, acabam resultando em ligações cruzadas. Os possíveis mecanismos de degradação do PEEK são mostrados na Figura 4.3.

Jonas e Legras [84] também estudaram os mecanismos de degradação térmica do PEEK em atmosfera comum e em atmosfera inerte de nitrogênio e observaram que a degradação resulta sempre em aumentos em  $M_w$  e  $M_z$ , com  $M_n$  permanecendo constante. A taxa de degradação é significativamente menor na ausência de oxigênio, sendo que a difusão do mesmo é um dos parâmetros que controla a taxa de degradação. Isso implica que a degradação ao ar é mais intensa na superfície da amostra do que no seu volume.

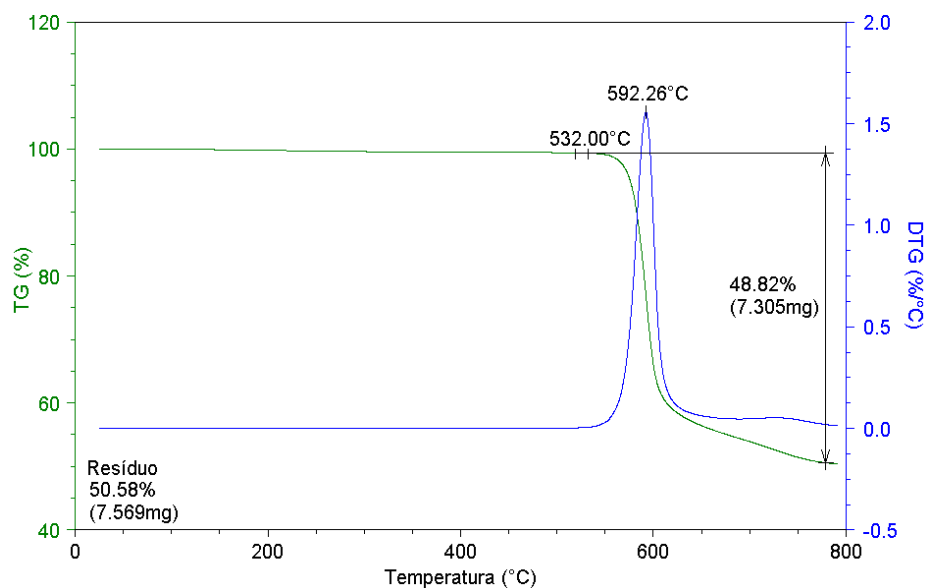


Figura 4.2 Análise termogravimétrica do PEEK.

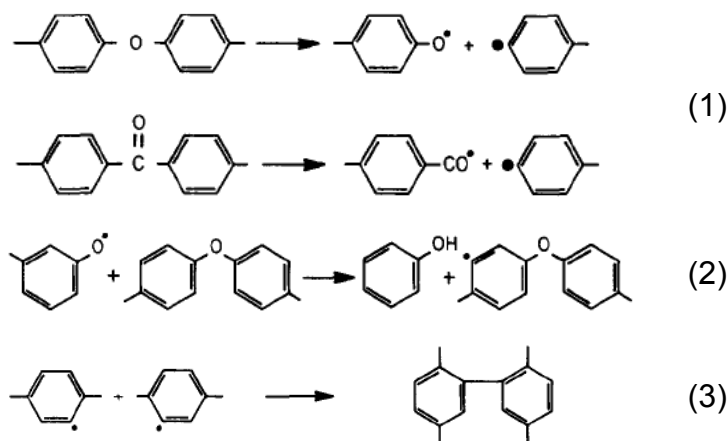


Figura 4.3 Mecanismos de degradação do PEEK: (1) formação de radicais livres devido à quebra da ligação éter ou carbonila; (2) término da reação por transferência de hidrogênio; (3) término da reação por combinação de radicais e formação de ligação cruzada [83].

O mecanismo de ramificação reduz a mobilidade molecular devido a um aumento na viscosidade do material. Tal fato contribui para que ocorra uma queda na taxa de crescimento de cristais e redução na temperatura de cristalização do material. Além disso, as ramificações também criam defeitos estruturais ao longo das cadeias poliméricas, reduzindo a habilidade das mesmas em tomar parte na estrutura cristalina ordenada, reduzindo o grau de

crystalinidade da amostra. Além disso, os autores observaram também que o mecanismo de ramificação em atmosfera de nitrogênio é lento: foi observado um aumento de somente 10% em  $M_z$  após 30min em uma temperatura de 440°C. No entanto, o mecanismo de ramificação ocorre muito rapidamente em ar: foi observado um aumento superior a 10% em  $M_z$  após 15 minutos a 385°C, e de quase 30% após 30min a 400°C. Em temperaturas e tempos mais severos, uma pequena quantidade de insolúveis foi observada nas amostras, comprovando a formação de ligações cruzadas.

O processo de ramificação das cadeias afeta diretamente a morfologia do polímero e o grau de cristalinidade e, indiretamente, as propriedades mecânicas, já que a geração de produtos voláteis pode introduzir microporosidades na amostra. Estas microporosidades irão desempenhar um papel fundamental na nucleação de trincas reduzindo, assim, as propriedades mecânicas do material.

A emissão de voláteis irá ocorrer somente quando a quebra de cadeia acontecer muito próxima ao final da mesma e, somente se o radical livre produzido não empreender um ataque a uma outra macromolécula próxima. Isso explica porque a degradação do PEEK ocorre primeiramente sem nenhuma emissão mensurável de voláteis para temperaturas inferiores a 420°C e tempos inferiores a uma hora em atmosfera de nitrogênio.

Condições de processamento recomendadas para que se evite o quanto possível a formação de ramificações são que se processe o PEEK a 400°C por tempos inferiores a 30min em atmosfera inerte de nitrogênio. Se o processamento for realizado em atmosfera comum, o polímero irá ramificar progressivamente, principalmente se a relação área/volume da amostra for elevada.

A estabilidade térmica da nHA é mostrada na Figura 4.4; como esperado, a nanocarga mostrou-se estável na faixa de temperaturas estudada, já que praticamente não apresentou perda de massa. O material perdeu somente 1,85% em peso devido à água adsorvida.

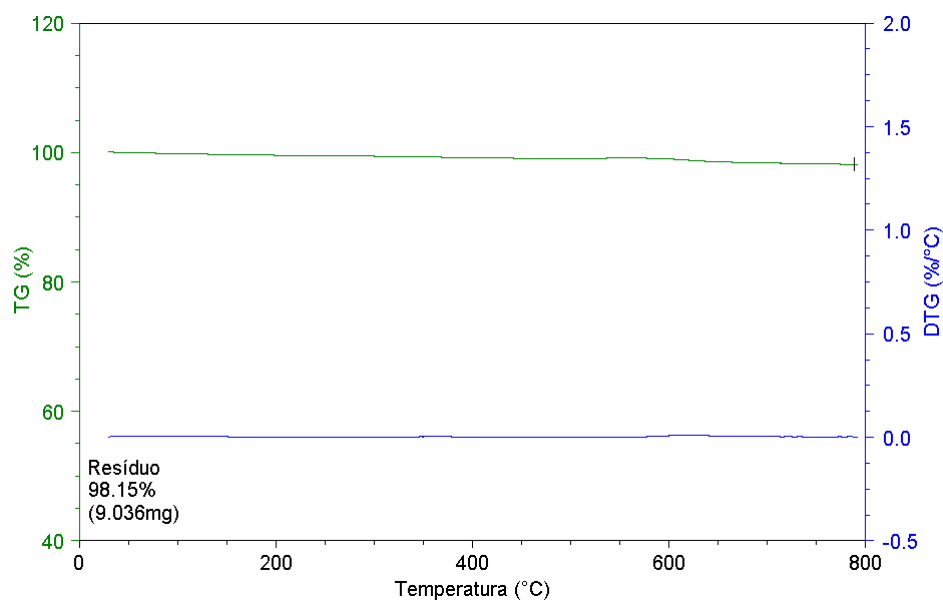


Figura 4.4 Análise termogravimétrica da nanohidroxiapatita.

#### 4.1.3. Caracterização Reológica do PEEK

Os ensaios reológicos nos regimes permanente e dinâmico do PEEK foram realizados a 360°C (temperatura correspondente ao final do pico de fusão do polímero). A Figura 4.5 ilustra os resultados. Conforme esperado, o PEEK apresenta uma viscosidade muito baixa no estado fundido (inferior a 400 Pa.s), comportando-se como fluido Newtoniano, na faixa de taxas e frequências testadas, o que o torna um material de fácil processamento, apesar da sua elevada temperatura de fusão. Observa-se que o PEEK puro possui um largo platô Newtoniano, que se estende até aproximadamente  $10 \text{ s}^{-1}$ . Em taxas de cisalhamento maiores, o material exibe um comportamento pseudoplástico. No regime oscilatório observa-se que, na zona terminal,  $G'' > G'$  e a inclinação de  $G'(\omega)$  é zero e a de  $G''(\omega)$  é 0,7; este comportamento difere do de um fluido viscoelástico padrão, como já descrito na parte de fundamentação teórica.

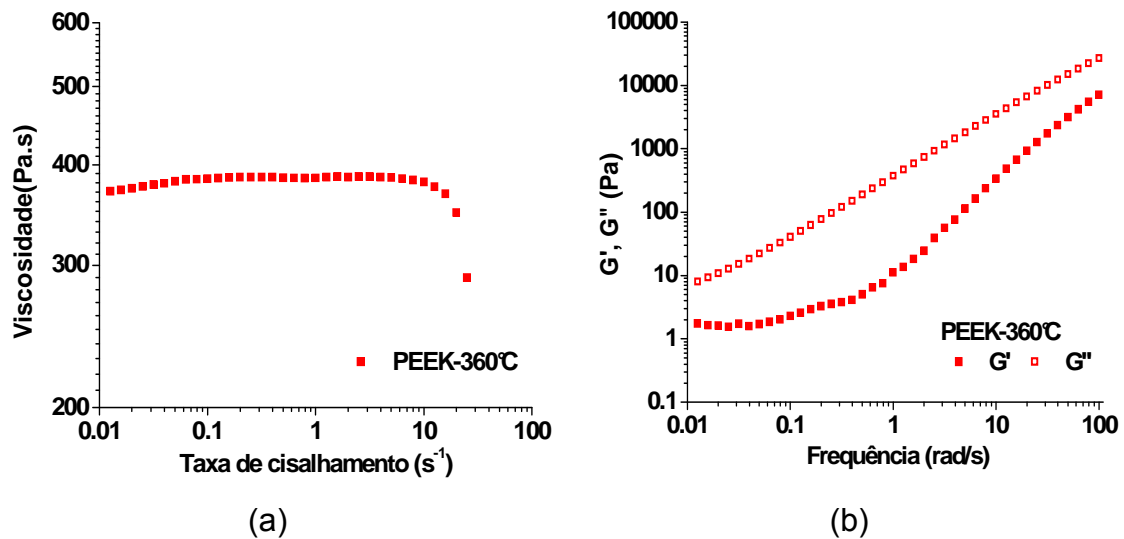


Figura 4.5 Curvas de (a) viscosidade em função da taxa de cisalhamento, e (b) módulos  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação, para o PEEK a 360°C.

#### 4.1.4. Caracterização Microestrutural da nHA

A morfologia da nHA pode ser observada na Figura 4.6. Observa-se que as nanopartículas são de formato esférico e que a grande maioria encontra-se na forma de pequenos aglomerados. Estes aglomerados deverão ser destruídos através da aplicação de elevadas taxas de cisalhamento durante a mistura da nanocarga com a matriz polimérica, para que haja a maior área de contato possível entre ambas as fases. É importante ressaltar que a maior parte das partículas possuía diâmetro inferior a 200nm (como especificado pelo fabricante), mas nanopartículas com diâmetro de até 370nm também foram observadas (Figura 4.6b).

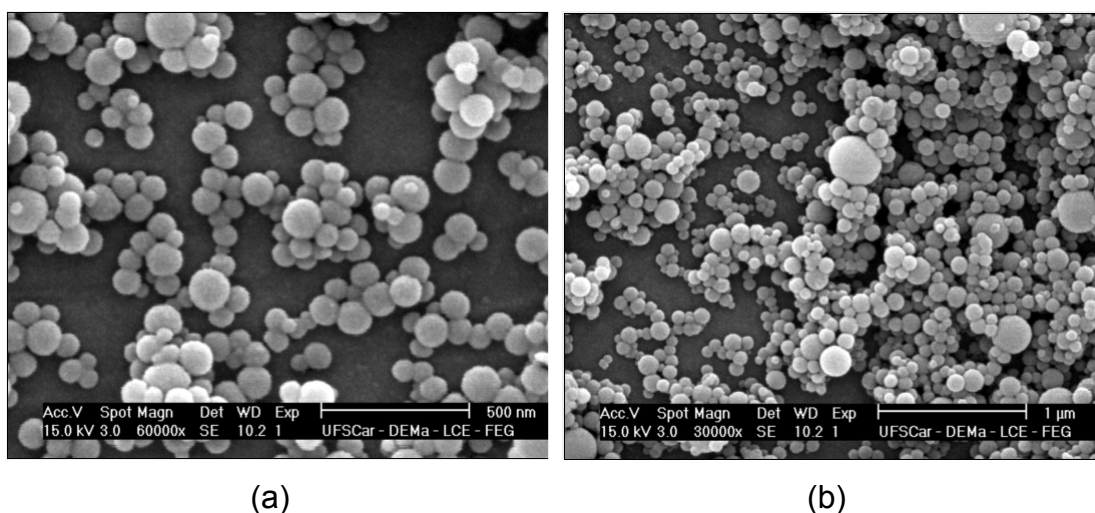


Figura 4.6 Micrografias da nHA obtidas por MEV para um aumento de (a) 60000 vezes; (b) 30000 vezes.

#### 4.2. Preparo dos Nanocompósitos em Reômetro de Torque Haake

Os perfis de torque obtidos durante o preparo dos nanocompósitos no reômetro de torque HAAKE estão presentes na Figura 4.7. Nota-se que para todos os nanocompósitos o comportamento foi o mesmo, com um pico inicial, referente à fusão do PEEK e incorporação da nHA, seguido pela estabilização do torque após um tempo determinado (aproximadamente 1,5 minutos), não havendo indícios de reações químicas e de degradação. No entanto, devido à baixíssima viscosidade do PEEK no estado fundido, o torque de equilíbrio manteve-se muito baixo; dessa forma, a ocorrência de reações de degradação durante os tempos de mistura utilizados podem não ter sido detectadas, já que o torque medido no equilíbrio estava no limite de detecção do equipamento.

Os valores de torque ao fim da mistura das amostras estão exibidos na Tabela 4.1. Verifica-se que os valores pouco variaram ao longo dos tempos de mistura empregados.

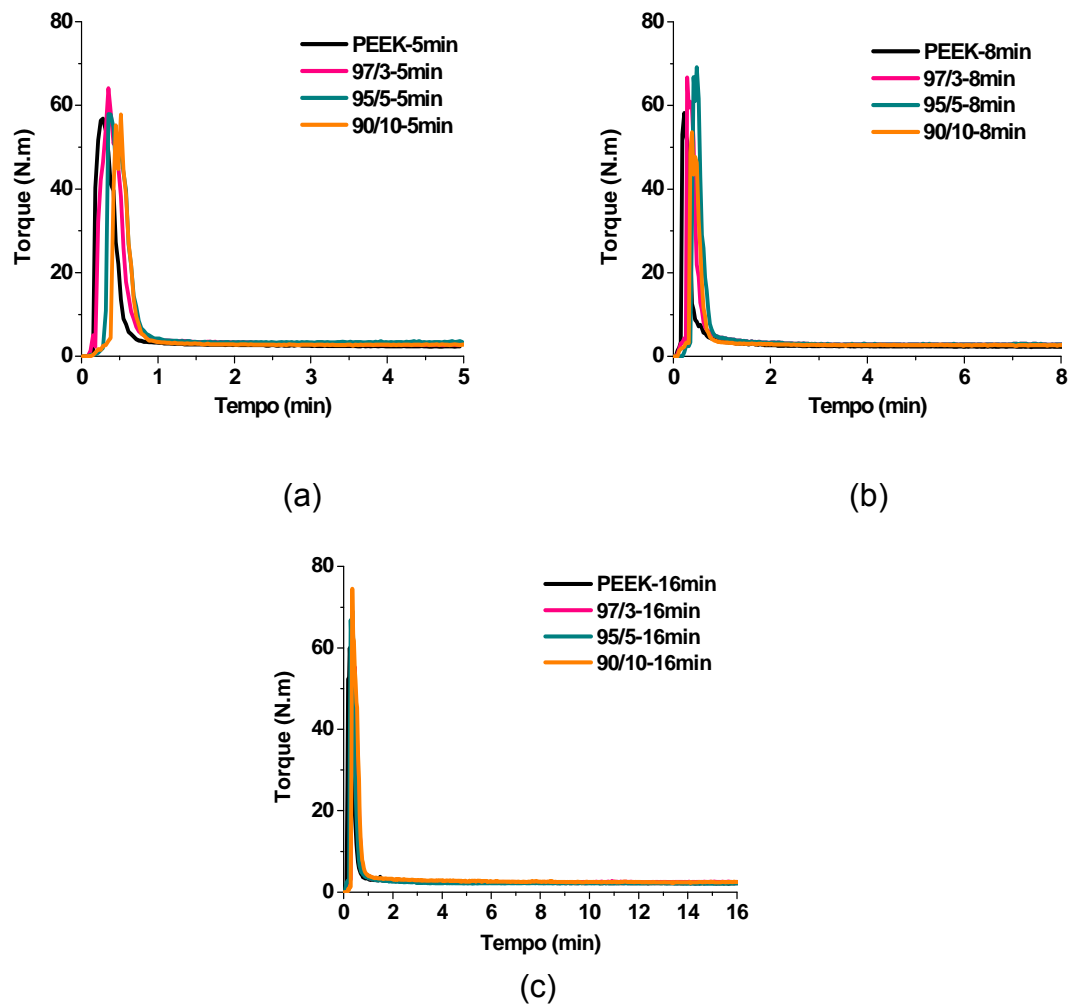


Figura 4.7 Curvas de torque em função do tempo durante o preparo dos nanocompósitos para (a) 5 minutos; (b) 8 minutos e (c) 16 minutos de mistura.

Tabela 4.1 Valores de torque para os nanocompósitos nos diferentes tempos de mistura estudados.

Amostra	t = 5min	t = 8min	t = 16min
	Torque (N.m)	Torque (N.m)	Torque (N.m)
PEEK	2,4	2,3	2,2
97/3	2,4	2,4	2,5
95/5	2,5	2,3	2,4
90/10	2,8	2,6	2,5



#### 4.2.1. Caracterização Reológica dos Nanocompósitos Produzidos

A Figura 4.8 apresenta os resultados de viscosidade ( $\eta$ ) em função da taxa de cisalhamento para as amostras de PEEK e dos nanocompósitos a 360°C, para os diferentes tempos de mistura utilizados. Observa-se que devido à adição de nHA estar muito abaixo do limite de percolação teórico, não foram observadas mudanças no comportamento do platô Newtoniano; caso ocorresse percolação, este comportamento Newtoniano mudaria para o de um plástico de Bingham, apresentando uma tensão crítica para escoamento nos nanocompósitos. Para 5 minutos de mistura, os nanocompósitos com 5 e 10% em carga apresentaram um comportamento diferenciado, com o surgimento de dois platôs Newtonianos; tal fato pode ser atribuído à falta de homogeneização destes dois nanocompósitos, já que 5 minutos de mistura talvez não tenham sido suficientes para promover uma boa homogeneização da nHA em meio à matriz de PEEK, devido às baixas taxas de cisalhamento aplicadas pelo HAAKE. Para os tempos de mistura superiores, este tipo de comportamento não foi observado. Além disso, para o PEEK puro e para os nanocompósitos com 3 e 5% em massa de nHA, o aumento do tempo de mistura levou a um aumento da viscosidade desses materiais indicando que, possivelmente, o processo de degradação por ramificação iniciou-se, para o tempo de mistura de 16 minutos. Dessa forma, 5 minutos de mistura não foram suficientes para uma boa homogeneização e distribuição da nanocarga, enquanto para 16 minutos, já houve indícios de início de degradação da matriz polimérica. Portanto, os melhores resultados obtidos são os referentes ao tempo de 8 minutos de mistura. Neste caso, para o nanocompósito com 10% em massa de nHA, observou-se um aumento na viscosidade de 54%.

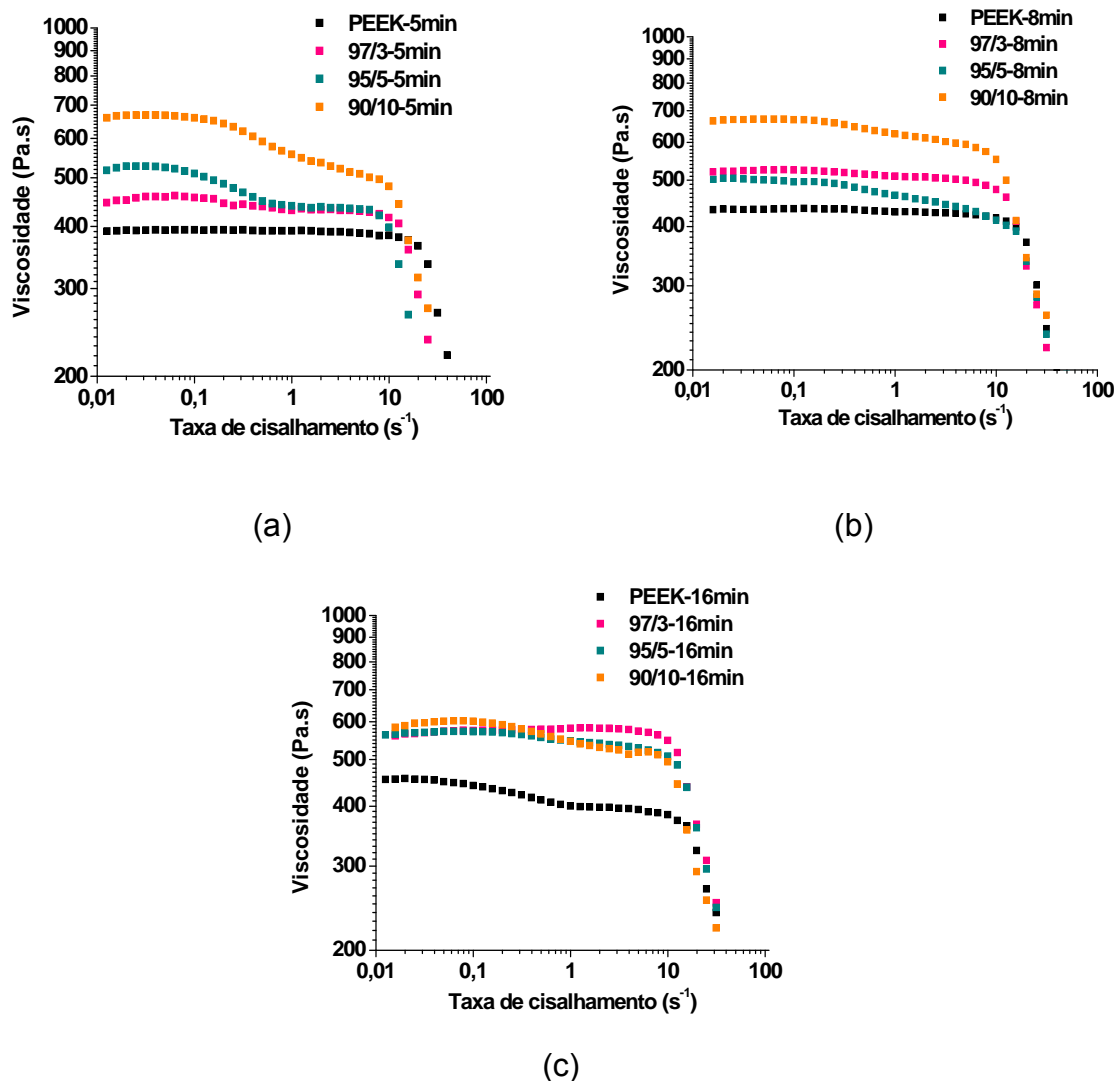


Figura 4.8 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PEEK e seus nanocompósitos para (a) 5 minutos; (b) 8 minutos e (c) 16 minutos de mistura.

A Figura 4.9 apresenta os resultados do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e do módulo de perda ( $G''$ ) em função da frequência de oscilação ( $\omega$ ) para as amostras de PEEK e dos nanocompósitos a  $360^{\circ}C$ , para os diferentes tempos de mistura utilizados.

No regime dinâmico, se houvesse percolação reológica como explicado anteriormente,  $G'(\omega)$  seria superior a  $G''(\omega)$  em toda a faixa de frequências analisadas, e as declividades de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  na zona terminal, isto é, quando a frequência de oscilação tende a zero, mudariam de 2 e 1 (polímero fundido),

respectivamente, para zero. Porém, observa-se na Figura 4.9 que, para toda a faixa de frequências analisada,  $G''$  foi sempre superior a  $G'$ . Além disso, para 16 minutos de mistura, todas as amostras apresentaram um aumento de  $G'$  em toda a faixa de frequências analisada, indicando que para este tempo de mistura, a matriz polimérica iniciou o processo de ramificação, como verificado anteriormente pelos ensaios de viscosidade em função da taxa de cisalhamento. As inclinações de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  na zona terminal para os materiais processados no HAAKE encontram-se na Tabela 4.2.

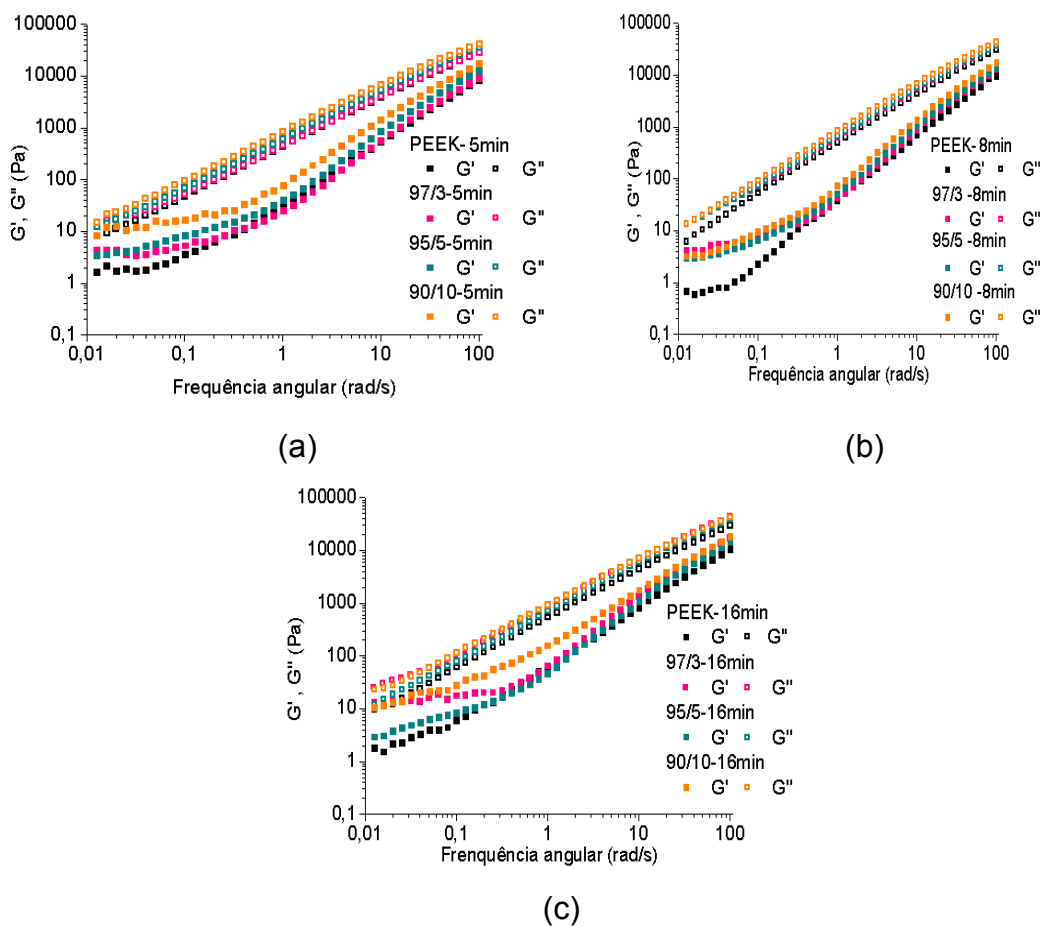


Figura 4.9  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação para o PEEK e seus nanocompósitos para (a) 5 minutos; (b) 8 minutos e (c) 16 minutos de mistura.

Para o PEEK puro, a inclinação de  $G'$  já aproximava-se de zero, sendo que não foram observadas mudanças significativas nesta inclinação para os nanocompósitos. Além disso, em nenhum dos materiais analisados, a inclinação de  $G''$  tendeu a zero. Tais resultados já eram esperados, já que os teores de carga utilizados estão muito abaixo do limite de percolação reológica calculado. Por fim, os maiores ganhos em  $G'$  e  $G''$  foram obtidos para a composição com 10% em massa de nHA. Na zona terminal, os ganhos em  $G'$  para a composição 90/10 em relação ao PEEK foi de 443%, 412% e 508% para os tempos de mistura de 5, 8 e 16 minutos, respectivamente, indicando um aumento da componente elástica dos nanocompósitos em relação ao PEEK puro.

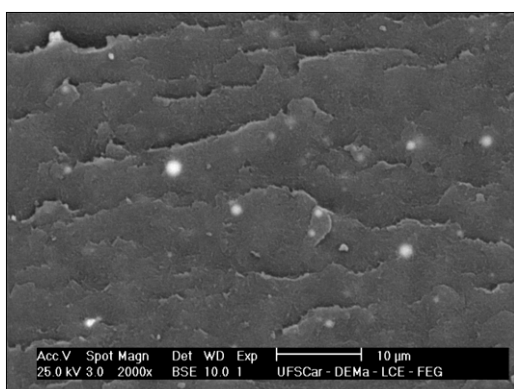
Tabela 4.2 Valores de inclinação de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  na zona terminal para os nanocompósitos produzidos no reômetro de torque HAAKE.

Amostra	Inclinações	
	$G'(\omega)$	$G''(\omega)$
PEEK-5min	0,17	0,73
PEEK-8min	0,14	1,07
PEEK-16min	0,43	0,68
97/3-5min	-0,29	0,45
97/3-8min	0,31	0,80
97/3-16min	0,09	0,56
95/5-5min	0,29	0,76
95/5-8min	0,19	0,73
95/5-16min	0,60	0,92
90/10-5min	0,31	0,83
90/10-8min	0,23	0,90
90/10-16min	0,41	0,55

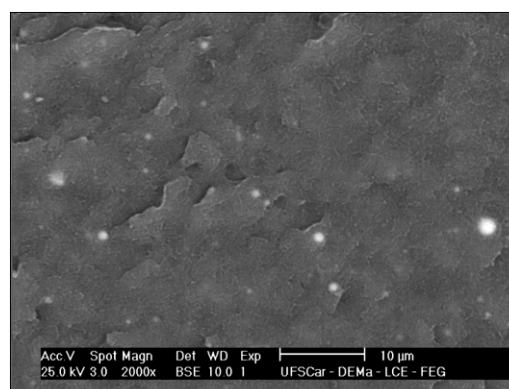
#### 4.2.2. Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os estados de distribuição das partículas de nHA nos nanocompósitos 97/3, 95/5 e 90/10 produzidos no reômetro de torque HAAKE utilizando-se diferentes tempos de mistura podem ser visualizados nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12, respectivamente. Foi utilizado o detector de BSE (elétrons retroespalhados), o qual fornece contraste químico de acordo com o número atômico dos elementos constituintes de um material. Como a densidade da nHA é quase 2,5 vezes maior que a do PEEK, as partículas podem ser distinguidas em meio à matriz polimérica devido a sua coloração mais clara. Neste caso, foi utilizado um aumento de apenas 2.000 vezes, para que houvesse uma visão geral da distribuição da nHA em meio à matriz polimérica.

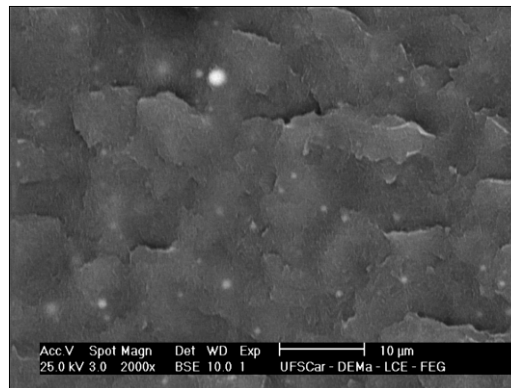
No caso do nanocompósito 97/3, por se tratar de um baixo teor em massa de nHA, o aumento no tempo de mistura não exerceu nenhum efeito significativo sobre a distribuição das partículas, de forma que praticamente não observa-se alterações entre as micrografias tiradas para 5, 8 e 16 minutos de mistura.



(a)

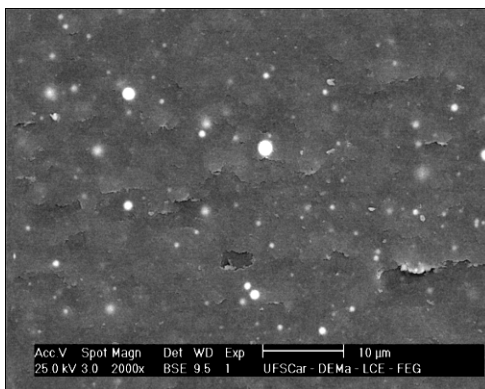


(b)

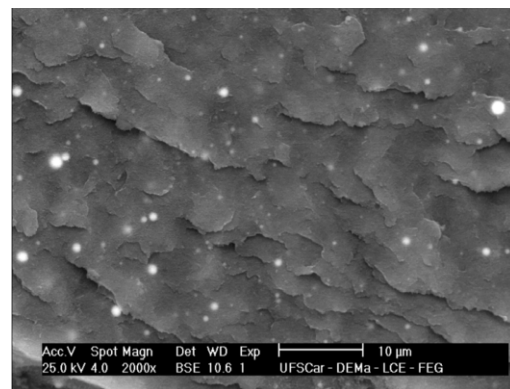


(c)

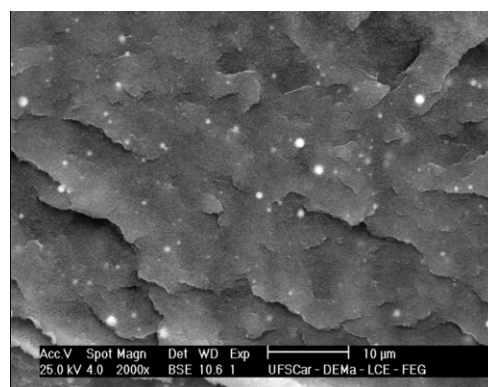
Figura 4.10 Micrografias dos nanocompósitos 97/3 produzidos em reômetro de torque HAAKE para os tempos de mistura: (a) 5; (b) 8; (c) 16 minutos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 Micrografias dos nanocompósitos 95/5 produzidos em reômetro de torque HAAKE para os tempos de mistura: (a) 5; (b) 8; (c) 16 minutos.

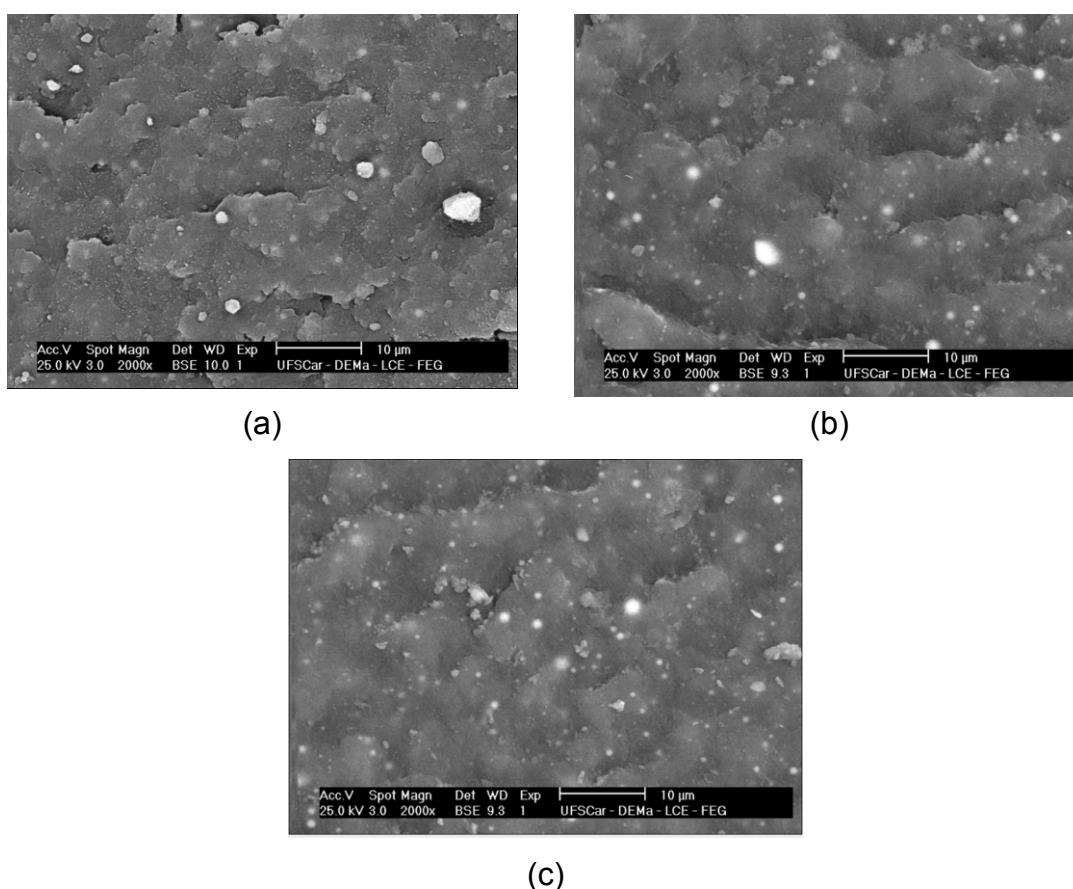


Figura 4.12 Micrografias dos nanocompósitos 90/10 produzidos em reômetro de torque HAAKE para os tempos de mistura: (a) 5; (b) 8; (c) 16 minutos.

Já para os nanocompósitos 95/5 e principalmente para o 90/10, o aumento no tempo de mistura levou a uma melhor distribuição e dispersão de partículas, uma vez que o tamanho dos aglomerados diminuiu significativamente com o aumento no tempo de mistura.

Por fim, é possível notar que mesmo com as baixas taxas de cisalhamento aplicadas pelo HAAKE, conseguiu-se uma boa distribuição das partículas com o aumento no tempo de mistura dos nanocompósitos, sendo que a quantidade de aglomerados tende a aumentar com o aumento no teor de carga.

Para confirmar que os pontos de coloração clara nas imagens eram realmente nanopartículas de hidroxiapatita, foi também realizada uma análise de EDS sobre alguns destes pontos distribuídos nas amostras. Os elementos

detectados nestas análises eram sempre Cálcio, Fósforo e Oxigênio, os quais são os constituintes da hidroxiapatita. Tal fato confirma que as partículas claras detectadas por todas as mostras realmente se tratam da nHA. Uma das análises de EDS realizadas pode ser vista na Figura 4.13.

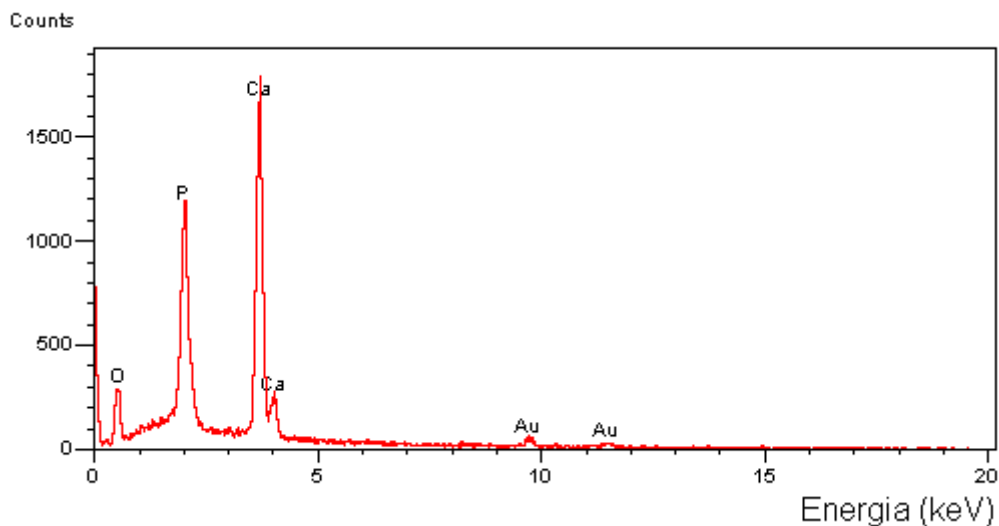


Figura 4.13 Análise de EDS das partículas de nHA dispersas na matriz de PEEK.

#### 4.2.3. Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os dados de grau de cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura de cristalização para o PEEK e seus nanocompósitos encontram-se na Tabela 4.3. Para todas as concentrações estudadas, foi observado um aumento no grau de cristalinidade da matriz polimérica com a adição de nHA. O nanocompósito 97/3-5min foi o que apresentou maior aumento em relação à matriz de PEEK (3,87%). No entanto, quanto maior o teor de nHA adicionado, menor foi o aumento observado, já que um maior número de nanopartículas resultou em aumento na viscosidade do material, o que pode ter diminuído a mobilidade molecular durante o processo de crescimento de cristais. Além disso, um maior número de nanopartículas de nHA pode ter atuado como barreira física durante o processo de cristalização.



A adição da nHA também contribuiu para uma redução na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PEEK, ou seja, foi necessário um maior grau de super-resfriamento para que ocorresse a cristalização. No entanto, quanto maior o teor de nHA adicionada, menor foi a redução observada em  $T_c$ . Dessa forma, um maior número de nanopartículas provavelmente dificultou o processo de crescimento dos cristais devido ao menor grau de cristalinidade observado, mas fez com que os cristais surgissem em temperaturas mais elevadas, levando  $T_c$  para valores mais próximos à do PEEK puro.

Tabela 4.3 Grau de cristalinidade ( $\%X_{C\_DSC}$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_f$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) para o PEEK e seus nanocompósitos produzidos no HAAKE.

Amostra	$\%X_c$	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)
PEEK-pellet	31,1%	345,4	303,1
(97/3)-5min	35,0%	342,1	288,9
(97/3)-8min	33,6%	341,0	282,6
(97/3)-16min	33,3%	341,3	286,9
(95/5)-5min	34,8%	342,4	293,8
(95/5)-8min	34,0%	342,6	293,3
(95/5)-16min	33,6%	342,2	288,8
(90/10)-5min	33,9%	342,4	293,9
(90/10)-8min	32,0%	343,0	294,2
(90/10)-16min	32,6%	343,2	296,8

Para todas as composições foi também observada uma queda na temperatura de fusão em relação ao PEEK de aproximadamente 3°C, ou seja, os cristais formados na presença das nanopartículas de nHA são menos perfeitos do que os do PEEK puro.

No geral, o aumento do tempo de mistura promoveu uma ligeira queda no grau de cristalinidade dos nanocompósitos, já que para tempos de mistura maiores, a viscosidade dos nanocompósitos aumentou devido ao processo de ramificação.

#### 4.2.4. Caracterização das Amostras Injetadas por Análise Dinâmico-mecânica e por DSC

A Tabela 4.4 apresenta os valores de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  a temperatura ambiente e frequência de 0,1 Hz para as amostras sem tratamento térmico. Os valores às outras frequências foram similares. Na Tabela 4.5 encontram-se os valores de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  para as amostras tratadas termicamente. Os valores entre parênteses abaixo dos resultados obtidos são relativos ao aumento que o nanocompósito apresentou para aquela propriedade em relação ao PEEK puro processado nas mesmas condições.

Tabela 4.4 Valores de  $G'$  e  $G''$  a temperatura ambiente, frequência de 0,1 Hz e deformação de 0,2% das amostras injetadas, sem tratamento térmico.

Amostra	t = 5 minutos		t = 8 minutos		t = 16 minutos	
	$G'$ (GPa)	$G''$ (MPa)	$G'$ (GPa)	$G''$ (MPa)	$G'$ (GPa)	$G''$ (MPa)
PEEK	1,41	13,79	1,41	31,23	1,44	14,56
97/3	1,42 (0,9%)	16,45 (19,3%)	1,49 (6,0%)	22,03 (-29,5)	1,50 (4,2%)	18,96 (30,2%)
95/5	1,50 (6,2%)	15,89 (15,2%)	1,53 (8,5%)	17,41 (-44,3)	1,56 (8,5%)	16,81 (15,5%)
90/10	1,71 (21,3%)	22,14 (60,6%)	1,53 (8,5%)	34,97 (12,0%)	1,58 (9,6%)	30,75 (111,2%)

Tabela 4.5 Valores de  $G'$  e  $G''$  a temperatura ambiente, frequência de 0,1 Hz e deformação de 0,2% das amostras injetadas e tratadas termicamente (TT).

Amostra	t = 5 minutos		t = 8 minutos		t = 16 minutos	
	$G'$	$G''$	$G'$	$G''$	$G'$	$G''$
PEEK-TT	1,47	20,88	1,46	16,24	1,53	15,69
97/3-TT	1,44 (-2,2%)	20,37 (-2,4%)	1,61 (10,1%)	35,32 (117,5%)	1,59 (3,9%)	16,69 (6,4%)
95/5-TT	1,65 (12,5%)	22,24 (6,5%)	1,53 (4,7%)	23,10 (42,2%)	1,68 (9,7%)	16,53 (5,3%)
90/10-TT	1,74 (18,4%)	27,50 (31,7%)	1,72 (17,7%)	39,45 (142,9%)	1,59 (4,2%)	46,16 (194,2%)

Em geral, o aumento no teor de nHA adicionada levou a um aumento de  $G'$  para todos os nanocompósitos, sendo que nos casos onde realizou-se o tratamento térmico, os valores de  $G'$  foram maiores devido ao aumento no grau de cristalinidade dessas amostras, como pode ser verificado nas Tabelas 4.6 e 4.7, as quais trazem os valores do grau de cristalinidade, temperatura de fusão e de cristalização obtidos por DSC e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtida por DMTA das amostras injetadas, sem e com tratamento térmico, respectivamente. Com exceção dos nanocompósitos com 10% em massa de nHA, o aumento no tempo de mistura levou a um pequeno aumento em  $G'$  tanto nas amostras sem tratamento térmico como nas tratadas. Os maiores ganhos em  $G'$  foram obtidos para os nanocompósitos 90/10, nos quais o aumento em relação ao PEEK puro ficou em torno de 20%.  $G''$  apresentou valores significativamente crescentes com o aumento do teor de nanocarga, ou seja, a adição crescente de nHA além de aumentar o armazenamento também aumentou a dissipação de energia dos nanocompósitos. A Figura 4.14 apresenta os gráficos de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação para todas as amostras analisadas.

Analisando as Tabelas 4.6 e 4.7, observa-se que para o PEEK puro, a temperatura de cristalização para 16 minutos de mistura sofreu uma queda significativa em relação ao PEEK processado durante 5 min, o qual se comportou como o material em pellet. A queda foi de 13°C para as amostras sem tratamento e de 15°C para as amostras tratadas termicamente. Tal fato é mais uma evidência da degradação do PEEK para longos tempos de mistura.

Tabela 4.6 Grau de cristalinidade (%X<sub>c</sub>), temperatura de fusão (T<sub>f</sub>) e de cristalização (T<sub>c</sub>) obtidos por DSC e temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) obtida por DMTA das amostras injetadas de PEEK e seus nanocompósitos, sem tratamento térmico.

Amostras Injetadas	%X <sub>c</sub>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
PEEK-5min	29,1%	346,6	154,2	303,0
PEEK-8min	27,9%	347,4	152,4	298,8
PEEK-16min	28,1%	347,0	152,5	290,2
97/3-5min	28,3%	347,3	158,3	285,6
97/3-8min	27,9%	346,6	155,5	283,2
97/3-16min	32,9%	345,3	154,2	285,5
95/5-5min	30,7%	347,9	155,2	291,5
95/5-8min	28,7%	346,9	158,2	290,9
95/5-16min	29,4%	345,2	154,3	287,4
90/10-5min	33,0%	346,0	154,2	294,0
90/10-8min	28,7%	346,3	158,3	293,2
90/10-16min	28,2%	346,4	158,5	297,8

Tabela 4.7 Grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) obtidos por DSC e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtida por DMTA das amostras injetadas e tratadas termicamente de PEEK e seus nanocompósitos.

Amostras Injetadas e tratadas termicamente	$\%X_c$	$T_f$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)
PEEK-5min	30,4%	345,7	157,4	302,6
PEEK-8min	28,9%	346,7	158,2	297,1
PEEK-16min	28,8%	346,3	161,3	287,6
97/3-5min	30,5%	346,1	161,3	286,4
97/3-8min	31,2%	346,6	164,3	282,6
97/3-16min	33,9%	345,1	163,5	286,2
95/5-5min	36,1%	345,2	158,3	291,6
95/5-8min	32,1%	347,0	158,2	290,5
95/5-16min	31,6%	346,3	161,4	287,6
90/10-5min	34,0%	344,7	165,4	293,5
90/10-8min	35,1%	345,1	161,5	293,7
90/10-16min	29,8%	346,6	158,3	297,9

A temperatura de transição vítrea também foi, no geral, reduzida para o tempo de mistura de 16 minutos. A adição da nanocarga elevou a temperatura de transição vítrea do PEEK, indicando que as nanopartículas reduziram a mobilidade da fase amorfa. O aumento observado foi dependente do tempo de mistura, sendo que foram observados aumentos de até 6°C, para as amostras sem tratamento térmico e de 8°C para as amostras tratadas termicamente.

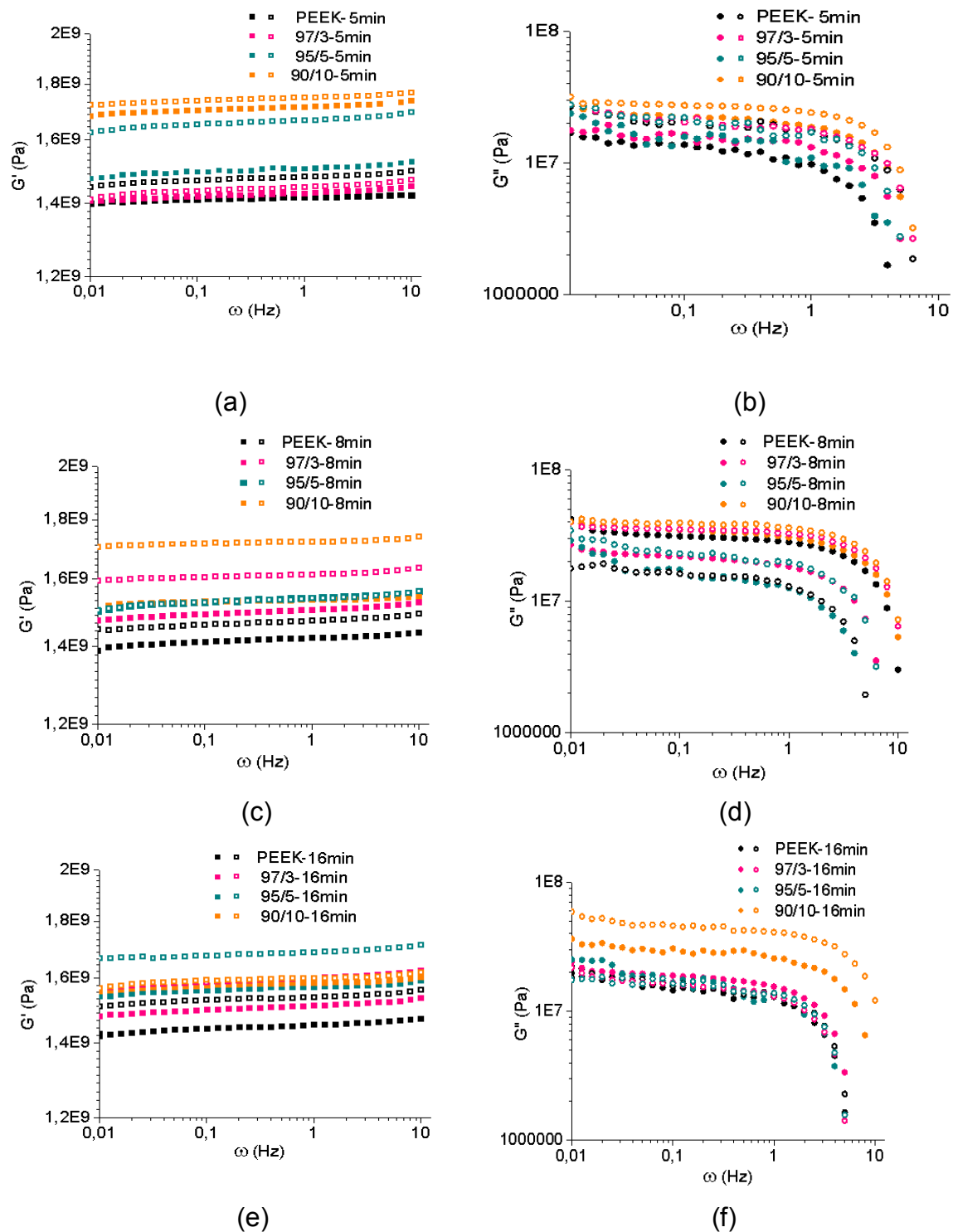


Figura 4.14 (a), (c) e (e):  $G'(\omega)$  para o PEEK e seus nanocompósitos para 5, 8 e 16 minutos de mistura, respectivamente; (b), (d) e (f):  $G''(\omega)$  para o PEEK e seus nanocompósitos para 5, 8 e 16 minutos de mistura, respectivamente. Símbolos cheios: amostras sem tratamento; símbolos vazios: amostras tratadas termicamente.

Após os testes preliminares realizados, concluiu-se que o aumento no tempo de mistura dos nanocompósitos levou a uma melhor distribuição e dispersão da nHA, no entanto, para tempos muito longos o PEEK inicia o processo de degradação por ramificação. Além disso, os melhores resultados obtidos foram os referentes aos nanocompósitos com 10% em massa de nanohidroxiapatita. Dessa forma, a composição 90/10 foi escolhida para ser processada em maior quantidade na extrusora dupla rosca. Como citado anteriormente, este teor de 10% em massa corresponde a uma porcentagem volumétrica de 4,4% de nanohidroxiapatita.

#### **4.3. Obtenção da Composição Escolhida em Extrusora Dupla Rosca**

Anteriormente, verificou-se que maiores tempos de mistura levam a uma melhor distribuição da nanocarga na matriz polimérica, no entanto, tempos muito longos causam a degradação por ramificação do PEEK, aumentando a viscosidade do material e reduzindo o grau de cristalinidade e temperatura de cristalização do mesmo.

Em uma tentativa de aumentar o tempo de residência do material dentro da extrusora, processou-se o PEEK nas condições descritas anteriormente em duas vazões diferentes: 2kg/h e 4kg/h. As vazões geraram tempos de residência de 180s e 100s, respectivamente. A caracterização reológica em regime permanente e dinâmico dos materiais obtidos encontra-se na Figura 4.15. Observa-se que para a vazão de 2kg/h, a permanência do PEEK por 3 minutos na extrusora, sujeito a elevadas temperaturas e taxas de cisalhamento levou a um aumento da viscosidade e de  $G'$  e  $G''$ . Essa mudança significativa no comportamento reológico do material ocorreu devido à degradação por ramificação das cadeias do PEEK, como verificado anteriormente [83,84].

Para a vazão de 4kg/h, não ocorreram mudanças no comportamento reológico do PEEK. Dessa forma, esta última vazão foi escolhida para o

processamento do nanocompósito 90/10-Ext (denominação dada ao nanocompósito produzido na extrusora).

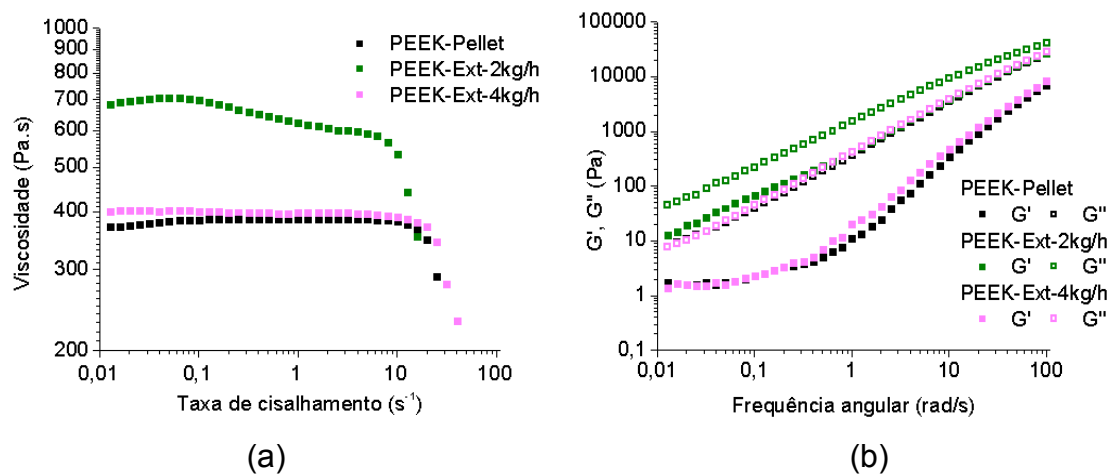


Figura 4.15 (a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e (b)  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação para a resina virgem de PEEK e para o material extrudado com vazão de alimentação de 2 e 4kg/h.

### 4.3.1. Caracterização do Nanocompósito Extrudado

#### 4.3.1.1. Caracterização Reológica

Os ensaios reológicos nos regimes permanente e dinâmico do nanocompósito 90/10-Ext foram realizados também a 360°C. A Figura 4.16 ilustra os resultados obtidos. A introdução de 10% em massa de nHA elevou a viscosidade do material no platô Newtoniano em 25%, sem mudanças significativas na largura do platô. Em regime oscilatório, ocorreu um aumento em  $G'$  na zona terminal de 250%, e de  $G''$  de 80%, sendo que não foram observadas diferenças na inclinação tanto de  $G'$  como de  $G''$  na zona terminal. As mudanças pouco significativas nas inclinações das curvas do nanocompósito em relação ao polímero puro devem-se ao fato do teor de carga estar muito abaixo do limite de percolação reológica estimado para partículas esféricas.



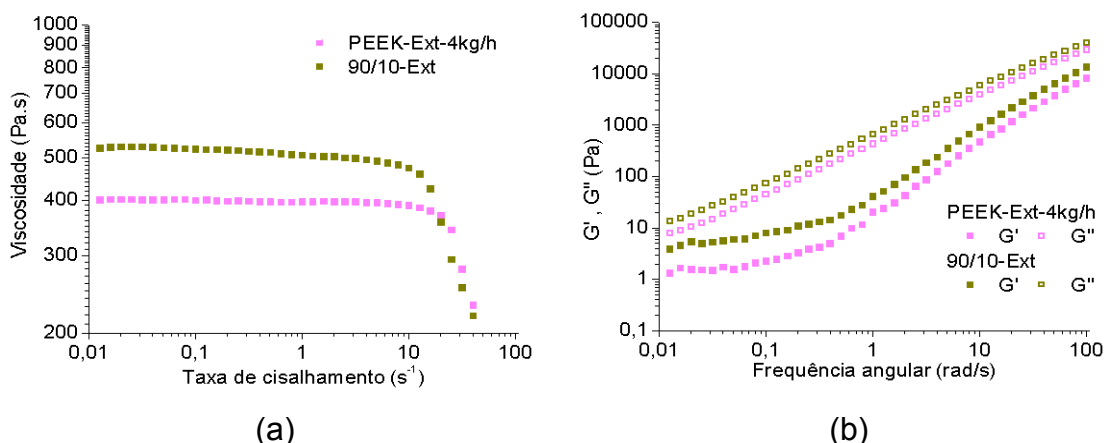


Figura 4.16 (a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e (b)  $G'$  e  $G''$  em função da frequência de oscilação para o PEEK e seu nanocompósito extrudados com vazão de alimentação de 4kg/h.

#### 4.3.1.2. Caracterização térmica

- Por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 4.17 exhibe as curvas térmicas do nanocompósito 90/10-Ext. Observa-se que a temperatura de fusão é de 342,68°C e a de cristalização é de 293,31°C. A entalpia de fusão medida foi de 43,83J/g, o que fornece um grau de cristalinidade ( $\%X_{c\_DSC}$ ) de 37,49% para o material, nestas condições de ensaio. O formato das curvas manteve-se muito semelhante ao do PEEK puro (Figura 4.1). O nanocompósito apresentou uma queda de aproximadamente 10°C em  $T_c$  e de 3°C em  $T_f$ , no entanto, apresentou um grau de cristalinidade cerca de 6% superior ao do PEEK puro.

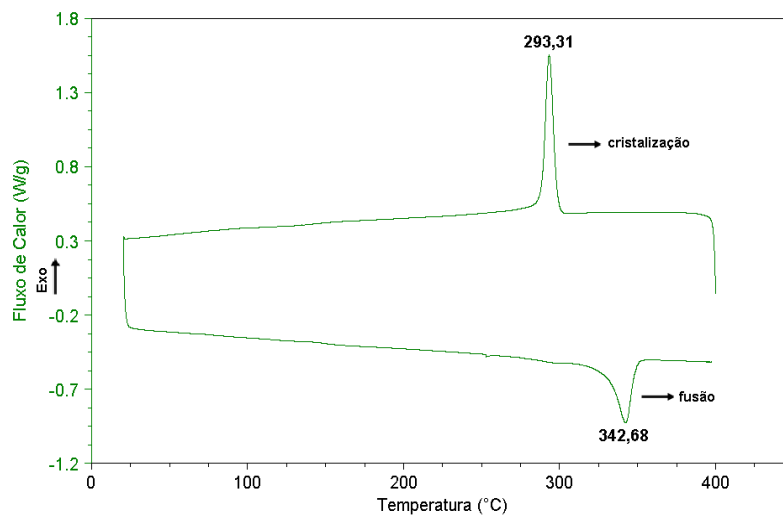


Figura 4.17 Curvas térmicas do nanocompósito 90/10-Ext obtidas por DSC.

- Por análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do nanocompósito pode ser verificada na Figura 4.18. Assim como o PEEK, o nanocompósito também apresenta apenas um pico de perda de massa, a qual se inicia em 524°C, ou seja, 8°C abaixo da temperatura de início de perda de massa do PEEK. A 800°C restou um resíduo de 55,44%, indicando uma incorporação de 9,5% de nHA. Dessa forma, praticamente toda a nHA adicionada foi incorporada ao PEEK durante o processo de extrusão.

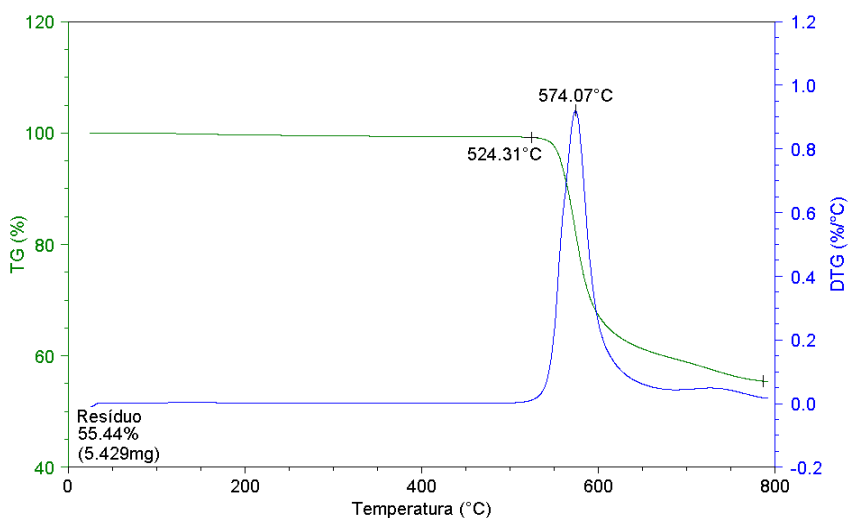


Figura 4.18 Análise termogravimétrica do nanocompósito 90/10-Ext.

### 4.3.1.3. Caracterização da Morfologia Obtida por MEV

A morfologia do nanocompósito 90/10 produzido na extrusora pode ser observada na Figura 4.19a, b e c, obtidas com diferentes aumentos para uma visão geral da distribuição de nHA na matriz de PEEK.

Observa-se que mesmo com um tempo de residência de apenas 100s, foi obtida uma boa distribuição da nHA na matriz polimérica. Tal fato é atribuído às altas taxas de cisalhamento impostas pelo perfil de rosca selecionado. Na Figura 4.19c, observa-se a distribuição e também uma boa dispersão em maior detalhe.

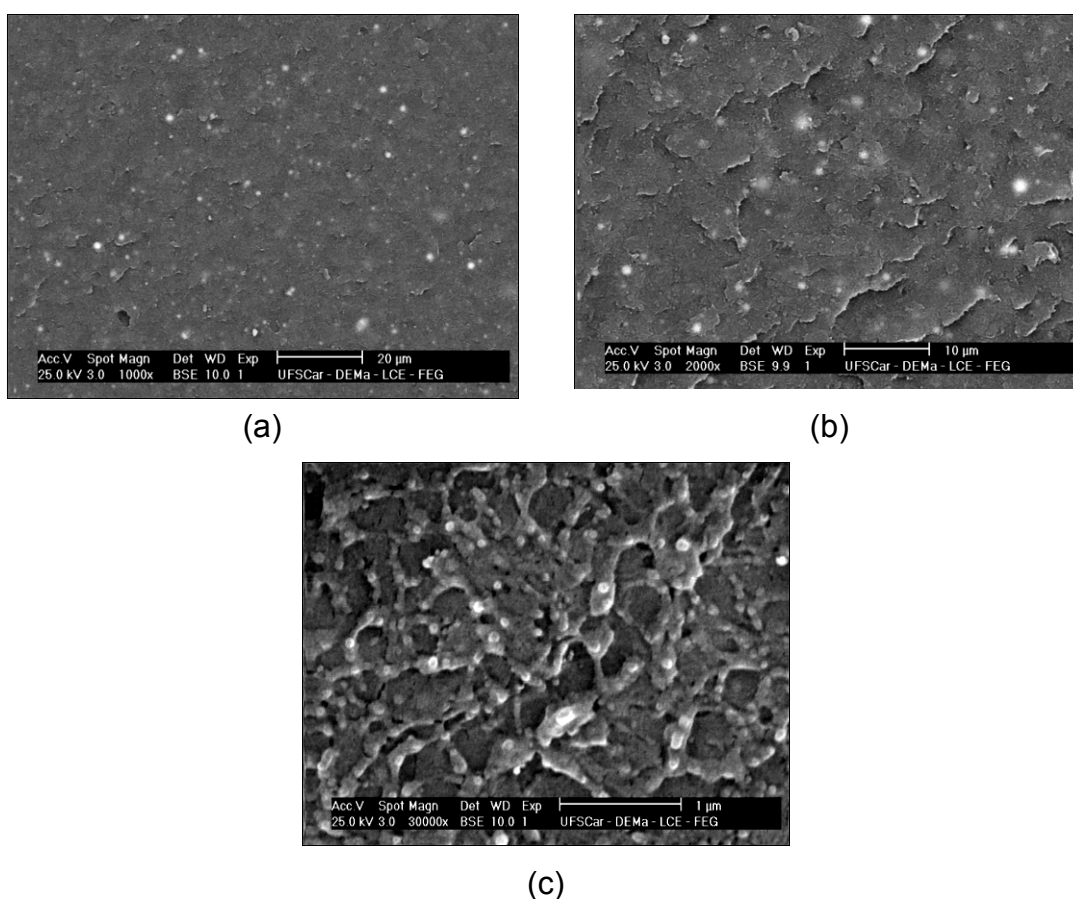


Figura 4.19 Micrografias do nanocompósito 90/10-Ext obtidas por MEV para um aumento de (a) 1000 vezes; (b) 2000 vezes e (c) 30.000 vezes.

Entretanto, ainda foi possível observar alguns aglomerados, como o mostrado na Figura 4.20a e b, as quais foram obtidas com detector de BSE

(elétrons retroespalhados) e SE (elétrons secundários), respectivamente. Na micrografia (a), é possível visualizar o aglomerado devido ao contraste químico, e na micrografia (b) o contraste topográfico fica mais evidente. É interessante observar a presença do PEEK aderido sobre a superfície do aglomerado, o que fornece uma indicação de que existe uma boa interface entre carga e matriz.

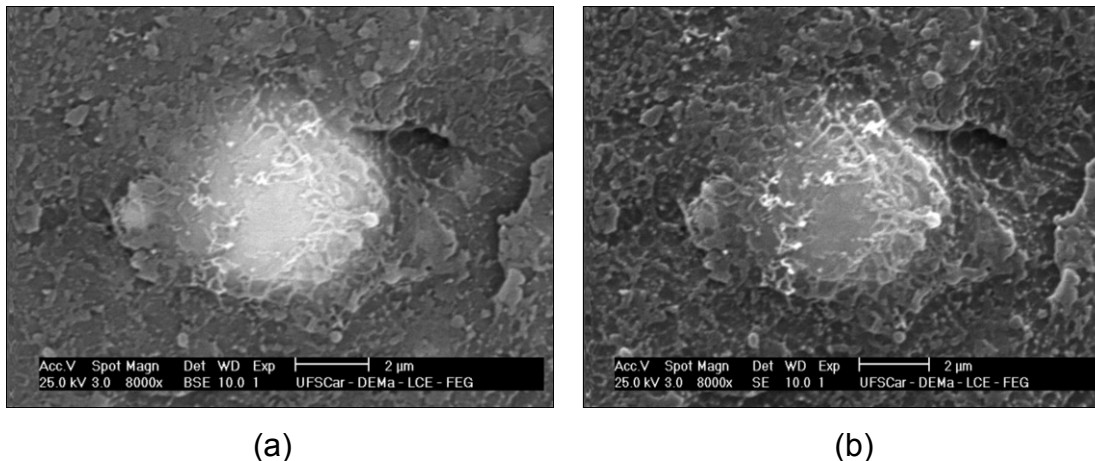


Figura 4.20 Micrografia ilustrando a adesão de PEEK sobre um aglomerado de nHA: (a) detector de BSE; (b) detector de SE.

#### 4.4. Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova

Após a moldagem por injeção, metade dos corpos de provas foi submetida ao tratamento térmico (TT) para aumento da cristalinidade dos materiais, já que a temperatura do molde utilizada, limitada pelo equipamento, estava muito abaixo da recomendada para que as amostras atingissem o máximo grau de cristalinidade durante o processamento. Após a injeção, tanto o PEEK como o nanocompósito apresentaram uma “pele”, ou camada externa na superfície dos corpos de prova, como pode ser observado na Figura 4.21. Após o tratamento térmico, essa camada desapareceu e os corpos de prova adquiriram uma coloração mais clara, como pode ser observado nas Figuras 4.21 e 4.22. Além disso, foi notada também uma pequena mudança dimensional nas amostras, com leve diminuição do comprimento e da largura e um pequeno aumento da espessura dos corpos de prova.



Figura 4.21 Corte transversal dos corpos de prova injetados antes e após tratamento térmico.

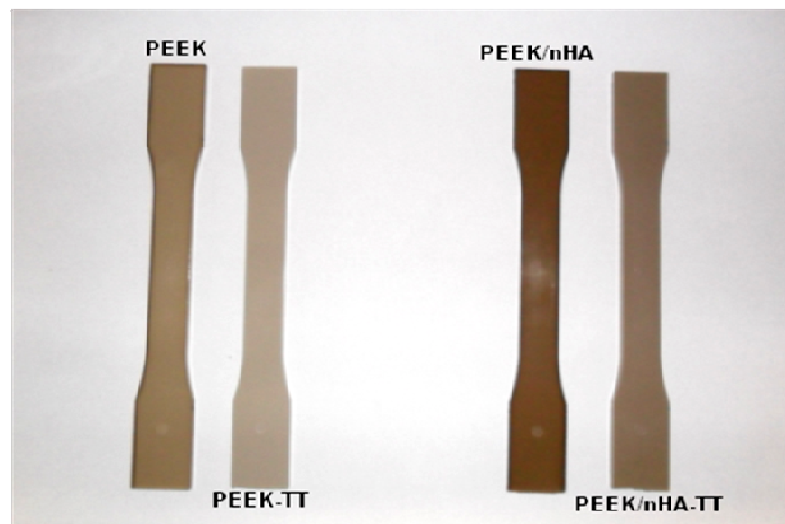


Figura 4.22 Corpos de prova de PEEK e do nanocompósito PEEK/nHA antes e após sofrerem tratamento térmico.

#### 4.5. Caracterização Estrutural das Peças Moldadas por Injeção

- Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do nanocompósitos após ser moldado por injeção na condição 2 pode ser observada nas Figuras 4.23a e 4.23b obtidas com diferentes aumentos para uma visão geral da distribuição de nHA na matriz de

PEEK. Para as demais condições de injeção, a morfologia obtida foi muito semelhante.

As partículas de nHA apresentaram-se bem distribuídas e razoavelmente dispersas na matriz de PEEK, já que alguns pequenos aglomerados ainda foram observados. Além disso, observa-se que, na ausência de um compatibilizante, algumas partículas apresentaram-se aderidas à matriz de PEEK, como na Figura 4.24a, enquanto outras se apresentaram desacopladas da matriz, como na Figura 4.24b.

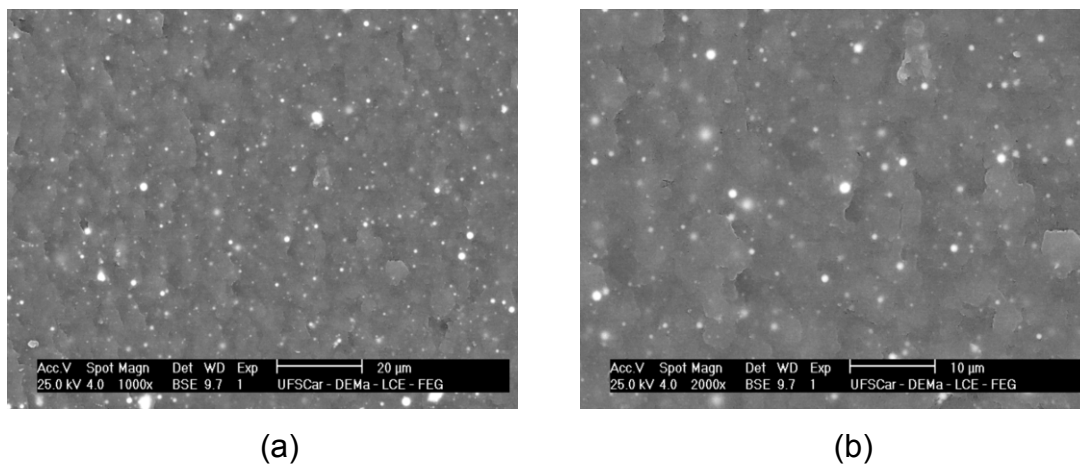


Figura 4.23 Distribuição das partículas de nHA na matriz de PEEK após a condição 2 de injeção: (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 2000x.

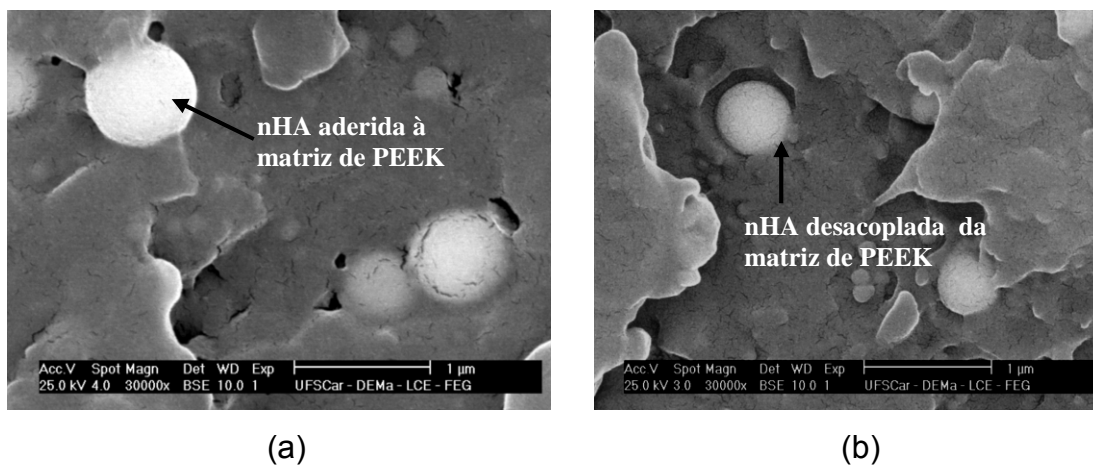


Figura 4.24 (a) nHA aderida à matriz de PEEK; (b) nHA desacoplada da matriz de PEEK.

- Por Microscopia Ótica de Luz Polarizada

A Figura 4.25 apresenta imagens obtidas por microscopia ótica do PEEK e do nanocompósito injetados na condição 2, com e sem tratamento térmico. Observa-se que os materiais sem tratamento térmico apresentam uma morfologia de “pele e núcleo”, sendo que no PEEK puro, essa pele apresenta-se totalmente transparente, enquanto que no nanocompósito, tal fato não ocorre indicando que, provavelmente, a pele do nanocompósito é semi-cristalina. Na Figura 4.25, as micrografias foram feitas sem o polarizador cruzado, para que a transição da pele para o núcleo pudesse ser visualizada com mais facilidade. Após a realização do tratamento térmico, a diferenciação entre a pele e o núcleo deixa de ser tão evidente, já que a pele se cristaliza durante o tratamento térmico.

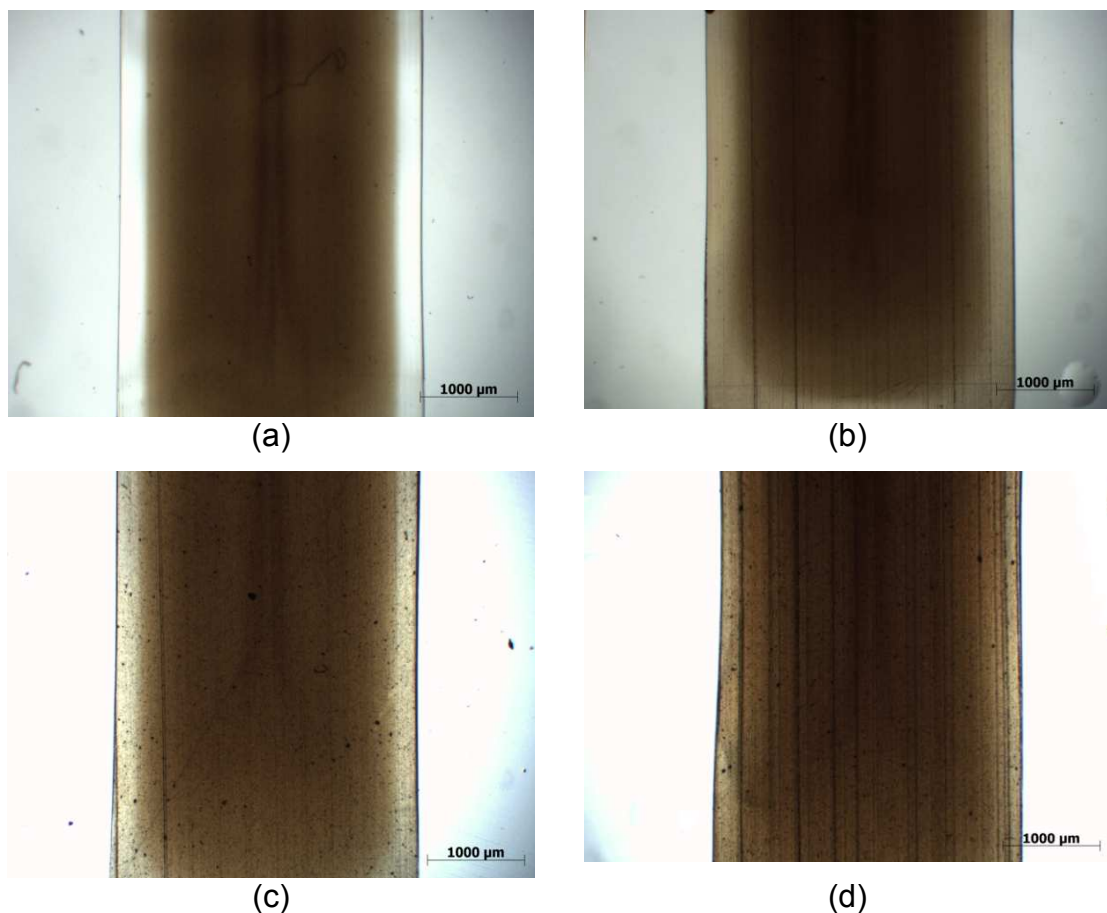


Figura 4.25 Morfologia das amostras injetadas na condição 2, antes e após sofrerem tratamento térmico: (a) PEEK-2; (b) PEEK-2-TT; (c) NANO-2; (d) NANO-2-TT.

Já nas Figuras 4.26, 4.27 e 4.28, as micrografias foram feitas com os polarizadores cruzados em  $90^\circ$ , o que facilita a visualização dos esferulitos. A Figura 4.26 mostra a visão geral referente à meia espessura das amostras de PEEK e do nanocompósito antes e após o tratamento térmico.

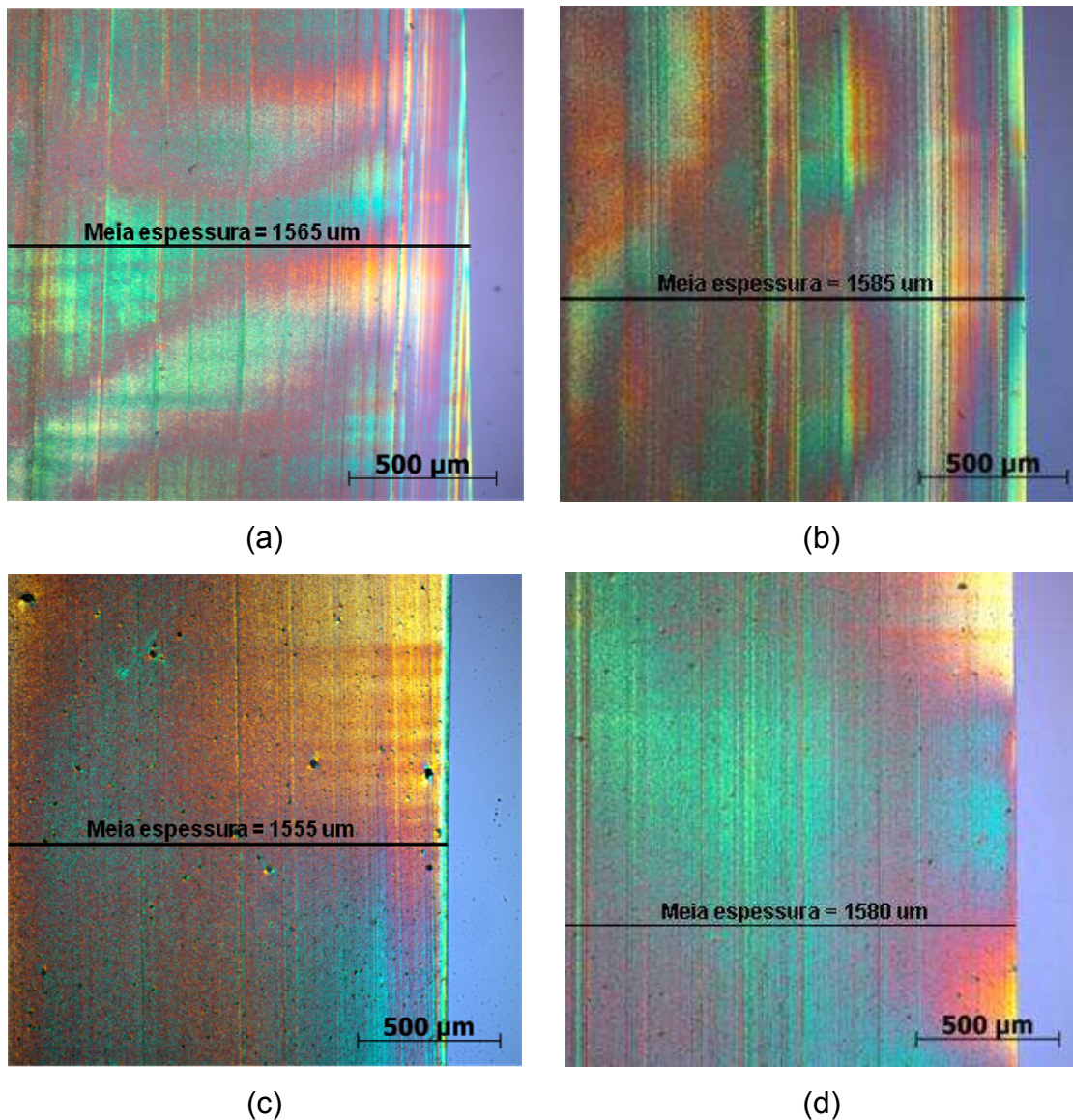


Figura 4.26 Meia espessura dos materiais injetados na condição 1: (a) PEEK-2; (b) PEEK-2-TT; (c) NANO-2; (d) NANO-2-TT.

A Figura 4.27 mostra com maior detalhe a região de transição da pele para o núcleo, enquanto a Figura 4.28 mostra com maior clareza o núcleo dos materiais. Com o auxílio dos polarizadores cruzados, observa-se que no PEEK



puro, o núcleo apresenta-se com cristalitos muito pequenos e que estes cristalitos formam-se também na pele após o TT. No nanocompósito, além dos pequenos cristalitos presentes no núcleo e, em menor quantidade, na pele, também estavam presentes por toda amostra pequenos pontos com diferentes tamanhos, semelhantes à esferulitos, mas que são, possivelmente, pequenos aglomerados de nHA, já que após o tratamento térmico, não houve a proliferação destes pontos.

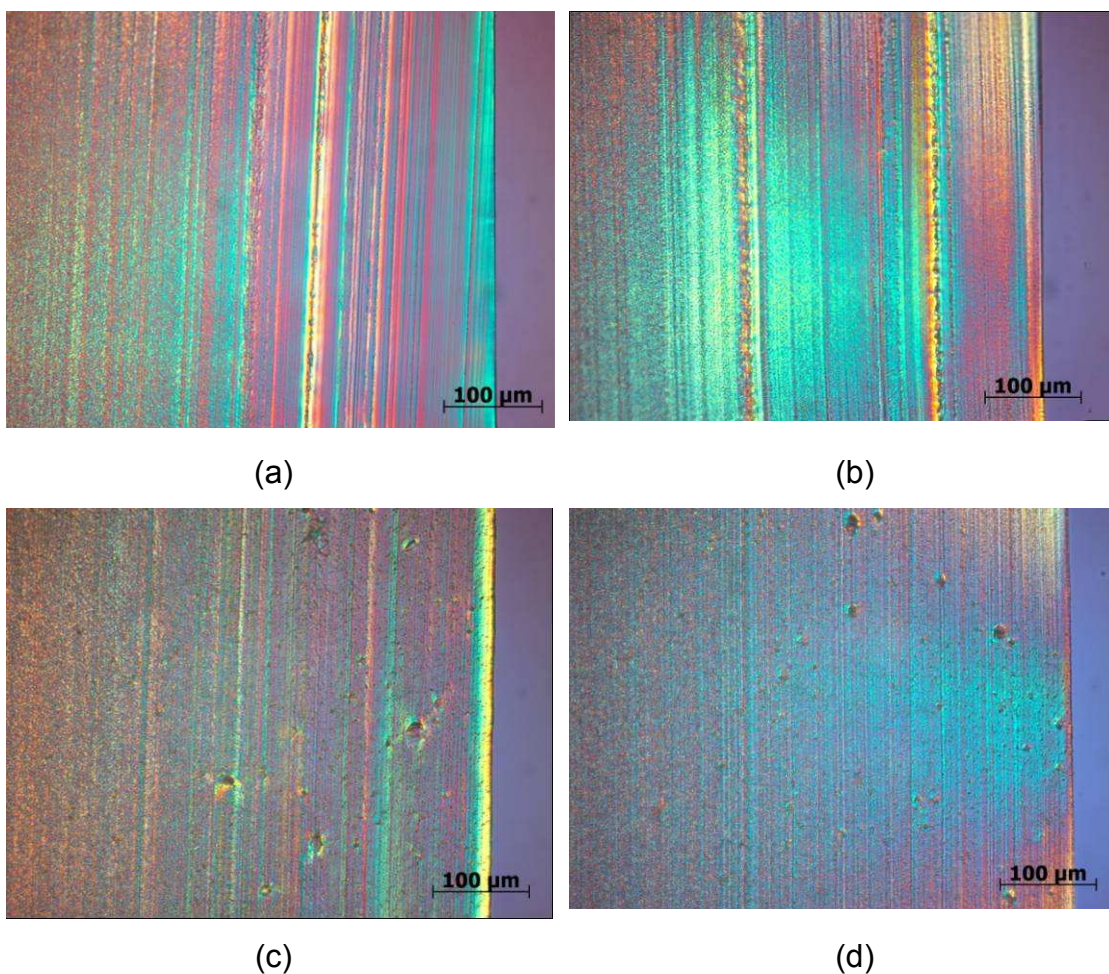


Figura 4.27 Região de transição da pele para o núcleo nos materiais injetados na condição 2: (a) PEEK-2; (b) PEEK-2-TT; (c) NANO-2; (d) NANO-2-TT.

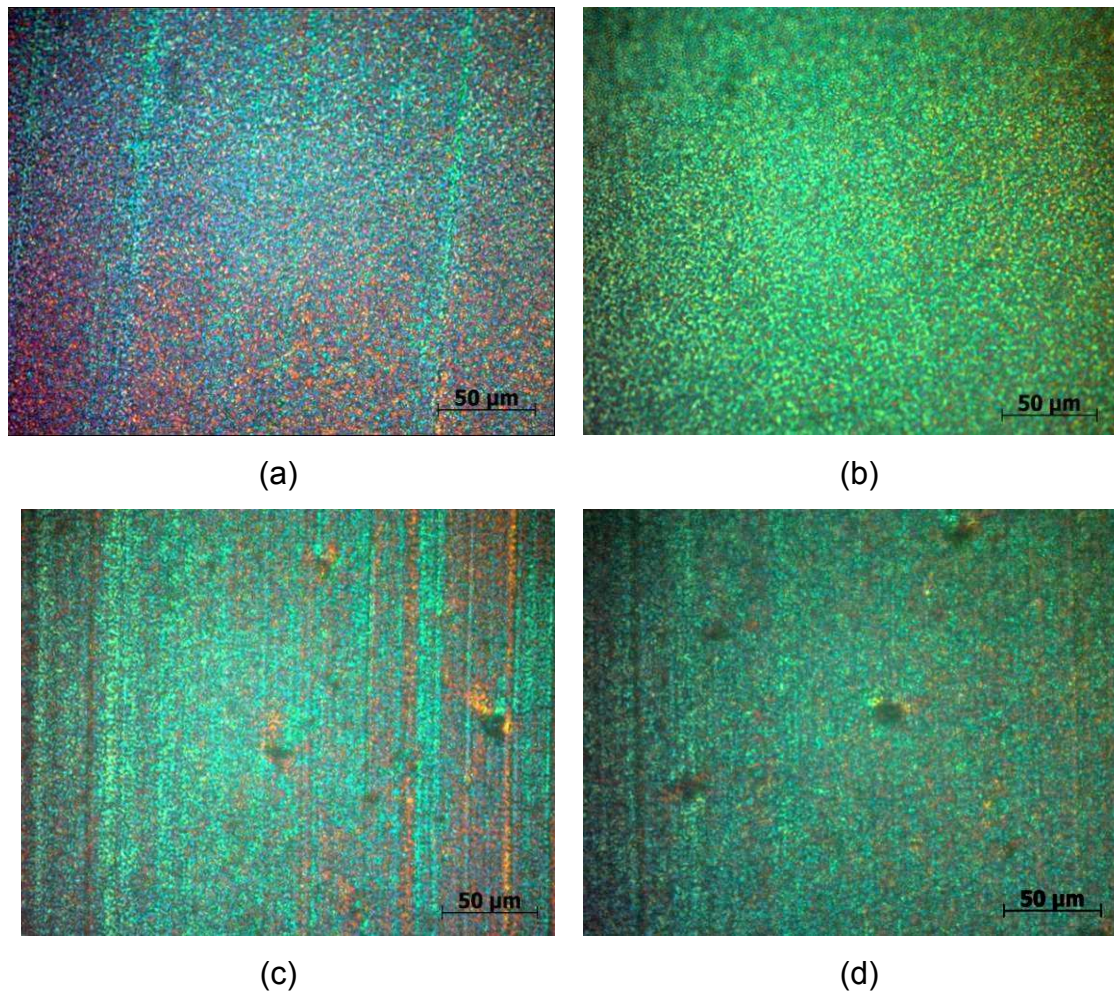


Figura 4.28 Morfologia da região central das amostras (núcleo): (a) PEEK-2; (b) PEEK-2-TT; (c) NANO-2; (d) NANO-2-TT.

Os materiais injetados nas demais condições apresentaram morfologias muito semelhantes às desenvolvidas pelo PEEK e pelo nanocompósito PEEK/nHA injetados na condição 2. A única diferença consistiu na espessura da pele ou camada externa formada. Por isso, foi feita uma análise quantitativa para identificar o tamanho do núcleo e a espessura da pele desenvolvida durante a moldagem por injeção para cada um dos materiais. Estas medidas foram feitas a partir das imagens sem o polarizador cruzado, nas quais a interface entre pele e núcleo era mais nítida. Pela Tabela 4.8 observa-se que, mesmo com a alta dispersão de alguns valores, os resultados obtidos foram coerentes com o esperado, ou seja, quanto menor foi a vazão de injeção utilizada, maior foi a espessura da pele formada, já que uma baixa

vazão favorece a formação de uma camada externa mais espessa. Tal fato interfere no grau de cristalinidade das amostras, como será discutido adiante. Além disso, quando comparados o PEEK com o PEEK/nHA injetados na mesma condição, a espessura da camada externa do nanocompósito foi, em geral, maior que a do PEEK, devido à maior viscosidade do primeiro em relação ao segundo.

Tabela 4.8 Espessura da pele, ou camada externa e do núcleo para as amostras injetadas.

<b>Amostra</b>	<b>Pele (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Núcleo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PEEK-1</b>	252,9 $\pm$ 20,6	2614,1 $\pm$ 41,1
<b>PEEK-2</b>	230,1 $\pm$ 27,6	2702,0 $\pm$ 21,6
<b>PEEK-3</b>	174,9 $\pm$ 7,9	2810,2 $\pm$ 15,8
<b>NANO-1</b>	245,8 $\pm$ 26,3	2618,3 $\pm$ 52,6
<b>NANO-2</b>	236,7 $\pm$ 20,0	2636,7 $\pm$ 39,9
<b>NANO-3</b>	180,0 $\pm$ 46,9	2750,1 $\pm$ 93,8

- Por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela 4.9 fornece os resultados de grau de cristalinidade, temperatura de fusão e de cristalização obtidos via DSC para as amostras injetadas, antes e após sofrerem tratamento térmico. Primeiramente, analisando-se o efeito do tratamento térmico nos materiais, observa-se que este resultou em um aumento no grau de cristalinidade das amostras (no caso do PEEK injetado na condição 1, esse aumento foi superior a 5%).

Verifica-se também que, ambos os materiais, injetados nas 3 condições, apresentaram cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ), a qual pode ser devida a uma quantidade de material amorfo remanescente do processamento, comprovando que a cristalização não foi total com as condições impostas durante a moldagem por injeção, e/ou devido à recristalização de cristais defeituosos em cristais mais perfeitos que pode ocorrer durante o aquecimento

no DSC. No entanto, após o tratamento térmico, a cristalização a frio continuava presente nas amostras. Tal fato indica que provavelmente, as condições impostas pelo tratamento térmico não tenham sido suficientes para que as amostras atingissem seu máximo grau de cristalinidade. A cristalização durante o TT ocorre no material a partir do estado sólido, e não a partir do fundido, o que dificulta a difusão e mobilidade das cadeias dificultando o aperfeiçoamento dos cristais já existentes e a criação de novos cristais.

Tabela 4.9 Resultados de %X<sub>c\_DSC</sub>, T<sub>f</sub> e T<sub>c</sub> das amostras injetadas de PEEK e do nanocompósito PEEK/nHA, antes e após tratamento térmico.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b><math>\Delta H_{cc}</math> (J/g)</b>	<b><math>\Delta H_f - \Delta H_{cc}</math> (J/g)</b>	<b>%X<sub>c_DSC</sub></b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>
<b>PEEK-1</b>	43,7	9,2	34,5	26,5%	345,9	303,2
<b>PEEK-2</b>	42,7	4,4	38,3	29,4%	345,5	303,6
<b>PEEK-3</b>	44,5	6,3	38,2	29,4%	345,9	303,4
<b>NANO-1</b>	42,0	8,0	34,0	29,0%	346,0	291,4
<b>NANO-2</b>	41,9	5,2	36,7	31,4%	345,6	291,9
<b>NANO-3</b>	43,4	4,9	38,5	32,9%	345,4	292,14
<b>PEEK-1-TT</b>	47,7	6,1	41,6	32,0%	346,0	303,5
<b>PEEK-2-TT</b>	48,2	8,2	40,0	30,8%	345,5	303,5
<b>PEEK-3-TT</b>	48,1	6,0	42,1	32,4%	346,0	303,4
<b>NANO-1-TT</b>	43,1	4,1	39,0	33,3%	345,2	292,0
<b>NANO-2-TT</b>	44,5	5,8	38,7	33,1%	345,2	292,2
<b>NANO-3-TT</b>	44	5,1	38,9	33,2%	345,8	292,7

Analisando-se o efeito da adição da nanocarga, observa-se que antes do tratamento térmico, as nanopartículas de hidroxiapatita promoveram um pequeno aumento de cristalinidade (aproximadamente 3%) no nanocompósito

em relação ao PEEK puro para todas as condições de injeção. Após o tratamento térmico, não houve grande diferenciação entre o grau de cristalinidade do PEEK puro e do nanocompósito para as 3 condições de injeção, já que as amostras tiveram disponibilidade tanto de tempo como temperatura para atingirem graus de cristalinidade semelhantes.

Além disso, observa-se que os valores de  $\%X_{c\_DSC}$  mostraram-se dependentes das condições de injeção nos corpos de prova sem TT. Tanto o PEEK como o nanocompósito de PEEK/nHA injetados na Condição 1 (menor vazão de injeção) apresentaram o menor grau de cristalinidade, já que uma baixa vazão favorece a formação de uma pele ou camada congelada mais espessa, como verificado nas análises de MOLP, resultando em menor grau de cristalinidade da amostra.

A temperatura de fusão dos materiais não foi afetada por nenhum dos fatores estudados (adição da nHA, tratamento térmico e condições de injeção) e manteve-se em média em 345,7°C.

Normalmente, espera-se que nanopartículas possam agir como agentes nucleantes em matrizes poliméricas semicristalinas, aumentando a taxa de cristalização devido ao início simultâneo da nucleação em múltiplos pontos aumentando, assim, a  $T_c$  dos nanocompósitos. Quando foi observado que o grau de cristalinidade dos nanocompósitos PEEK/nHA foi superior ao da matriz pura, achou-se que as nanopartículas provavelmente estavam atuando como nucleantes. No entanto, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PEEK foi de aproximadamente 303°C para todas as condições de injeção, enquanto que a do nanocompósito foi de aproximadamente 292°C, ou seja, a adição das nanopartículas promoveu uma queda de aproximadamente 11°C na  $T_c$  da matriz pura. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito de confinamento [85], o qual assume que a nanocarga promove um confinamento das cadeias poliméricas dificultando a nucleação e o crescimento dos cristais, o que acaba por atrasar todo o processo de cristalização, levando a menores valores de  $T_c$ . Dessa forma, conclui-se que a nucleação nos nanocompósitos demorou a se iniciar, porém, quando ocorreu, se deu em um maior número de

locais, possibilitando a obtenção do maior grau de cristalinidade dos nanocompósitos.

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

Sabe-se que a adição de nanopartículas em meio a uma matriz polimérica pode modificar a estrutura cristalina desta última, sugerindo a formação de uma nova fase cristalina. Dessa forma, foram realizadas análises de WAXS para verificar se houve alguma modificação na superfície dos moldados de PEEK após a adição da nHA. As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os difratogramas típicos obtidos para os materiais antes e após sofrerem tratamento térmico, respectivamente.

O PEEK apresenta quatro picos principais em valores de  $2\theta$  iguais a  $18,8^\circ$ ;  $20,7^\circ$ ;  $22,9^\circ$  e  $28,9^\circ$ , os quais correspondem, respectivamente, aos picos de difração dos planos cristalinos (110), (111), (200) e (211) da célula unitária ortorrômbica [86].

Antes do tratamento térmico, os materiais injetados apresentavam uma camada externa congelada como foi observado anteriormente e os 4 picos de difração referentes à estrutura cristalina do PEEK não foram observados, como pode ser verificado na Figura 4.29. Tanto os difratogramas do PEEK, como do nanocompósito apresentaram somente um halo amorfo (pico largo) na região. Como esta difração de Raios X ocorreu na superfície da amostra, infere-se que esta camada congelada é praticamente amorfa. Nas amostras tratadas termicamente, os picos referentes à estrutura cristalina ortorrômbica do PEEK encontram-se bem definidos nos difratogramas, como pode ser observado na Figura 4.30. Os demais picos detectados nos difratogramas do nanocompósito, marcados com um círculo vermelho, são referentes à estrutura cristalina da hidroxiapatita. Logo concluiu-se que a camada congelada externa dos moldados teve um aumento na sua cristalinidade após o tratamento térmico, o que também pode ser verificado na Figura 4.25

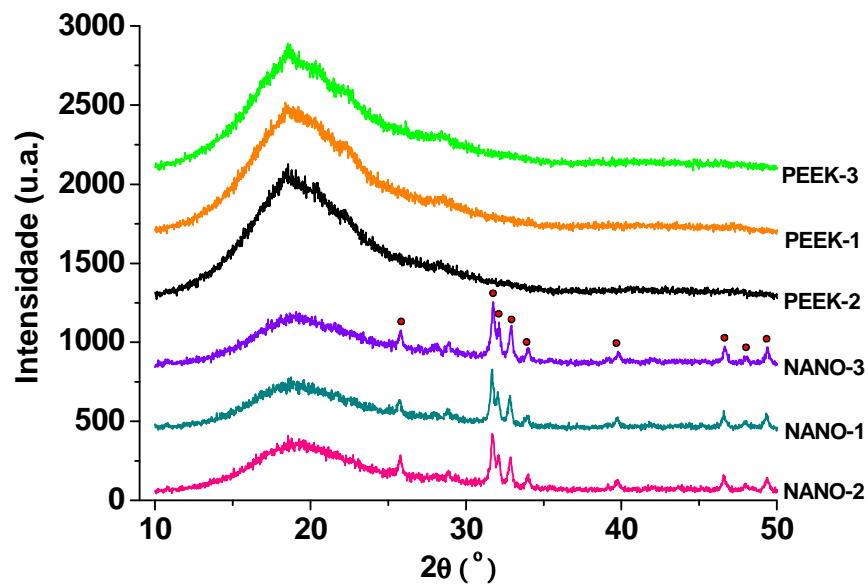


Figura 4.29 Difrátogramas referentes à superfície das amostras de PEEK e nanocompósitos injetados em 3 diferentes condições antes de sofrerem tratamento térmico.

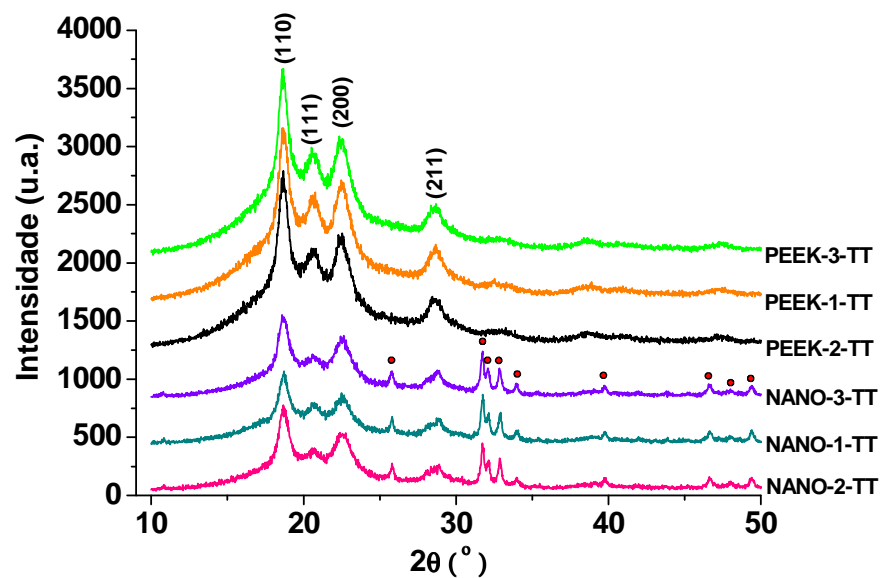


Figura 4.30 Difrátogramas referentes à superfície das amostras de PEEK e nanocompósitos injetados em 3 diferentes condições e após sofrerem tratamento térmico.

Não houve a criação e nem a destruição de nenhum dos picos principais do PEEK com a adição da nHA, o que sugere que a nanocarga não modificou a estrutura cristalina da matriz.

#### **4.6. Avaliação das Propriedades Mecânicas sob Tração**

A Figura 4.31 ilustra as curvas tensão versus deformação dos materiais injetados antes e após sofrerem tratamento térmico. Já a Tabela 4.10 fornece os valores de limite de resistência a tração (LRT), módulo elástico (E), tensão na ruptura ( $\sigma_r$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon_r$ ) para os materiais ensaiados. Verifica-se que a adição da nanocarga promoveu um aumento da rigidez do PEEK. Os nanocompósitos sem tratamento térmico apresentaram um aumento no módulo elástico em torno de 12% em relação ao PEEK puro, enquanto que para os materiais tratados termicamente, este aumento foi de 15%. O limite de resistência à tração do PEEK e do nanocompósito, para as 3 condições de injeção manteve-se em torno de 88 MPa antes do tratamento térmico. Após o tratamento, este LRT subiu para 98 MPa, tanto para o PEEK puro, como para o nanocompósito em todas as condições de injeção.

Verifica-se ainda que o PEEK exibiu um aumento de resistência após atingir altos níveis de deformação. Este aumento foi ocasionado, provavelmente, devido ao alinhamento das cadeias durante o processo de estiramento uniaxial, o que acabou por gerar tensões de ruptura superiores ao limite de resistência à tração neste material. Tal aumento na resistência não foi observado nos nanocompósitos, já que estes sofreram fratura antes de atingirem o nível de deformação crítico para causar o alinhamento das cadeias. Os aglomerados de nHA que foram observados por MEV e MOLP na matriz de PEEK atuaram como pontos concentradores de tensão em meio à matriz polimérica contínua, facilitando o surgimento e a propagação de trincas para os níveis de deformação mais elevados. Dessa forma, a nHA reduziu a alongação na ruptura do PEEK. Por exemplo, para a condição 1 de injeção, a alongação na ruptura para o PEEK puro que era de aproximadamente 161% caiu para



19% com a adição da nHA. Após o tratamento térmico, a elongação do PEEK puro passou de 133% para 9,6% com a adição de 10% em massa de nHA. No entanto, todas as amostras (tanto o PEEK como o nanocompósito, com e sem tratamento térmico), exibiram ponto de escoamento e a falha sempre ocorreu após iniciado o empescoçamento dos materiais (o qual se iniciava somente após 4% de deformação), indicando que, mesmo na ausência de um agente compatibilizante, os 10% em massa de nanohidroxiapatita adicionados à matriz de PEEK, não induziram um comportamento de fratura frágil e catastrófica no material. Tal fato é muito importante, pois evidencia que a matriz foi capaz de transferir alguma tensão para as nanopartículas.

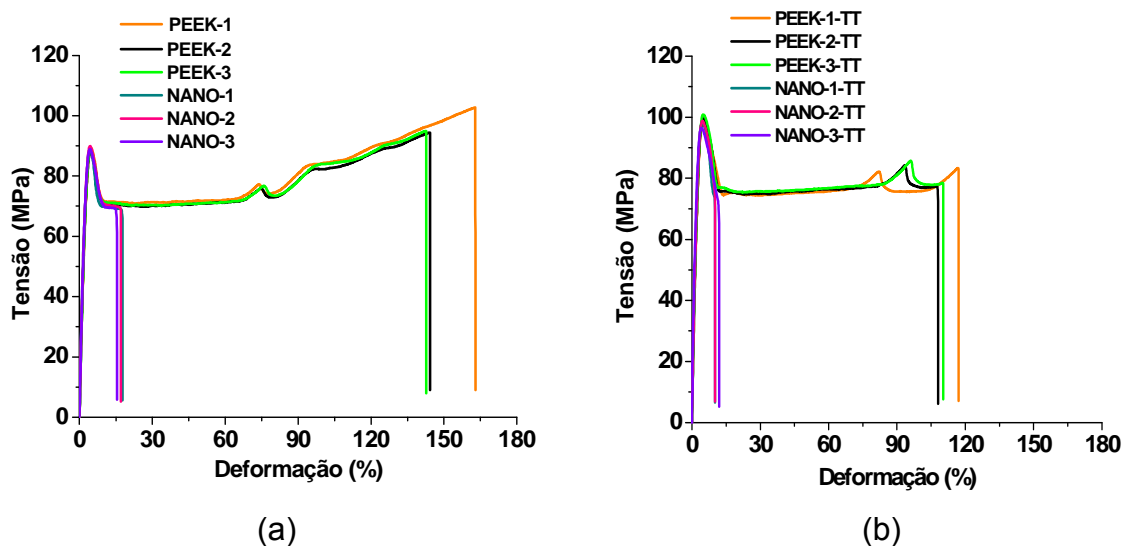


Figura 4.31 Curvas tensão versus deformação para o PEEK e nanocompósito PEEK/nHA injetados nas 3 condições de injeção: (a) amostras sem tratamento térmico; (b) amostras tratadas termicamente.

Tabela 4.10 Valores de LRT, módulo elástico, tensão de ruptura e deformação na ruptura, para os materiais submetidos aos ensaios de tração, antes e após sofrerem tratamento térmico. Os valores entre parênteses indicam a porcentagem de aumento do módulo elástico que a nanocarga promoveu em relação ao PEEK puro injetado nas mesmas condições que o nanocompósito.

<b>AMOSTRA</b>	<b>LRT (MPa)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_r</math> (%)</b>
<b>PEEK-1</b>	89,1 ± 0,3	3,5 ± 0,1	100,5 ± 4,9	161,5 ± 9,5
<b>PEEK-2</b>	87,6 ± 0,2	3,5 ± 0,1	95,7 ± 3,1	148,8 ± 8,2
<b>PEEK-3</b>	88,3 ± 0,3	3,6 ± 0,2	95,5 ± 0,9	144,3 ± 2,8
<b>NANO-1</b>	88,8 ± 0,2	3,9 ± 0,1 (12,0%)	68,7 ± 0,6	19,0 ± 6,3
<b>NANO-2</b>	90,0 ± 0,4	3,9 ± 0,1 (12,2%)	68,7 ± 1,4	18,8 ± 6,4
<b>NANO-3</b>	89,1 ± 0,2	4,06 ± 0,2 (12,5%)	68,5 ± 0,5	14,8 ± 3,1
<b>PEEK-1-TT</b>	98,5 ± 0,7	4,0 ± 0,03	87,5 ± 6,8	133,4 ± 20,7
<b>PEEK-2-TT</b>	98,6 ± 0,9	3,8 ± 0,1	83,3 ± 8,0	111,8 ± 24,8
<b>PEEK-3-TT</b>	98,1 ± 0,9	3,8 ± 0,1	87,5 ± 5,7	124,7 ± 10,7
<b>NANO-1-TT</b>	98,2 ± 0,4	4,4 ± 0,1 (11,4%)	73,2 ± 0,2	9,7 ± 0,5
<b>NANO-2-TT</b>	98,5 ± 0,9	4,4 ± 0,04 (14,7%)	74,0 ± 2,4	9,7 ± 0,5
<b>NANO-3-TT</b>	96,4 ± 0,4	4,4 ± 0,1 (15,4%)	71,7 ± 2,0	10,3 ± 2,1

Levita et al. [87], em um estudo com compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio ultrafino, desenvolveu um modelo empírico que assume que nenhuma adesão interfacial ocorreu entre o reforço e a matriz polimérica. Tal modelo é dado pela equação 4.1 e não leva em consideração o tamanho das partículas:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - (1,21(V_p)^{2/3})) \quad (4.1)$$

Onde  $\sigma_c$  é o LRT do compósito,  $\sigma_m$  é o LRT da matriz e  $V_p$  é a fração volumétrica de partículas adicionadas. Ao aplicar tal modelo ao nanocompósito PEEK/nHA, considerando-se  $V_p = 0,044$  e  $\sigma_m = 93\text{MPa}$ , o valor de  $\sigma_c$  do nanocompósito, caso não houvesse nenhuma adesão interfacial seria igual a aproximadamente 79MPa, ou seja, muito abaixo dos valores obtidos, indicando que houve alguma adesão interfacial entre as partículas de nHA e a matriz de PEEK. Provavelmente, esta adesão pode ser atribuída em sua maioria ao acoplamento mecânico devido às tensões térmicas interfaciais.

Em toda aplicação de engenharia, inclusive na aplicação para implantes, os materiais somente podem ser solicitados até no máximo os seus respectivos LRT já que, após este limite, os mesmos exibem tanta deformação plástica que acabam tornando-se inúteis. A principal desvantagem relacionada à adição de hidroxiapatita às matrizes poliméricas é a queda significativa do LRT [3,56], sendo que quanto maior o teor adicionado, maior é a queda observada. Dessa forma, conclui-se que a adição de 10% em massa da nHA não reduziu o LRT do PEEK, mantendo-o dentro da faixa do LRT do osso cortical e, ainda contribuiu para o aumento de até 15% no módulo elástico, o que faz com que o nanocompósito de PEEK/nHA seja compatível mecanicamente para aplicações que não envolvam alto suporte de carga, como reestruturação craniana e maxilofacial, falanges e metacarpos, por exemplo.

Yu et al. [88] estudaram compósitos de PEEK com teores de 10 a 40% em volume de hidroxiapatita e encontraram valores de módulo elástico entre 3 e 10 GPa e limite de resistência à tração entre 40 e 90 MPa. Os autores afirmam que estes resultados estão dentro do regime de propriedades do osso

cortical, tornando estes compósitos potenciais candidatos para aplicação como implantes (inclusive de suporte de carga).

#### **4.7. Avaliação da Resistência ao Impacto IZOD sob Entalhe**

Os valores obtidos de resistência ao impacto IZOD sob entalhe para o PEEK e o nanocompósito com e sem tratamento térmico, para as três condições de injeção estudadas, constam na Tabela 4.11. Normalmente, com a adição de nanocargas, a rigidez do sistema eleva-se, tornando o material mais frágil e mais propenso a iniciação e propagação de trincas, promovendo a queda da resistência ao impacto do nanocompósito em relação à matriz polimérica pura [50,60,89,0]. Outra consequência da adição de nanocargas em uma matriz polimérica é que as mesmas podem restringir a movimentação molecular do polímero e, dessa forma, reduzir a quantidade de energia consumida na deformação plástica da matriz.

No entanto, para os nanocompósitos produzidos, tal fato não ocorreu, e a resistência ao impacto do PEEK puro foi mantida. Isso sugere que a interface nanocarga/matriz formada não possui elevada resistência, dessa forma, o desacoplamento interfacial acaba por dissipar energia, fazendo com que a resistência ao impacto do nanocompósito se mantenha elevada, no mesmo nível da RI da matriz de PEEK pura. Além disso, o fato da RI do PEEK não ter diminuído com a adição da nHA, sugere que grandes aglomerados de partículas não estão presentes, já que grandes aglomerados levam a uma redução na energia de impacto e fratura prematura devido à alta concentração de tensão [91].

As diferentes condições de injeção não alteraram de forma significativa a resistência ao impacto dos materiais. Após o tratamento térmico, houve uma queda na RI tanto do material puro, como do nanocompósito, devido à um aumento no grau de cristalinidade de ambos.

Tabela 4.11 Valores de resistência ao impacto IZOD sob entalhe para os materiais em estudo com e sem tratamento térmico nas diversas condições de injeção.

Condição de Injeção	Resistência ao Impacto IZOD sob entalhe (J/m)			
	I-PEEK	I-NANO	I-PEEK-TT	I-NANO-TT
1	52,38 ± 3,32	54,30 ± 2,67	44,77 ± 4,35	42,48 ± 1,58
2	51,33 ± 2,45	50,19 ± 2,03	45,12 ± 3,70	44,68 ± 3,02
3	51,43 ± 1,89	56,45 ± 1,22	40,38 ± 1,81	44,31 ± 3,31

#### 4.8. Avaliação da Vida em Fadiga dos Materiais

Como dito anteriormente, os valores máximos de tensão aplicados durante os ensaios de fadiga foram determinados por meio dos ensaios de tração e corresponderam a 30, 50 e 75% do LRT dos materiais. Estes valores estão presentes na Tabela 4.12.

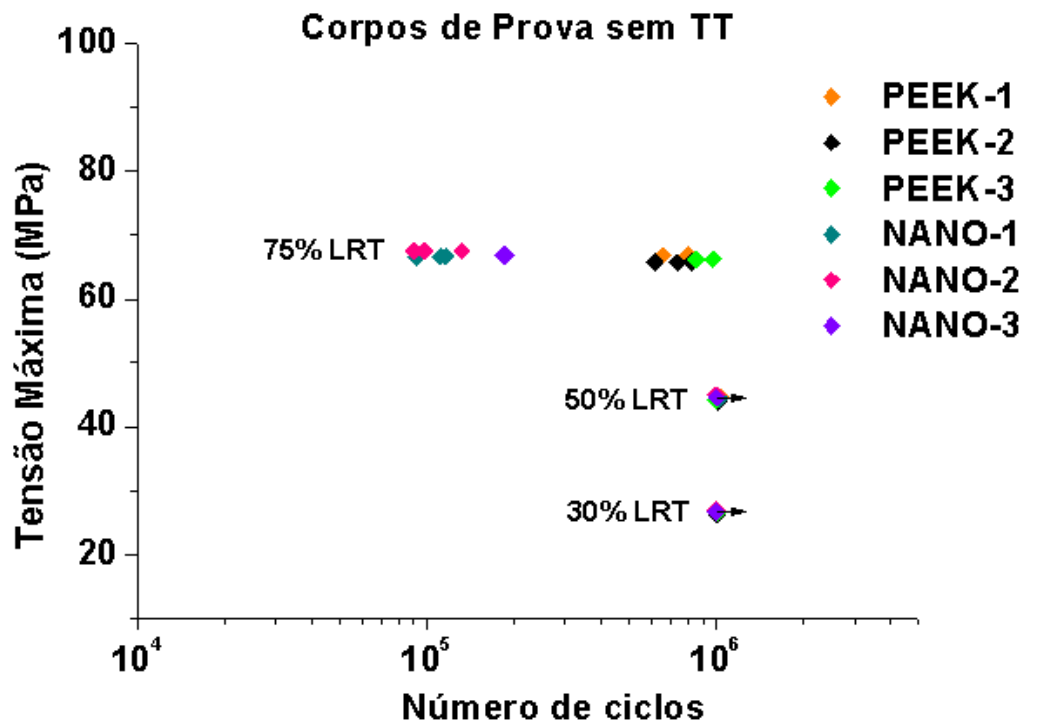
A Figura 4.32 mostra as curvas de tensão máxima aplicada versus o número de ciclos para a falha (S-N) obtidas pelos ensaios de fadiga realizados no PEEK e no nanocompósito para todas as condições de injeção. A dispersão de valores em ensaios de fadiga é muito comum e, portanto, não é utilizado calcular médias e plotar somente um valor médio do número de ciclos que o material suportou até a falha. O que se faz, normalmente, é colocar o número de ciclos referente a cada um dos corpos de prova. Neste estudo, foram ensaiados 3 corpos de prova para cada nível de tensão para cada um dos materiais.

As setas pretas presentes ao lado de alguns símbolos na Figura 4.32a e 4.32b indicam que o material foi solicitado até  $10^6$  ciclos e não sofreu falha. Dessa forma, observa-se que todos os corpos de prova, de ambos os materiais, com e sem tratamento térmico, injetados em todas as condições não apresentaram falha para os valores de tensão máxima aplicados referentes a 30% e 50% do limite de resistência à tração dos materiais.

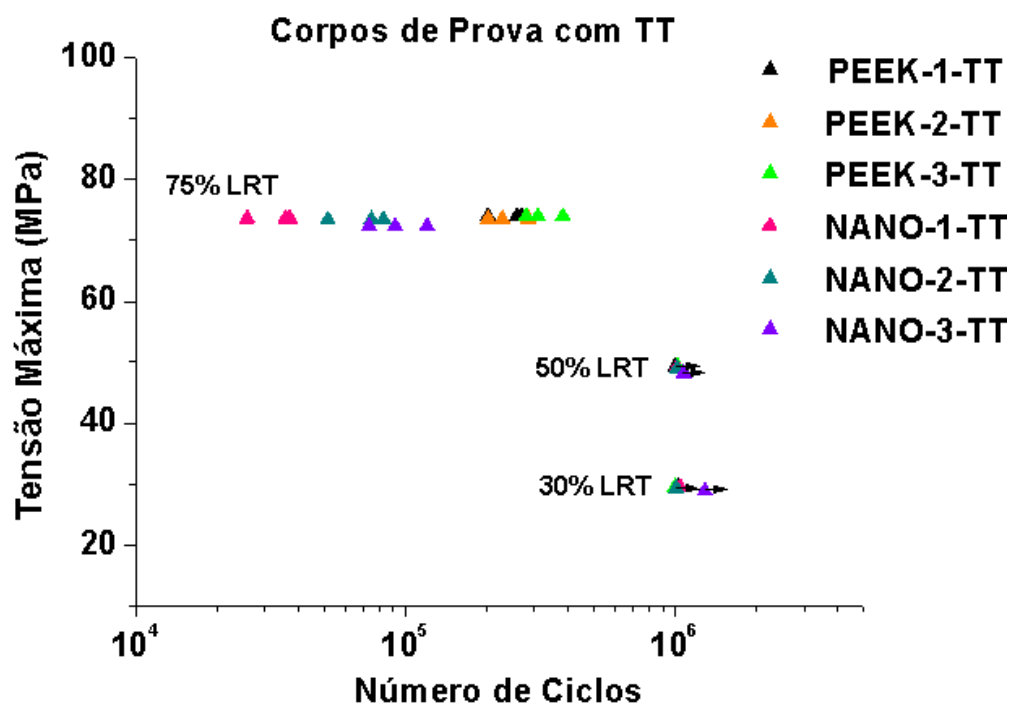
Tabela 4.12 Valores de tensão máxima aplicados durante os ensaios de fadiga realizados em todos os corpos de prova.

<b>Amostra</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx}}= 30\%LRT</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx}}= 50\%LRT</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx}}= 75\%LRT</math> (MPa)</b>
<b>PEEK-1</b>	26,7	44,5	66,8
<b>PEEK-2</b>	26,3	43,8	65,7
<b>PEEK-3</b>	26,5	44,1	66,2
<b>NANO-1</b>	26,6	44,4	66,6
<b>NANO-2</b>	27,0	45,0	67,5
<b>NANO-3</b>	26,7	44,6	66,8
<b>PEEK-1-TT</b>	29,4	49,0	73,5
<b>PEEK-2-TT</b>	29,6	49,3	74,0
<b>PEEK-3-TT</b>	29,6	49,3	73,9
<b>NANO-1-TT</b>	29,4	49,0	73,4
<b>NANO-2-TT</b>	29,4	49,1	73,6
<b>NANO-3-TT</b>	28,9	48,2	72,3

Para os valores de tensão máxima equivalentes a 75% do LRT, a falha ocorreu para todos os corpos de prova. No caso do PEEK puro sem tratamento térmico, a vida em fadiga observada foi de aproximadamente  $8,0 \times 10^5$  ciclos, enquanto que para os corpos de prova tratados termicamente esse valor foi de aproximadamente  $2,7 \times 10^5$  ciclos. Já no nanocompósito PEEK/nHA sem tratamento térmico, a vida em fadiga foi de aproximadamente  $1,1 \times 10^5$  ciclos; enquanto que o nanocompósito tratado termicamente apresentou valores mais dispersos em torno de  $7,5 \times 10^4$  ciclos. Os valores do número de ciclos necessários para a falha dos materiais para a tensão máxima aplicada equivalente a 75% do LRT podem ser melhor visualizados na Tabela 4.13.



(a)



(b)

Figura 4.32 Curvas de tensão máxima versus o número de ciclos para falha (S-N) para os materiais injetados: (a) corpos de prova sem tratamento térmico e (b) corpos de prova tratados termicamente.

Tabela 4.13 valores do número de ciclos necessários para a falha (N) dos materiais, para a tensão máxima aplicada de 75% do LRT.

Amostra	Número de Ciclos para Falha (N)		
	$\sigma_{\text{máx}} = 75\% \text{LRT}$		
<b>PEEK-1</b>	802.976	799.957	651.075
<b>PEEK-2</b>	611.358	731.856	822.710
<b>PEEK-3</b>	851.277	972.455	931.173
<b>NANO-1</b>	116.204	92.064	111.390
<b>NANO-2</b>	98.120	132.195	90.147
<b>NANO-3</b>	187.293	184.201	185.661
<b>PEEK-1-TT</b>	284.894	228.471	202.148
<b>PEEK-2-TT</b>	259.188	202.132	268.950
<b>PEEK-3-TT</b>	383.129	309.441	279.940
<b>NANO-1-TT</b>	134.480	74.920	82.767
<b>NANO-2-TT</b>	37.280	35.949	25.905
<b>NANO-3-TT</b>	91.523	73.279	120.278

A redução na vida em fadiga para o nanocompósito já era esperada, uma vez que a presença das nanopartículas gera uma grande área de interfaces dentro do material, propensas à iniciação e propagação de trincas, como pode ser verificado na Figura 4.33, com o modelo proposto por Tang et al. [17].



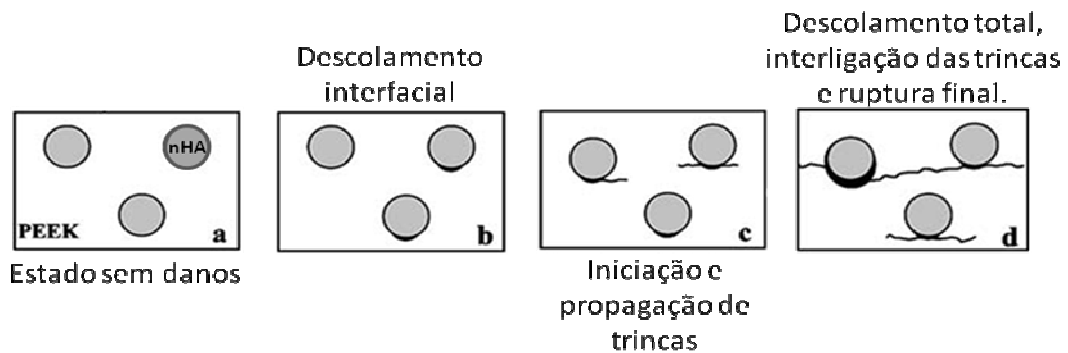


Figura 4.33 Esquematização da falha por fadiga em compósitos de PEEK/HA. Adaptado de [17].

Com a realização do tratamento térmico, também se observou uma queda na vida em fadiga dos materiais, já que a maior rigidez do sistema provavelmente facilitou a iniciação de trincas. Saib et al. [92] verificou em seus estudos de monitoramento de crescimento de trincas que, após tratamento térmico, o PEEK com maior grau de cristalinidade apresentou maior resistência ao crescimento de trinca por fadiga. O autor atribuiu tal fato ao aumento no grau de ordenação e no número dos cristalitos, o que resultou em mais energia sendo requerida para deformar e fraturar o PEEK. No entanto, neste estudo os corpos de prova já possuíam trincas iniciais feitas com a ajuda de um entalhador, de forma que somente foi medida a propagação das trincas, e não sua iniciação. Já Sobieraj et al. [93] afirma em seu estudo sobre fadiga em PEEK que a maior parte do tempo em fadiga é gasta com a iniciação da trinca. Sendo que, quanto maior a vida em fadiga, maior é a relação entre o número de ciclos gastos para iniciar a trinca em relação ao número de ciclos gastos para propagá-la. Dessa forma, pelos resultados obtidos, podemos afirmar que o aumento do grau de cristalinidade dos materiais após o tratamento térmico ao mesmo tempo em que pode ter reduzido a velocidade de propagação da trinca, facilitou a sua iniciação devido à maior rigidez do sistema. Como a maior parte do tempo em fadiga é gasta com a iniciação da trinca, e esta foi facilitada pelo tratamento térmico, este teve um efeito no sentido de reduzir a vida em fadiga dos materiais.

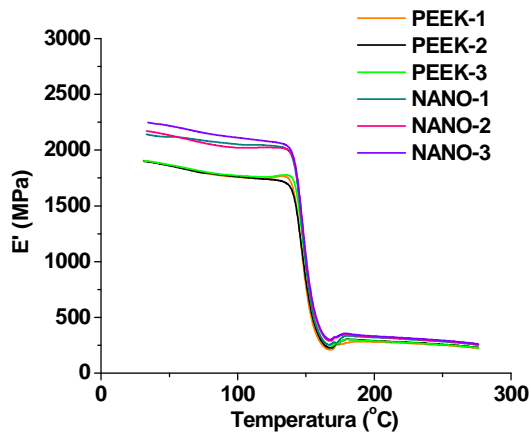
Durante os ensaios, foi acompanhado o aumento de temperatura dos corpos de prova. A temperatura máxima que os materiais atingiram foi de 33°C, para a solitação de 75% LRT (tanto com, como sem o tratamento térmico). Para as solitações de 30% LRT e 50% LRT, a temperatura dos corpos de prova se estabilizou em torno de 25°C e 27°C, respectivamente. Dessa forma, mesmo com uma solitação de 10Hz, o aquecimento dos corpos de prova permaneceu abaixo da temperatura fisiológica (36,5°C) e abaixo da  $T_g$  do PEEK (143°C). Além disso, o corpo humano é capaz de manter temperaturas relativamente estáveis ao redor de implantes [20]; sendo assim, os efeitos de variação de temperatura em serviço não precisam ser levados em consideração.

Em um estudo de compósitos de PEEK com hidroxiapatita esférica em teores variando de 10 a 30% em volume, Abu Bakar et al. [4] observou que, para tensões abaixo de 32,4 MPa os compósitos não apresentavam falha até  $10^6$  ciclos e, que para tensões máximas aplicadas na faixa entre 36,9 a 48,5 MPa os compósitos contendo de 10 a 30 vol% de HA fraturaram entre 6.285 e 506.502 ciclos. Os autores afirmaram que esse comportamento estava dentro do regime do osso cortical. Dessa forma, os resultados obtidos mostram que o nanocompósito de PEEK/nHA desenvolvido neste trabalho de mestrado também encontra-se dentro do regime do osso cortical, já que este não apresentou falha até  $10^6$  ciclos para tensões até 49 MPa e, para tensões entre 67 MPa e 73 MPa, a falha ocorreu entre 25.905 e 187.293 ciclos.

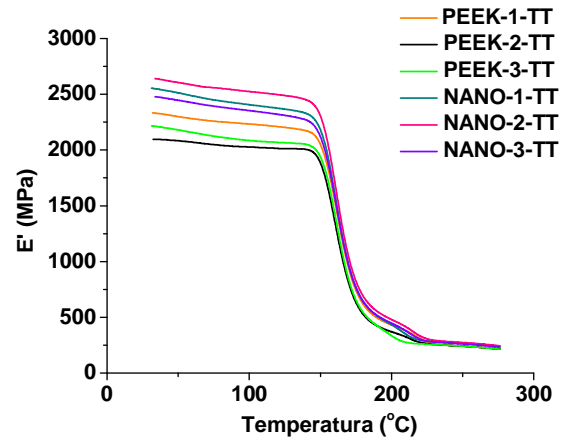
#### **4.9. Avaliação das Propriedades Termo-Dinâmico Mecânicas**

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados para avaliar o efeito da nanohidroxiapatita nas propriedades do PEEK. A Figura 4.34 mostra a dependência com a temperatura do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ) em cisalhamento e da tangente de delta ( $\tan\delta$ ) para o PEEK e o nanocompósito 90/10 para as diferentes condições de injeção, presença e ausência de tratamento térmico, medidas sob flexão. A Tabela 4.14 ilustra os

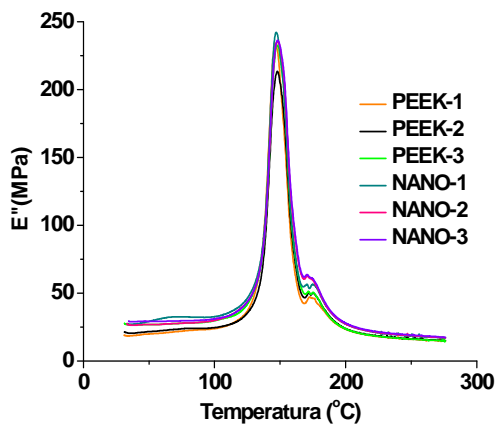
valores destas propriedades a 37°C (temperatura fisiológica) e também fornece os valores de  $T_g$  dos materiais medidos a partir do pico de  $E''$ .



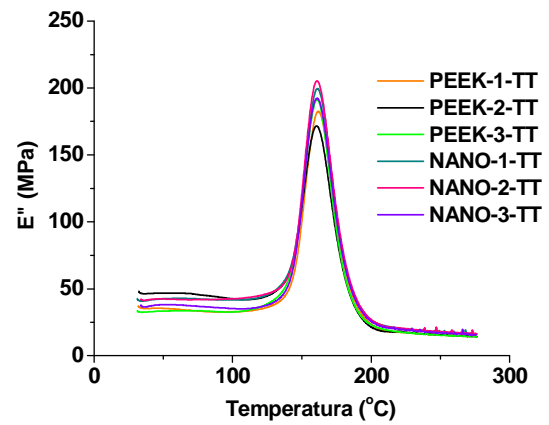
(a)



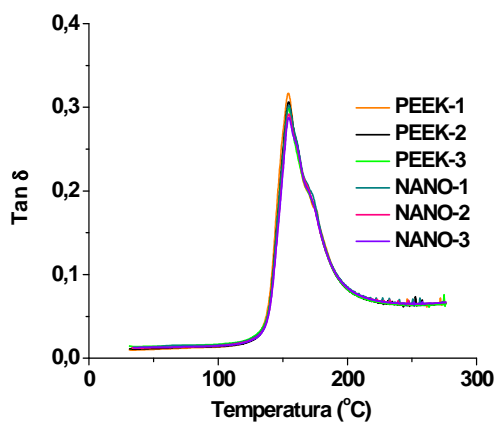
(b)



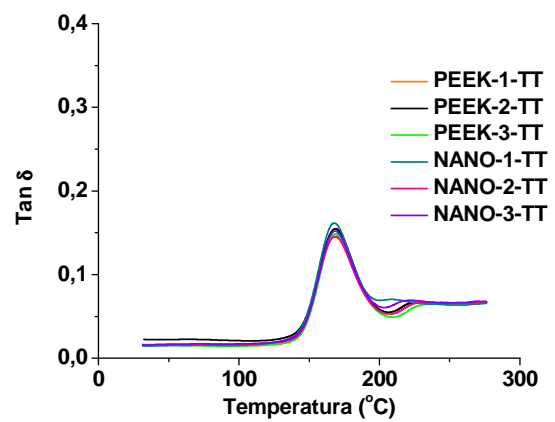
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.34  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan\delta$  em função da temperatura para: PEEK e nanocompósito sem tratamento térmico (a), (c) e (e); com tratamento térmico (b), (d) e (f). Os ensaios foram realizados a uma frequência de 1Hz.

Tabela 4.14 Valores de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan\delta$  medidos à 37°C e valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os materiais em estudo. Os valores de  $E'$  e  $E''$  entre parênteses ao lado dos valores das propriedades dos nanocompósitos indicam a porcentagem de aumento que estes obtiveram em relação ao PEEK puro injetado nas mesmas condições.

Amostra	$E'$ (GPa) à 37°C	$E''$ (MPa) à 37°C	$\tan\delta$ à 37°C	$T_g$ (°C) [pico de $E''$ ]
PEEK-C1	1,89	18,71	0,010	146,8
PEEK-C2	1,89	20,57	0,011	148,3
PEEK-C3	1,90	26,60	0,014	147,8
NANO-C1	2,13 (12,70%)	27,17(45,2%)	0,013	147,0
NANO-C2	2,16 (14,3%)	26,46 (28,6%)	0,012	148,2
NANO-C3	2,24 (17,9%)	29,1 (9,4%)	0,013	147,5
PEEK-C1-TT	2,33	35,31	0,015	162,6
PEEK-C2-TT	2,09	46,30	0,022	161,4
PEEK-C3-TT	2,21	32,60	0,015	161,0
NANO-C1-TT	2,54 (9,0%)	40,99 (16,1%)	0,016	161,7
NANO-C2-TT	2,63 (25,80%)	41,44 (-10,5%)	0,016	161,3
NANO-C3-TT	2,47 (11,8%)	36,47 (11,9%)	0,015	161,0

Na Figura 4.34a e 4.34b, observa-se que o módulo de armazenamento do PEEK e do nanocompósito decresce progressivamente com o aumento da

temperatura, com uma queda acentuada aproximadamente entre 135°C e 168°C para as amostras sem tratamento térmico e entre 140°C e 223°C para as amostras tratadas termicamente. Essa queda se relaciona com a temperatura de transição vítrea dos materiais, na qual a fase amorfa adquire mobilidade. Além disso, os resultados de DMTA mostraram que, para temperaturas abaixo da  $T_g$ , a adição de nHA levou a um aumento no módulo de armazenamento ( $E'$ ), o qual indica a habilidade de um material de armazenar energia e resistir à deformação. Dessa forma, as partículas de nHA agiram como reforço do nanocompósito, aumentando a rigidez do sistema. Foram obtidos aumentos de até 25,8%. O aumento em  $E'$  é consistente com o aumento no módulo elástico em tração dos materiais.

Entretanto, a adição da nanocarga não exerceu nenhum efeito sobre a temperatura de transição vítrea do PEEK, como indicado na Tabela 4.14, na qual observa-se que a  $T_g$  dos materiais ficou em torno de 147°C para as amostras sem tratamento térmico e, em torno de 161°C para as amostras tratadas termicamente, ou seja, somente o tratamento térmico exerceu influência significativa sobre a  $T_g$  dos materiais, já que reduziu a quantidade final de fase amorfa, como pode ser observado na Figura 4.34e e 4.34f, pela visível diminuição da altura dos picos de  $\tan\delta$ . As nanopartículas presentes em meio à matriz polimérica poderiam interagir com a mesma, aumentando ou reduzindo a  $T_g$  do PEEK. No entanto, neste estudo, os valores de  $T_g$  praticamente não foram afetados pela presença da nanocarga, independentemente da condição de injeção empregada. Tal fato pode ser atribuído à falta de reatividade entre as partículas de nHA e as moléculas de PEEK. Efeito semelhante foi observado por Lai et al. [94] quando estudou nanocompósitos de PEEK com nanosílica com e sem modificação superficial de ácido esteárico.

A adição de nHA em geral aumentou o módulo de perda ( $E''$ ) na temperatura fisiológica (37°C), como mostrado na Figura 4.34c e 4.34d e na Tabela 4.15, ou seja, ao mesmo tempo em que a nanocarga aumentou o armazenamento de energia, também aumentou a dissipação, resultando em

um nanocompósito com propriedade de amortecimento semelhante à da matriz de PEEK pura.

Em todas as curvas obtidas para os materiais sem tratamento térmico, foi observado um pequeno ombro ou pico após o pico principal de transição, no caso de  $E''$  e  $\tan\delta$ , ou após o decaimento brusco de  $E'$ . Após o tratamento térmico, tais picos ou ombros desapareceram. Segundo Malpass [95] no caso de peças moldadas por injeção, a história térmica induz vários efeitos de orientação, que podem gerar picos de amortecimento extras que desaparecem após um tratamento de recozimento, como ocorreu neste estudo.

O PEEK é um material viscoelástico, portanto tem a capacidade de armazenar energia sem a dissipação da mesma (medida como o módulo de armazenamento,  $E'$ ) e também possui a habilidade de dissipar energia sem armazená-la (medida como o módulo de perda,  $E''$ ). A dissipação de energia se manifesta como uma fricção interna ou amortecimento no material polimérico. Em um compósito, ou nanocompósito, a dissipação de energia também pode ser originada da interface matriz/reforço, onde a fricção entre as duas fases pode ocorrer. Essa fricção interna pode ser quantificada pelo coeficiente de amortecimento interno, também conhecido como tangente de delta, a qual é a razão entre a energia dissipada por ciclo pela energia armazenada durante o ciclo ( $\tan \delta = E''/E'$ ). No contexto de engenharia, uma elevada capacidade de amortecimento é essencial na redução de efeitos de vibrações indesejadas, na diminuição da amplitude de vibrações de ressonância para limites seguros e na redução de ruídos. No entanto, uma alta capacidade de amortecimento resulta em diminuição na estabilidade dimensional [96]. No caso de substituição óssea, é importante que o material utilizado retenha sua forma e tamanho durante o uso, já que tensões serão aplicadas por longos períodos de tempo. O PEEK possui excelentes propriedades para substituição óssea, inclusive amortecimento e estabilidade dimensional adequadas e, verificou-se que para os valores de  $\tan\delta$  a 37°C, a adição da nHA não modificou essas duas propriedades. Dessa forma, o nanocompósito PEEK/nHA também terá as características de amortecimento e estabilidade térmica necessárias à substituição óssea.

#### 4.10. Adesão Celular

Tanto nas amostras de PEEK como nas do nanocompósito, verificou-se a proliferação das células ASC, como pode ser visualizado na Figura 4.35. No entanto, devido à presença das nanopartículas de hidroxiapatita, a proliferação destas células ocorreu de forma mais rápida no nanocompósito, de forma que, após 5 dias de cultura, a manta de células formada na superfície do nanocompósito é mais densa e fechada do que a formada na superfície do PEEK puro, como mostra a Figura 4.36, indicando que a resposta biológica é mais favorável ao nanocompósito do que ao PEEK. As Figuras 4.37 e 4.38 fornecem o mesmo resultado para maiores tamanhos de aumento.

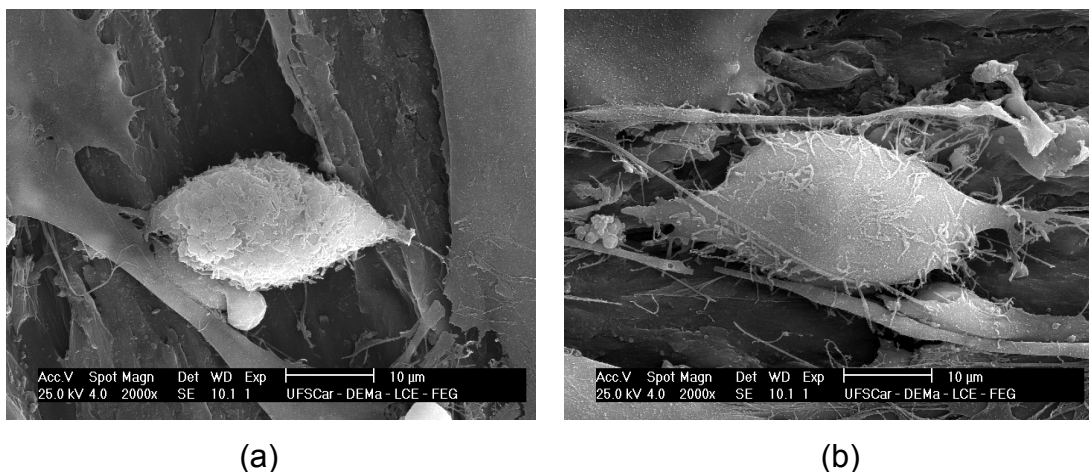


Figura 4.35 Células ASC aderidas sobre a superfície das amostras de (a) PEEK e (b) nanocompósito PEEK/nHA.

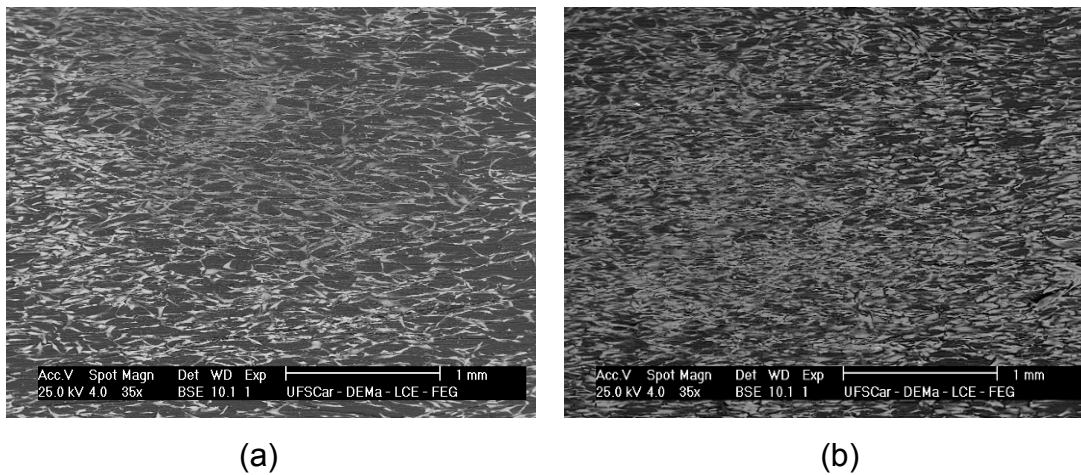


Figura 4.36 Manta de células ASC formada sobre a superfície do PEEK (a); e do nanocompósito PEEK/nHA (b); para um aumento de 36x.

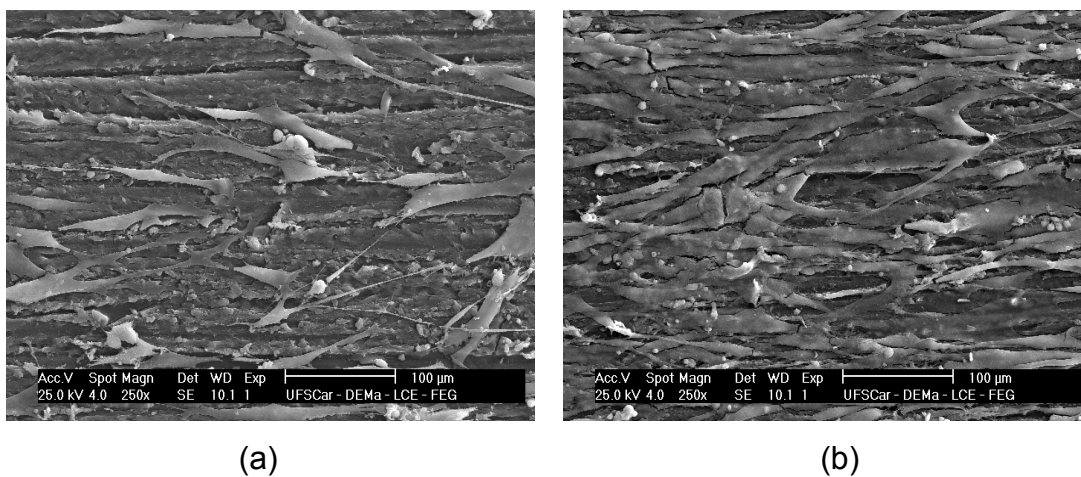


Figura 4.37 Manta de células ASC formada sobre a superfície do PEEK (a); e do nanocompósito PEEK/nHA (b); para um aumento de 250x.



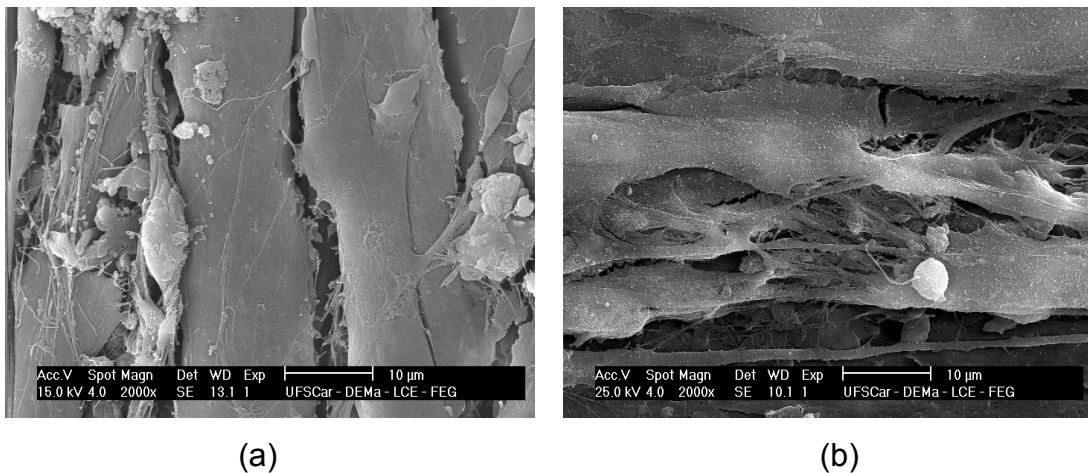


Figura 4.38 Manta de células ASC formada sobre a superfície do PEEK (a); e do nanocompósito PEEK/nHA (b); para um aumento de 2000x.

As imagens obtidas nesse estudo são semelhantes à imagens obtidas por Huang et al. [97] em um estudo no qual verificou as propriedades biológicas “*in vitro*” do HAPEX<sup>®</sup> (Polietileno com 40%vol. de hidroxiapatita) imerso em células primárias de osteoblastos humanos (HOB). O resultado obtido pelo autor pode ser visualizado na Figura 4.39.

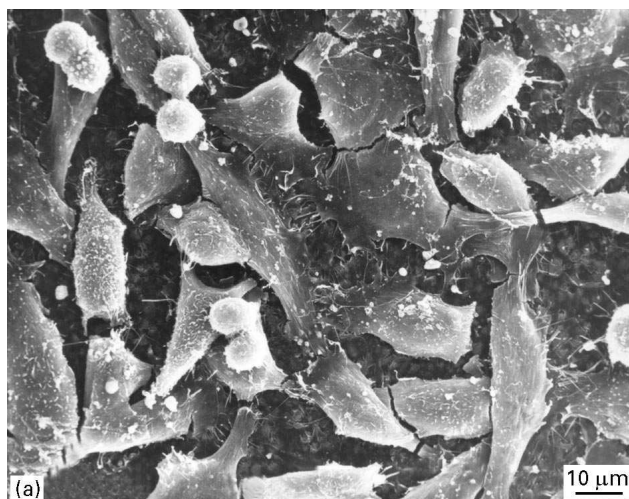


Figura 4.39 Superfície do HAPEX coberta por uma camada de células HOB após 24h de cultura [97].



## 5. CONCLUSÕES

Como principais conclusões deste trabalho tem-se que:

- A adição de 10% em massa da nHA não reduziu o LRT do PEEK, mantendo-o dentro da faixa do LRT do osso cortical e, ainda contribuiu para o aumento de até 15% no módulo elástico, o que faz com que o nanocompósito de PEEK/nHA seja compatível mecânicamente para aplicações como implante que não envolvam alto suporte de carga, como reestruturação craniana e maxilofacial, falanges e metacarpos, por exemplo.

- Para a vida em fadiga, a adição da nHA promoveu a redução desta propriedade em relação ao PEEK puro, no entanto, os resultados obtidos mostram que o nanocompósito de PEEK/nHA desenvolvido neste trabalho de mestrado também encontra-se dentro do regime do osso cortical.

- Os resultados de DMTA mostraram que as partículas de nHA agiram como reforço do nanocompósito, aumentando o módulo de armazenamento ( $E'$ ) em até 25,8%. Além de também ter aumentado o módulo de perda ( $E''$ ) na temperatura fisiológica (37°C), ou seja, ao mesmo tempo em que a nanocarga aumentou o armazenamento de energia, também aumentou a dissipação, resultando em um nanocompósito com propriedade de amortecimento semelhante à da matriz de PEEK, a qual possui excelentes propriedades para substituição óssea, inclusive amortecimento e estabilidade dimensional adequadas. Entretanto, a adição da nanocarga não exerceu nenhum efeito sobre a temperatura de transição vítrea do PEEK.

- Por fim, devido à presença das nanopartículas de hidroxiapatita, a proliferação de células-tronco adultas ocorreu de forma mais rápida no nanocompósito, indicando que a resposta biológica é mais favorável ao nanocompósito do que ao PEEK puro.

Como conclusões secundárias deste trabalho, tem-se que:

- O aumento no tempo de mistura dos nanocompósitos no reômetro de torque HAAKE levou a uma melhor distribuição e dispersão da nHA no entanto; para tempos muito longos o PEEK inicia o processo de degradação por ramificação.

- Nos teores utilizados, a nHA não alterou significativamente as propriedades reológicas do PEEK, mas aumentou o grau de cristalinidade da matriz. Além disso, mesmo abaixo do limite de percolação teórico, a nHA promoveu o reforço da matriz devido à suas dimensões nanométricas.
- Após a extrusão, verificou-se que mesmo com um pequeno tempo de residência, foi possível obter uma morfologia bem distribuída devido às altas taxas de cisalhamento aplicadas pelo equipamento. Além disso, foram obtidos indícios de que houve alguma interação entre carga e matriz.
- Observou-se que a adição de nHA promoveu um pequeno aumento no grau de cristalinidade global das amostras.
- A adição de 10% em massa de nHA não resultou em queda na resistência ao impacto do nanocompósito em relação ao PEEK puro.
- A variação nas condições de injeção não promoveram diferenças significativas nas propriedades dos materiais.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos com nHA com uma geometria de maior razão de aspecto (acicular ou bastonetes), pois possuem maior poder de reforço e menor limite de percolação.
- Buscar um tipo de compatibilizante estável nas temperaturas de processamento e biologicamente aceitável;
- Realizar estudos de fadiga para tempos maiores que 1 milhão de ciclos, a fim de avaliar qual a vida em fadiga real do nanocompósito para tensões abaixo de 75%LRT.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIM, M. M.; BOAHENE, K. D. O.; BYRNE, P. J. Use of Customized Polyetheretherketone (PEEK)Implants in the Reconstruction of Complex Maxillofacial Defects. **Archives of Facial Plastic Surgery**, v. 11, p. 53-57, 2009.
2. ORÉFICE, R. L. **Biomateriais: fundamentos e aplicações, cap.04** Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
3. ABU BAKAR, M. S.; CHEANG, P.; KHOR, K.A. Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite–polyetheretherketone biocomposites. **Composites Science and Technology**, vol. 63, p. 421–425, 2003.
4. ABU BAKAR, M. S.; CHENG, M. H. W.; TANG, S. M.; YU, S. C.; LIAO, K.; TAN, C. T. ; KHOR, K; CHEANG, P. A. Tensile properties, tension–tension fatigue and biological response of polyetheretherketone–hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. **Biomaterials**, vol. 24, p. 2245-2250, 2003.
5. 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.
6. WEBSTER, T. J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R. H.; SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R. Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. **Biomaterials**, vol. 21, p. 1803-1810, 2000.
7. WEBSTER, T. J.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R.W. Mechanisms of enhanced osteoblast adhesion on nanophase alumina involve vitronectin. **Tissue Engineering**, vol. 7, p. 291–301, 2001.
8. YAO, C.; PERLA, V.; MCKENZIE, J. Anodized Ti and Ti6A14V possessing nanometer surface features enhance osteoblast adhesion. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, vol. 1, p. 68–77, 2005
9. PERLA, V.; WEBSTER, T. J. Better osteoblast adhesion on nanoparticulate selenium-a promising orthopedic implant material. **Journal of Biomedical Materials Research**, vol. 75, p. 356–364, 2005.

10. ROEDER, R. K.; CONVERSE, G. L.; KANE, R. J.; YUE, W. Hydroxyapatite-Reinforced Polymer Biocomposites for Synthetic Bone Substitutes. **Biological Materials Science**, p. 38-45, 2008.
11. CHRISTENSON, E. M.; ANSETH, K. S.; VAN DEN BEUCKEN, J. J. J. P.; CHAN, C. K.; ERCAN, B.; JANSEN, J. A.; LAURENCIN, C. T.; LI, W.-J.; MURUGAN, R.; NAIR, L. S.; RAMAKRISHNA, S.; TUAN, R. S.; WEBSTER, T. J.; MIKOS, A. G. Nanobiomaterial Applications in Orthopedics **Journal of Orthopaedic Research**, p. 11-22, 2007.
12. WILLIAMS, D.F. (Ed.) **Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials** Amsterdam: Elsevier, 1987.
13. BLACK, J. **Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility segunda edição** Nova York: Marcel Dekker, 1992.
14. KATTI, K. S. Biomaterials in total joint replacement. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 39, p. 133–142, 2004.
15. CHEN, D. Z.; TANG, C. Y.; CHAN, K. C.; TSUI, C. P.; YU, P. H. F.; LEUNG, M. C. P.; USKOKOVIC, P. S. Dynamic mechanical properties and in vitro bioactivity of PHBV/HA nanocomposite. **Composites Science and Technology**, vol. 67, p. 1617–1626, 2007.
16. CHENG, L.; LI, Y.; ZUO, Y.; LI, J.; WANG, H. Nano-hydroxyapatite/polyamide 6 scaffold as potential tissue engineered bone substitutes. **Materials Research Innovations**, vol. 12, p. 192-199, 2008.
17. TANG, S. M.; CHEANG, P.; ABUBAKAR, M. S.; KHOR, K. A.; LIAO, K. Tension–tension fatigue behavior of hydroxyapatite reinforced polyetheretherketone composites. **International Journal of Fatigue**, vol. 26, p. 49-57, 2004.
18. MEENAN, B. J.; MCCLOREY, C.; AKAY, M. Thermal analysis studies of poly(etheretherketone)/hydroxyapatite biocomposite mixtures. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, vol. 11, p. 481-489, 2000.
19. WANG, L.; WENG, L.; SONG, S.; SUN, Q. Mechanical properties and microstructure of polyetheretherketone–hydroxyapatite nanocomposite materials. **Materials Letters**, vol. 64, p. 2201–2204, 2010.



20. EVANS, S. L.; GREGSON, P. J. Composite technology in load-bearing orthopaedic implants. **Biomaterials**, vol. 19 p.1329-1342, 1998.
21. SUNDARESAN, M. J.; HENNEKE, E. G.; REIFSNIDER, K. L. Prediction of fatigue life of composite femoral prostheses using acoustic-emission technique. **Journal of Composites Technology Research**, vol.16, p. 127-131, 1994.
22. KAPLAN, F. S.; HAYES, W. C.; KEAVENY, T. M. **Bone biology**. In: Simon SR, editor. Orthopedic basic science. Columbus, OH: American Academy of Orthopedic Surgeons, p 127–185, 1994.
23. RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; LIU, H.; ZENG, H.; WETZEL, B.; FRIEDRICH, K. Microstructure and tribological behavior of Polymeric nanocomposites. **Industrial Lubrication and Tribology**, vol. 53, Number 2, p. 72-77, 2001.
24. VAN BLITTERSWIJK, C. A.; GROTE, J. J.; KUIJPERS, W.; DAEMS, W. T.; DE GROOT, K. A. Macropore tissue ingrowth: a quantitative and qualitative study on hydroxyapatite ceramic. **Biomaterials**, vol. 7, p. 137-143, 1986.
25. RHO, J.Y.; KUHN-SPEARING, L.; ZIOUPOS, P. Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. **Medical Engineering & Physics**, vol. 20, p. 92–102, 1998.
26. TURNER, C. H.; WANG, T.; BURR, D. B. Shear Strength and Fatigue Properties of Human Cortical Bone Determined from Pure Shear Tests. **Calcified Tissue International**, v. 69, p. 373–378, 2001.
27. BONFIELD, W.; WANG, M.; TANNER, K. E. Interfaces in analogue biomaterials. **Acta Materialia**, v. 46, No. 7, p. 2509-2518, 1998.
28. WANG, M.; PORTER, D.; BONFIELD, W. Processing, characterization, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites. **British Ceramics Transactions**, v. 93, p.91–95, 1994.
29. KURTZ, S. M.; DEVINE, J.N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**, vol.28, p. 4845-4869, 2007.
30. TOTH, J. M.; WANG, M.; ESTES, B. T.; SCIFERT, J. L.; SEIM, H. B.; TURNER, A. S. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. **Biomaterials**, vol. 27, p. 324–334, 2006.

31. KUMAR, S.; ANDERSON, D. P.; ADAMS, W. W. Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether- ketone). **Polymer**, vol. 27, p. 329-336, 1986.
32. WANG A, LIN R, STARK C, DUMBLETON JH. Suitability and limitations of carbon fiber reinforced PEEK composites as bearing surfaces for total joint replacements. **Wear**, vol. 225–229, p. 724–727, 1999.
33. EANES, E. D. Crystal growth of mineral phases in skeletal tissues. **Progress in Crystal Growth and Characterization**, vol. 3, p. 3-15, 1980.
34. BAGAMBISA, F. B.; JOOS, U.; SCHILLI, W. Mechanisms and structure of the bond between bone and hydroxyapatite ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, vol. 27, p.1047-1055, 1993.
35. ROSSI, A. M.; TERRA, J.; MAVROPOULOS, E.; MOREIRA, E. L. A ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista do CBPF**. Disponível em: <http://www.cbpf.br/RevistaCBPF/pdf/BioMat.pdf>. Acesso: fevereiro de 2009.
36. KAY, M. I. Crystal Structure of Hydroxyapatite. **Nature**, vol. 204, p.1050-1055, 1964.
37. COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 29-38, 2009.
38. PANG, X.; ZENG, H. LIU, J.; WEI, S.; ZHENG, Y. The Properties of Nanohydroxyapatite Materials and its Biological Effects. **Materials Sciences and Applications**, vol. 1, p. 81-90, 2010.
39. YASUDA, H. Y.; MAHARA, S.; UMAKOSHI, Y.; IMATAZO, S.; EBISU, S. Microstructure and mechanical property of synthesized hydroxyapatite prepared by colloidal process. **Biomaterials**, vol. 21, p. 2045-2049, 2000.
40. RODRIGUEZ-LORENZO, L. M.; VALLER-REGI, M.; FERREIRA, J. M. F. Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder. **Biomaterials**, v. 22, p. 583-588, 2001.
41. LI, L.; YANG, G. In situ synthesis of bone-like hydroxyapatite/polyamide6 nanocomposites. **Polymer International**, v. 57, p. 1226–1234, 2008.

42. TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 53, p. 73 –197, 2006.
43. 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.
44. RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Munich: Hanser Published, 4<sup>a</sup> ed., 2001.
45. MANAS-ZLOCZOWER, I.; TADMOR, Z. **Mixing and compounding of polymers – theory and practice**. New York: Hanser Publishers, 1994.
46. FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix of molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929 – 9940, 2001.
47. MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
48. MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; LOTTI, C.; BRETAS, R. E. S. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, Brasil, 07 a 11 out 2007.
49. BANGARUSAMPATH, D. S.; RUCKDÄSCHEL H.; ALTSTÄDT, V.; SANDLER, J. K. W.; GARRAY, D.; SHAFFER, M. S. P. Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. **Polymer**, v. 50, p. 5803-5811, 2009.
50. ZHAO, Y.; ZHANG, S. L.; ZHANG, C. F.; ZHOU, Z.; WANG, G. B. Study on poly(ether ether ketone)/organically modified montmorillonite composites. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 38, p. 279-283, 2009.
51. ANDERSEN, P. G. **The Werner and Pfleiderer twin-screw co-rotating extruder system**, em **Plastics compounding – equipment and processing**. Munich: Hanser Publishers, 1998.
52. DREIBLATT, A.; EISE, K. “**Intermeshing corotating twin-screw extruders**”, em **Mixing in polymer processing**, ed. Rauwendaal, C. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991.

53. SOUSA, J. A.; HAGE Jr., E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.
54. WANG, M.; DEB, S.; BONFIELD, W. Chemically coupled hydroxyapatite-Polyethylene composites: processing and characterisation. **Materials Letters**, v. 44, p. 119–124, 2000.
55. WANG, M.; BONFIELD, W. Chemically coupled hydroxyapatite-Polyethylene composites: structure and properties. **Biomaterials**, v. 22, p. 1311-1320, 2001.
56. CONVERSE, G. L.; YUE, W.; ROEDER, R. K. Processing and tensile properties of hydroxyapatite-whisker-reinforced polyetheretherketone. **Biomaterials**, v. 28, p. 927-935, 2007.
57. GAO, S.L.; KIM, J.K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. **Composites: Part A**, v. 31, p. 517–530, 2000.
58. ABU BAKAR, M. S.; CHEANG, P.; KHOR, K. A. Tensile properties and microstructural analysis of spheroidized hydroxyapatite/poly (etheretherketone) biocomposites. **Materials Science and Engineering**, vol. 345, p. 55-63, 2003.
59. ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q.; PAUL, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 5, p. 1574 – 1592, 2005.
60. LIU, Z.; CHEN, K.; YAN, D. Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, vol. 23, p. 323 – 331, 2004.
61. KONISHI, Y.; CAKMAK, M. Structural hierarchy developed in injection molding of nylon 6/clay/carbon black nanocomposites. **Polymer**, vol. 46, 4811-4826, 2005.
62. JIE, W.; YUBAO, L.; WEIQUN, C.; YI, Z. A study on nano-composite of hydroxyapatite and polyamide. **Journal of Materials Science**. vol. 38, p. 3303–3306, 2003.

63. ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. Rheological characterization of poly styrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, vol. 46, p. 8641-8660, 2005.
64. BEATRICE, C. A. G.; ALVES, R. M. V.; BRANCIFORTI, M. C. e BRETAS, R. E. S. Rheological, Mechanical, Optical, and Transport Properties of Blown Films of Polyamide 6/Residual Monomer/Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 116, 3581-3592, 2010.
65. WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7513 – 7518, 2003.
66. LORENZ, C. D.; ZIFF, R. M. Precise determination of the critical percolation threshold for the three-dimensional "Swiss cheese" model using a growth algorithm. **Journal of Chemical Physics**, vol. 114, n° 8, p. 3659-3661, 2001.
67. GIANNELIS, E. P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. **Applied Organometallic Chemistry**, vol. 12, 675–80, 1998.
68. BISWAS, M.; RAY, S. S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites. **New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies**, vol. 155, 167–221, 2001.
69. JORDAN, J., JACOB, K.I., TANNENBAUM, R., SHARAF, M.A., JASIUK, I., Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. **Materials Science and Engineering A**, vol. 393, p. 1–11, 2005.
70. BALAJI, V.; TIWARI, A. N.; GOYAL, R. K. Fabrication and Properties of High Performance PEEK/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 119, p. 311–318, 2011.
71. KUO, M.C.; TSAI, C. M.; HUANG, J. C.; CHEN, M. PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 90, p. 185-195, 2005.
72. TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: a review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, p. 825–837, 2000.

73. CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**, 2nd Ed. Pergamon Press, Oxford (1987).
74. TRANTINA, G.; NIMMER, R. **Structural analysis of termoplastic components**. Ed. Peggy Malnati. Mc Graw Hill International Edition. Mechanical Engineering Series (1994).
75. OSSWALD, T. & MENGES, G. **Materials Science of Polymers for Engineers**, Hanser Publi, Munich (1995).
76. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição. Editora LCT (2000)
77. CANEVAROLO, S. V.; **Técnicas de caracterização de polímeros**, Artliber, 2004.
78. KHAN, A.; MOHTASHIM H. S. C.; TAE-SUN C. Correlating dynamical mechanical properties with temperature and clay composition of polymer-clay nanocomposites **Computational Materials Science**, vol. 45, p. 257–265, 2009.
79. SENDER, C.; DANTRAS, E.; DANTRAS-LAFFONT, L.; LACOSTE, M. H.; DANDURAND, J.; MAUZAC, M.; LACOUT, J. L.; LAVERGNE, C.; DEMONT, Ph.; BERNE, A.; LACABANNE, C. Dynamic Mechanical Properties of a Biomimetic Hydroxyapatite/Polyamide 6,9 Nanocomposite. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, p. 628-635, 2007.
80. [www.solvayplastics.com](http://www.solvayplastics.com), acessado em 24 de janeiro de 2011.
81. [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), acessado em 24 de janeiro de 2011.
82. BLUNDELL, D. J.; OSBORN, B. N. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). **Polymer**, v. 24, p. 953-958, 1983.
83. HAY, J. N.; KEMMISH, D. J. Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones). **Polymer**, v. 28, p. 2047-2051, 1987.
84. JONAS, A; LEGRAS, R. Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone). **Polymer**, vol. 32, p. 2691-2705, 1991.
85. LI, L.; LI, C. Y.; NI, C.; RONG, L.; HSIAO, B. Structure and crystallization behaviour of nylon 6,6/multi-walled carbon nanotube composites at low carbon nanotube contents. **Polymer**, v. 48, p.3452–3460, 2007.

86. DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; GÓMEZ, M. A.; MARCO, C.; ELLIS, G.; MARTÍNEZ, M. T.; ANSÓN, A.; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; MARTÍNEZ-RUBI, Y.; SIMARD, B. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. **Carbon**, v. 47, p. 3079-3090, 2009.
87. LEVITA, G.; MARCHETTI, A.; LAZZERI, A. Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 10, p. 39-43, 1989.
88. YU, S.; HARIRAM, K. P.; KUMAR, R.; CHEANG, P.; AIK, K. K. In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites. **Biomaterials**, v. 26, p. 2343-2352, 2005.
89. ZHONG, Y. J.; XIE, G. Y.; SUI, G. X.; YANG, R. Poly(ether ether ketone) Composites Reinforced by Short Carbon Fibers and Zirconium Dioxide Nanoparticles: Mechanical Properties and Sliding Wear Behavior with Water Lubrication. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1711-1720, 2011.
90. ZHUANG, G. S.; SUI, G. X.; MENG, H.; SUN, Z. S.; YANG, R. Mechanical properties of potassium titanate whiskers reinforced poly(ether ether ketone) composites using different compounding processes. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1172-1181, 2007.
91. KNÖR, N.; WALTER, R.; HAUPERT, F. Mechanical and Thermal Properties of Nano-Titanium Dioxide-Reinforced Polyetheretherketone Produced by Optimized Twin Screw Extrusion. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 24, p. 185-205, 2011.
92. SAIB, K. S.; EVANS, W. J.; ISAAC, D. H. The role of microstructure during fatigue crack growth in poly(aryl ether ether ketone) (PEEK). **Polymer**, v. 34, p. 3198-3203, 1993.
93. SOBIERAJ, M. C.; MURPHY, J. E.; BRINKMAN, J. G.; KURTZ, S. M.; RIMNAC, C. M. Notched fatigue behavior of PEEK. **Biomaterials**, v. 31, p. 9156-9162, 2010.

94. LAI, Y. H.; KUO, M.C.; HUANG, J. C.; CHEN, M. On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica. **Materials Science and Engineering A**, v. 458, p. 158-169, 2007.
95. MALPASS, V. E. Applied Polymer Symposia, No.12, p.267, 1969.
96. WANG, M.; JOSEPH, R.; BONFIELD, W. Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology. **Biomaterials**, v. 19, p. 2357-2366, 1998.
97. HUANG, J.; DI SILVIO, L.; WANG, M.; TANNER, K. E.; BONFIELD, W. In vitro mechanical and biological assessment of hydroxyapatite-reinforced polyethylene composite. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, p. 775-779, 1997.