



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Manoella Reis Cardenuto

**COMPORTAMENTO MECÂNICO E BIOLÓGICO DE COMPÓSITOS DE PEEK
CONTENDO 2,5% E 5% EM PESO DE HAP MOLDADOS POR INJEÇÃO
TRATADOS TERMICAMENTE**

FLORIANÓPOLIS

2019

Manoella Reis Cardenuto

**COMPORTAMENTO MECÂNICO E BIOLÓGICO DE COMPÓSITOS DE PEEK
CONTENDO 2,5% E 5% EM PESO DE HAP MOLDADOS POR INJEÇÃO
TRATADOS TERMICAMENTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. Eng.

Coorientador: Prof. Eduardo Alberto Fancello

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cardenuto, Manoella Reis
COMPORTAMENTO MECÂNICO E BIOLÓGICO DE COMPÓSITOS DE PEEK
CONTENDO 2,5% E 5% EM PESO DE HAP MOLDADOS POR INJEÇÃO
TRATADOS TERMICAMENTE / Manoella Reis Cardenuto ;
orientador, Gean Vitor Salmoria, coorientador, Eduardo
Alberto Fancello, 2019.
126 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Moldagem por injeção, PEEK,
Hidroxiapatita, Recozimento. I. Salmoria, Gean Vitor . II.
Fancello, Eduardo Alberto. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica. IV. Título.

Manoella Reis Cardenuto

COMPORTAMENTO MECÂNICO E BIOLÓGICO DE COMPÓSITOS DE PEEK
CONTENDO 2,5% E 5% EM PESO DE HAP MOLDADOS POR INJEÇÃO TRATADOS
TERMICAMENTE

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora
composta pelos seguintes membros:

Prof. Carlos Rodrigo Roesler, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Humel Lafratta, Dr. Eng.
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Jonas de Carvalho, Dr. Eng.
Universidade de São Paulo

Certificamos que está é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para a obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - POSMEC

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. Eng.
Orientador

Florianópolis, 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais, Claudio e Heloisa, pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos. Ao meu companheiro Bruno pelo amor, dedicação, paciência e por toda a ajuda nesta trajetória. E por fim ao meu filho Théo que veio trazer mais luz e amor a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais amados Claudio e Heloisa por todo carinho, amor, apoio, incentivo, dedicação, e por nunca deixarem de acreditar em mim.

Ao meu irmão Bruno, minha cunhada Elisa e minha afilhada Helena por todo o carinho e compreensão.

Ao meu companheiro Bruno, que sem dúvida apareceu para mudar minha vida, por todo o amor, apoio, dedicação, incentivo e muita paciência que ele sempre teve comigo ao longo deste processo.

Ao meu filho Théo, presente mais precioso da minha vida, que veio para transformar a minha vida da forma mais pura me mostrando uma nova perspectiva de vida e do amor.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de pós-graduação em engenharia mecânica (POSMEC) pela oportunidade de ingresso desde a graduação até o doutorado.

Aos Laboratórios NIMMA e LEBm, pelo suporte oferecido.

Ao meu orientador Gean Vitor Salmoria, pela confiança e oportunidade.

Aos colegas do laboratório NIMMA por toda a dedicação e apoio prestados.

Aos professores, técnicos e bolsistas do laboratório de biomecânica – LEBm, pela disponibilização de equipamentos e espaço físico para realização de ensaios.

Ao CNPq e Capes pelo suporte financeiro durante o período em que dispunha de bolsa e no decorrer de todo trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê.”*
(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Esse trabalho investigou a incorporação de pequenas quantidades de HAp no PEEK (2,5 e 5% em peso) com o intuito de estudar o possível efeito na interação do material com células e buscando minimizar efeitos negativos da presença de HAp na perda de tenacidade e aumento da fragilidade do PEEK moldado por injeção. Foi estudado o efeito do pós-tratamento térmico de recozimento buscando alterar a estrutura e as propriedades mecânicas dos compósitos. Foram realizadas microscopias óticas (MO), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio de tração uniaxial, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios dinâmico mecânicos (DMA), viabilidade celular e expressão de fosfatase alcalina. Foi observada a presença de uma camada congelada visível a olho provocada pela temperatura do molde de 140 °C. Os valores de cristalinidade nas amostras da superfície e do interior dos corpos de prova foram abaixo do valor esperado para o PEEK. Nos ensaios de tração, o valor encontrado para o módulo elástico (E) dos corpos de prova de PEEK puro foram um pouco inferiores aos dos compósitos de PEEK/HAp. Os valores médios de deformação na ruptura (ϵ_r) para os compósitos foram inferiores ao do PEEK puro evidenciando que mesmo que em pequenas quantidades a HAp diminui a deformação na ruptura dos corpos de prova, indicando uma diminuição na tenacidade. Os ensaios dinâmico mecânicos apontaram um amortecimento mecânico constante entre o PEEK puro e os compósitos de PEEK/HAp. Os ensaios de viabilidade celular mostraram a potencialidade do crescimento celular e capacidade de adesão das células na superfície dos corpos de prova de PEEK e dos compósitos de PEEK/HAp. A análise no MEV revelou que os fibroblastos nas superfícies das amostras de PEEK e dos compósitos PEEK/HAp tendem a se espalhar na superfície das amostras. Os corpos de prova de PEEK e compósitos de PEEK/HAp recozidos apresentaram extinção da camada congelada. Os resultados obtidos através do ensaio de tração para tensão máxima de tração (UTS) mostraram um aumento da UTS após o recozimento, o valor de E sofreu pouca variação pelo tratamento térmico. Uma diferença no ϵ_r também pode ser observada entre as amostras com a presença de HAp. Para produtos da área biomédica que necessitem de maior rigidez, a adição de HAp e ou o recozimento são interessantes, porém para produtos que sofrem significativos esforços trativos ou em flexão, onde a segurança seja tão importante quanto rigidez, o aumento da fragilidade pode ser um fator limitante para a adição de HAp e o pós-tratamento térmico.

ABSTRACT

This work investigated the incorporation of small amounts of HAp into the PEEK (2.5 and 5%w) in order to study the possible effect on the interaction of the material with cells and to minimize negative effects of the presence of HAp on the loss of fracture toughness and increased fragility of injection molded PEEK. The effect of annealing was studied to alter the structure and mechanical properties of composites. Optical microscopies (OM), differential scanning calorimetry (DSC), tensile test, scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA), cell viability and alkaline phosphatase expression were performed. The presence of a frozen layer caused by the mold temperature of 140 ° C was observed. The crystallinity values in the surface and interior samples of the specimens were below the expected value for PEEK. In tensile tests, the value found for the elastic modulus (E) of the pure PEEK specimens was slightly lower than the PEEK / HAp composites. The mean values of elongation at break (ϵ_r) for composites were lower than for pure PEEK showing that even in small amounts HAp decreases elongation at break of specimens, indicating a decrease in fracture toughness. The mechanical dynamic tests pointed to a constant mechanical damping between pure PEEK and PEEK / HAp composites. Cell viability assays showed cell growth potentiality and cell adhesion capacity on the surface of PEEK specimens and PEEK / HAp composites. SEM analysis revealed that fibroblasts on the surfaces of PEEK samples and PEEK / HAp composites tend to spread on the surface of the samples. Annealed PEEK specimens and annealed PEEK / HAp composites were extinct from the frozen layer. The results obtained through the tensile stress test (UTS) showed an increase of UTS after annealing, the value of E suffered little variation by heat treatment. A difference in ϵ_r can also be observed between samples with the presence of HAp. For biomedical products that require greater stiffness, the addition of HAp and or annealing are interesting, but for products that undergo significant tensile or flexural stresses where safety is as important as stiffness, increased brittleness may be a factor, limiting factor for the for HAp addition and annealing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Discectomia cervical anterior com inserção de placa de fixação.	22
Figura 2. Módulo elástico de materiais utilizados em implantes e módulo elástico do osso cortical.	23
Figura 3. Estrutura do PEEK.	27
Figura 4. Variação do módulo elástico em função do percentual de volume de HAp na matriz de PEEK.	32
Figura 5. Variações da resistência à tração (UTS) e do módulo de elasticidade dos materiais compósitos contendo HAp.	32
Figura 6. Células adiposas humanas na superfície das amostras (a) PEEK puro, (b) PEEK com HAp.	34
Figura 7. Exemplo placa de fixação de PEEK.	35
Figura 8. Estrutura interna do implante de fêmur.	37
Figura 9. Parafuso de PEEK-OPTIMA® reforçado com fibra de carbono.	37
Figura 10. Principais aplicações do PEEK em odontologia.	38
Figura 11. Reconstituição de crânio com placa de PEEK.	39
Figura 12. Ilustração de <i>cages</i> fabricados em PEEK.	40
Figura 13. (a) Disco artificial de polímero-metal. (b) discos artificiais de PEEK, CFR-PEEK e PEK.	42
Figura 14. Radiografia de um paciente que realizou discectomia cervical anterior utilizando duas placas de fixação de nível único.	43
Figura 15. Exemplo de placas de fixação de coluna.	44
Figura 16. Placa de CFR-PEEK para tratamento de fratura de rádio.	44
Figura 17. Placas de CFR-PEEK testadas: TN- placa tibial, DCP - placa de compressão dinâmica, PRP - placa do úmero proximal e DVRP - placa radial distal.	45
Figura 18. Dispositivo expansível para laminoplastia cervical - MAXPACER®, da SeohanCare.	46
Figura 19. (a) Placa de fixação cervical de nível único e de multinível, ambas com bloqueio de parafuso; (b) Placa de fixação cervical com parafusos estáticos e sem bloqueio; (c) Placa de fixação de cervical com parafusos dinâmicos e sem bloqueio.	46
Figura 20. A âncora VersaLock PEEK comercializada pela Depuy Mitek.	47
Figura 21. Aplicação do PEEK na medicina.	47
Figura 22. Constituintes básicos do processo de injeção.	48

Figura 23. Representação do fluxo polimérico no preenchimento da cavidade.	52
Figura 24. Imagem esquemática de uma típica estrutura shish-kebab formada no processamento de polímeros.	53
Figura 25. Principais partes de um molde de injeção.	55
Figura 26. Parafusos injetados em PEEK com fibra de carbono.	56
Figura 27. Variação da cristalinidade em relação à temperatura de recozimento (U – representa PEEK puro, M e O representam diferentes tipos de fibras de carbono).	59
Figura 28. Vestakeep L 4000G natural, EVONIK Industries.	60
Figura 29. Fluxograma da sequência experimental adotada no estudo.	61
Figura 30. Modelo 3D do corpo de prova para ensaios de tração, ASTM D638 tipo V.	62
Figura 31. Camada congelada visível a olho nu, nas amostras injetadas.	69
Figura 32. Imagens da camada congelada dos corpos de prova sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica para as amostras de PEEK puro.	70
Figura 33. Imagens da camada congelada dos corpos de prova sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica para as amostras de PEEK/HAp/2,5.	71
Figura 34. Imagens da camada congelada dos corpos de prova sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica para as amostras de PEEK/HAp/5.	71
Figura 35. Curvas de DSC dos corpos de prova sem tratamento térmico do PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados na extremidade (superfície) dos corpos de prova.	73
Figura 36. Curvas de DSC dos corpos de prova sem tratamento térmico do PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados no meio (interior) do corpos de prova.	73
Figura 37. Curvas tensão x deformação obtidas no ensaio de tração: (a) PEEK puro; (b) PEEK com 2,5% em peso de HAp; (c) PEEK com 5% em peso de HAp.	77
Figura 38. MEV das superfícies das amostras injetadas. (a) PEEK; (b) PEEK/HAp/2,5; (c) PEEK/HAp/5.	82
Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK puro sem tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração: (a) aumento de 40x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 500x.	83
Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 2,5% em peso de hidroxiapatita sem tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração: (a) aumento de 40x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 500x.	84
Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com	

5% em peso de hidroxiapatita sem tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração: (a) aumento de 40x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 500x.	84
Figura 42. EDS da superfície da fratura do corpo de prova contendo 2,5% em peso de HAp.	85
Figura 43. EDS da superfície da fratura do corpo de prova contendo 5% em peso de HAp. ...	86
Figura 44. Curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e Tandelta geradas no ensaio DMA. (a) PEEK; (b) PEEK/HAp/2,5; (c) PEEK/HAp/5.....	89
Figura 45. Resultado da absorbância do ensaio de viabilidade celular com reagente WST. ...	92
Figura 46. Micrografias das amostras de PEEK puro após 5 dias de viabilidade celular.	93
Figura 47. Micrografias das amostras de PEEK/HAp/2,5 após 5 dias de viabilidade celular. ...	93
Figura 48. Micrografias das amostras de PEEK/HAp/5 após 5 dias de viabilidade celular. ...	93
Figura 49. Resultado da absorbância do ensaio de expressão de ALP.....	95
Figura 50. Imagens dos corpos de prova com tratamento térmico de recozimento, obtidas por microscopia óptica das amostras de PEEK.	98
Figura 51. Imagens dos corpos de prova com tratamento térmico de recozimento, obtidas por microscopia óptica das amostras de PEEK/HAp/2,5.	98
Figura 52. Imagens dos corpos de prova com tratamento térmico de recozimento, obtidas por microscopia óptica das amostras de PEEK/HAp/5.....	98
Figura 53. Curvas de DSC dos corpos de prova com tratamento térmico para PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados na extremidade (superfície) dos corpos de prova.....	99
Figura 54. Curvas de DSC dos corpos de prova com tratamento térmico para PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados no interior (meio) dos corpos de prova.	100
Figura 55. Curvas tensão x deformação obtidas no ensaio de tração: (a) PEEK puro; (b) PEEK com 2,5% em peso de HAp; (c) PEEK com 5% em peso de HAp.....	102
Figura 56. (a) comparativo dos corpos de prova sem hidroxiapatita com e sem tratamento térmico; (b) comparativo dos corpos de prova contendo 2,5 % em peso de hidroxiapatita com e sem tratamento térmico; (c) comparativo dos corpos de prova contendo 5 % em peso de ...	106
Figura 57. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK puro com tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração.	109
Figura 58. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 2,5% em peso de hidroxiapatita com tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração.	109

Figura 59. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 5% em peso de hidroxiapatita com tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração.....	110
Figura 60. Curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ geradas no ensaio DMA das amostras (a) PEEK; (b) PEEK/TT.	113
Figura 61. Curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ geradas no ensaio DMA das amostras (a) PEEK/HAp/2,5; (b) PEEK/HAp/2,5/TT.	113
Figura 62. Curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ geradas no ensaio DMA das amostras (a) PEEK/HAp/5; (b) PEEK/HAp/5/TT.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades mecânicas, tensão máxima de tração (UTS), módulo elástico (E) e deformação na ruptura (ϵ_r) do PEEK e do osso humano.....	29
Tabela 2. Percentual de cristalinidade calculado por DSC.....	58
Tabela 3. Nomenclatura utilizada neste experimento.	62
Tabela 4. Condições de processamento utilizadas na injeção do PEEK.....	64
Tabela 5. Medida das camadas congeladas obtidas por microscopia óptica, medidas na lateral do corpo de prova.	71
Tabela 6. ANOVA das medidas de médias da largura da camada congelada.....	72
Tabela 7. Temperatura de transição vítrea obtidos no ensaio DSC.....	73
Tabela 8. ANOVA das temperaturas de transição vítrea.	74
Tabela 9. Valores de cristalinidade (%) das amostras sem tratamento térmico obtidos no ensaio DSC.....	75
Tabela 10. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp sem tratamento térmico da extremidade (superfície) e do meio (interior).....	75
Tabela 11. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp sem tratamento térmico da extremidade (superfície).....	76
Tabela 12. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp sem tratamento térmico do meio (interior).	76
Tabela 13. Valores de UTS, E e ϵ_r obtidos no ensaio de tração uniaxial.	77
Tabela 14. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.....	78
Tabela 15. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK e PEEK/HAp/5.....	78
Tabela 16. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.	79
Tabela 17. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.....	79
Tabela 18. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando módulo	

elástico (E) entre PEEK e PEEK/HAp/5.....	79
Tabela 19. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.	80
Tabela 20. Teste-t para as deformações na ruptura (ϵ_r) entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.....	81
Tabela 21. Teste-t para as deformações na ruptura (ϵ_r) entre PEEK e PEEK/HAp/5.	81
Tabela 22. Teste-t para as deformações na ruptura (ϵ_r) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.	81
Tabela 23 . Temperatura de transição vítrea das amostras obtidas por ensaio DMA.	87
Tabela 24. Teste-t para as temperaturas de transição vítreas obtidas por DMA entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.	87
Tabela 25. Teste-t para as temperaturas de transição vítreas obtidas por DMA entre PEEK e PEEK/HAp/5.	87
Tabela 26. Teste-t para as temperaturas de transição vítreas obtidas por DMA entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.....	88
Tabela 27. Valores de E', E'' e Tan δ para as amostras sem tratamento térmico obtidos no ensaio DMA à 37 °C.	90
Tabela 28. Teste-t para média de tan δ entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.	91
Tabela 29. Teste-t para média de tan δ entre PEEK e PEEK/HAp/5.	91
Tabela 30. Teste-t para média de tan δ entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.....	91
Tabela 31. ANOVA das amostras em relação à absorbância.	92
Tabela 32. ANOVA dos resultados de expressão de ALP.....	95
Tabela 33. Teste-t para fosfatase alcalina entre controle e PEEK.....	96
Tabela 34. Teste-t para fosfatase alcalina entre controle e PEEK/HAp/2,5.	96
Tabela 35. Teste-t para fosfatase alcalina entre controle e PEEK/HAp/5.	96
Tabela 36. Teste-t para fosfatase alcalina entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.	96
Tabela 37. Teste-t para fosfatase alcalina entre PEEK e PEEK/HAp/5.....	97
Tabela 38. Teste-t para fosfatase alcalina entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.....	97
Tabela 39. Percentual cristalino dos corpos de prova obtidos no ensaio DSC.....	100
Tabela 40. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp tratados termicamente da extremidade (superfície) e do meio (interior).....	100
Tabela 41. Resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura obtidos no ensaio de tração uniaxial.	103

Tabela 42. ANOVA das médias de UTS obtidas no ensaio de tração dos corpos de prova com tratamento térmico.	103
Tabela 43. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de módulo elástico entre PEEK/TT e PEEK/HAp/2,5/TT.	104
Tabela 44. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de módulo elástico entre PEEK/TT e PEEK/HAp/5/TT.	104
Tabela 45. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de módulo elástico entre PEEK/HAp/2,5/TT e PEEK/HAp/5/TT.	104
Tabela 46. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de deformação da ruptura entre PEEK/TT e PEEK/HAp/2,5/TT.	105
Tabela 47. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de deformação da ruptura entre PEEK/TT e PEEK/HAp/5/TT.	105
Tabela 48. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de deformação da ruptura entre PEEK/HAp/2,5/TT e PEEK/HAp/5/TT.	105
Tabela 49. Teste-t para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK e PEEK/TT.	107
Tabela 50. Teste-t para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/2,5/TT.	107
Tabela 51. Teste-t para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK/HAp/5 e PEEK/HAp/5/TT.	107
Tabela 52. Teste-t para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK e PEEK/TT.	108
Tabela 53. Teste-t para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/2,5/TT.	108
Tabela 54. Teste-t para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK/HAp/5 e PEEK/HAp/5/TT.	108
Tabela 55. Resultadas das temperaturas de transição vítrea das amostras obtidas no pico máximo de $\tan\delta$	110
Tabela 56. Resultado da ANOVA das medidas de temperatura de transição vítrea entre as amostras.	110
Tabela 57. Valores de E' , E'' e $\tan\delta$ obtidos no ensaio DMA para os corpos de prova tratados termicamente.	111
Tabela 58. Teste-t para os valores de $\tan\delta$ das amostras tratadas termicamente entre PEEK/TT	

e PEEK/HAp/2,5/TT.	111
Tabela 59. Teste-t para os valores de $\tan\delta$ das amostras tratadas termicamente entre PEEK/TT e PEEK/HAp/5/TT.	112
Tabela 60. Teste-t para os valores de $\tan\delta$ das amostras tratadas termicamente entre PEEK/HAp/2,5/TT e PEEK/HAp/5/TT.	112
Tabela 61. Teste-t das amostras tratadas termicamente em relação aos valores de $\tan\delta$ entre PEEK e PEEK/TT.	114
Tabela 62. Teste-t das amostras tratadas termicamente em relação aos valores de $\tan\delta$ entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/2,5/TT.	114
Tabela 63. Teste-t das amostras tratadas termicamente em relação aos valores de $\tan\delta$ entre PEEK/HAp/5 e PEEK/HAp/5/TT.	114

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACDF – discectomia cervical anterior com fusão

ALP – fosfatase alcalina

ANOVA – análise de variância

ASTM - *American Society for Testing Materials*

CRF – compósito reforçado por fibra de carbono

CO₂ – gás carbônico

DMA – ensaio dinâmico mecânico

DOE – delineamento de experimento

DSC – calorimetria diferencial exploratória

E – módulo de elasticidade (módulo de Young)

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de perda

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

GPa – gigapascal

HAp – hidroxiapatita

ISO - *International Organization for Standardization*

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MPa – megapascal

MO – microscopia óptica

n-HAp – nano hidroxiapatita

PEEK – poli (éter-éter-cetona)

Tanδ – amortecimento mecânico

Tg – temperatura de transição vítrea

Tm – temperatura de amolecimento

UHMWPE – polietileno de ultra alto peso molecular

UTS – tensão máxima de tração

α – nível de significância

ϵ_r – deformação na ruptura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	24
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1	BIOMATERIAIS	26
2.1.1	Poli (éter-éter-cetona) (PEEK)	27
2.1.2	Hidroxiapatita (HAp)	30
2.2	PEEK E APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	35
2.3	MOLDAGEM POR INJEÇÃO	48
2.3.1	Variáveis de Controle Envolvidas na Moldagem por Injeção	50
2.3.2	Molde para Moldagem por Injeção	54
2.3.3	Recomendações para Moldagem por Injeção de PEEK	55
2.4	TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	60
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	60
3.3	MOLDE PARA INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	62
3.4	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE PEEK E HAP	63
3.5	FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	63
3.6	TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO	64
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	64
3.7.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
3.7.2	Microscopia Óptica (MO)	65
3.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.7.4	Ensaio de Resistência à Tração	65
3.7.5	Ensaio dinâmico-mecânicos (DMA)	66

3.7.6	Viabilidade celular	66
3.7.7	Expressão da Fosfatase Alcalina (ALP)	67
3.8	MÉTODOS ESTATÍSTICOS	68
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	69
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PEEK E COMPÓSITOS DE PEEK/HAP INJETADOS PRÉ TRATAMENTO TÉRMICO	69
4.1.1	Caracterização Estrutural por Microscopia Óptica	69
4.1.2	Caracterização Estrutural e Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial.....	72
4.1.3	Caracterização Mecânica por Tração Uniaxial.....	76
4.1.4	Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura	82
4.1.5	Caracterização Mecânica por Ensaio Dinâmico Mecânico	86
4.1.6	Caracterização Biológica por Viabilidade Celular	91
4.1.7	Caracterização Biológica por Expressão da Fosfatase Alcalina	94
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PEEK E COMPÓSITOS DE PEEK/HAP PÓS TRATAMENTO TÉRMICO.....	97
4.2.1	Caracterização Estrutural por Microscopia Óptica	97
4.2.2	Caracterização Estrutural e Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial.....	99
4.2.3	Caracterização Mecânica por Tração Uniaxial.....	101
4.2.4	Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura	109
4.2.5	Caracterização Mecânica por Ensaio Dinâmico Mecânico	110
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
5.1	CONCLUSÕES	115
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
6	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

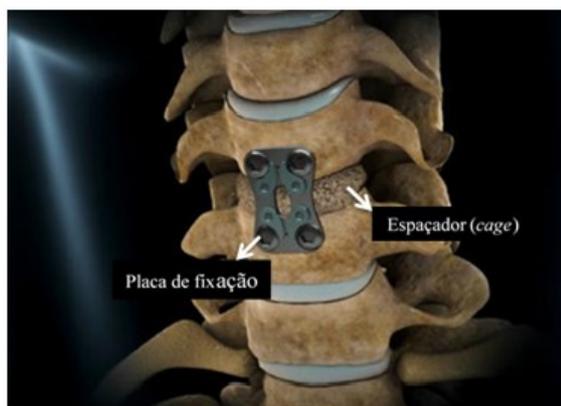
O uso de materiais poliméricos na área biomédica está em constante ascensão com a aplicação de implantes, próteses e reparações nos campos de ortopedia, cardiologia, odontologia, urologia e oftalmologia, envolvendo engenharia de tecidos, elementos de fixação mecânica como placas, pinos e parafusos, dispositivos de condução como cateteres, *stents* e órgãos artificiais

Em meados dos anos 70 e 80 a bioengenharia desempenhou um papel extremamente importante no desenvolvimento de implantes ortopédicos de joelho e de quadril com grande sucesso clínico e comercial (KURTZ e EDIDIN, 2006). No fim dos anos 90 o crescimento da bioengenharia ortopédica se tornou estável e previsível, porém a expansão da tecnologia na área da coluna vertebral tem sido significativa com um crescimento do mercado a uma taxa de 60% ao ano no começo do século XXI (CARVALHO, 2013).

Avalia-se que patologias da coluna vertebral humana representam mais da metade dos casos de invalidez por enfraquecimento musculoesquelético nos Estados Unidos da América (TOTH et al. 2006). Dentre suas causas, o mais comum consiste na degeneração do disco intervertebral, que resulta, em parte, de fatores hereditários, nível de atividade, esforço ou acidentes (BURKUS, 2003).

Um dos procedimentos mais comumente utilizados para tratar doenças degenerativas da coluna vertebral cervical tais como mielopatia e radiculopatia, doença degenerativa do disco e hérnia de disco cervical é a discectomia cervical anterior com fusão (ACDF) (SCHOLZ et al. 2009). O enxerto implementado no ACDF deve apresentar algumas ou todas das seguintes propriedades: osteoindução, osteogênese e osteocondução, o que implica na capacidade de estimular a produção de células osteoprogenitoras, a capacidade de criar osso novo e a capacidade de atuar como um andaime para a formação óssea, respectivamente (PISANO et al, 2016). Enxertos ósseos, espaçadores internos, placas e substitutos biológicos de enxerto, tentam cumprir esses requisitos para a fusão por diferentes meios. (PISANO et al, 2016). As placas podem proporcionar a compressão entre o enxerto para proporcionar estabilidade, manter o alinhamento da coluna vertebral, e evitar o desprendimento do enxerto (PISANO et al. 2016). A Figura 1 ilustra uma placa de fusão cervical utilizada na discectomia.

Figura 1. Discectomia cervical anterior com inserção de placa de fixação.



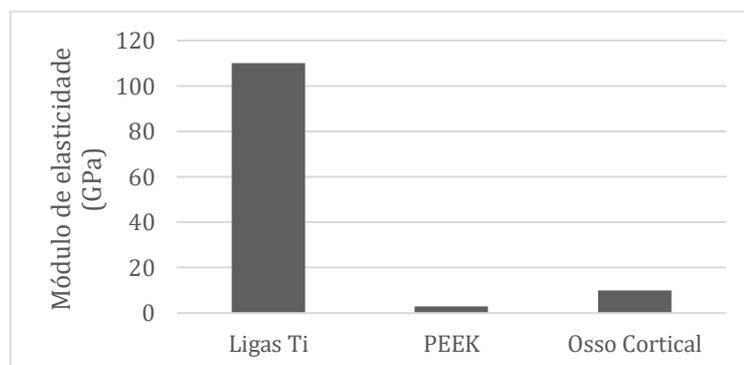
Fonte: Adaptado de: NELSON ASTUR.

Esse tipo de dispositivo é disponível no mercado em material metálico, principalmente em ligas de titânio, e recentemente em poli (éter-éter-cetona) (PEEK) reforçado com fibra de carbono. A história clínica de dispositivos feitos de PEEK é mais fortemente investigada pela literatura que trata de patologias da coluna (KURTZ e DEVINE, 2007). Embora o polímero também venha sendo clinicamente investigado como um material de composição do rolamento ou da haste de implantes de joelho e quadril, o PEEK é amplamente aceito no campo da coluna como o principal material de escolha para a confecção de implantes ou próteses e estão em constante avaliação para produtos de estabilização da coluna que requerem propriedades mecânicas específicas (KURTZ e DEVINE, 2007).

Dispositivos de PEEK podem proporcionar várias vantagens em seu uso como material ortopédico quando comparado a materiais metálicos utilizados convencionalmente, incluindo problemas de alergia, a facilidade em realizar exames de raio-x e de ressonância magnética e a possibilidade de adaptar as suas propriedades mecânicas de acordo com a função desejada (TARALLO et al. 2014). O fato de o valor do módulo de elasticidade do PEEK ser próximo ao do osso cortical, característica desejável para aplicações em implantes ortopédicos pois melhora a osteointegração permitindo a transferência de demandas mecânicas da prótese para o osso, reduzindo o efeito de *stress shielding* (redução da densidade óssea devido à diminuição da carga aplicada ao osso em função da colocação de um implante)(CHOU et. al, 2008). Pode-se obter módulos de elasticidade de 3 até 130 GPa para o PEEK, dependendo das condições de processamento e combinação com fibras de carbono. O titânio, material comumente utilizado em próteses e implantes ortopédicos, apresenta módulo de elasticidade de 110 GPa, fator crítico para o *stress shielding*. (KURTZ e DEVINE, 2007; CHOU et. al, 2008). Outra desvantagem no uso do Titânio está relacionada a sua alta radiodensidade, ou seja, é difícil identificar ou

confirmar a fusão de uma vértebra, no caso de um espaçador vertebral, através de exame de raios-x (RAO et. al., 2014). A Figura 2 apresenta os valores de módulo elástico para ligas de titânio, PEEK e o osso cortical.

Figura 2. Módulo elástico de materiais utilizados em implantes e módulo elástico do osso cortical.



Fonte: Adaptado de (RAO et. al., 2014).

O PEEK é considerado um material bioinerte, ou seja, não causa nenhuma reação adversa nem libera íons ou constituintes nos tecidos humanos (KURTZ, 2007). Porém, o PEEK possui natureza hidrofóbica na superfície o que acaba limitando a adesão celular e a absorção de proteínas, o que pode reduzir a capacidade de cicatrização no processo de osseointegração (AWAJA et. al. 2012). Uma maneira encontrada por estudos anteriores para superar esse problema é modificar a superfície do PEEK para estimular a ligação e proliferação celular (AWAJA et. al. 2012).

A utilização da hidroxiapatita (HAp) na matriz de diferentes polímeros já vem sendo estudada a algum tempo. A motivação para a utilização deste cerâmico na matriz polimérica de componentes biomédicos é explicada pela sua capacidade de melhorar o ambiente do implante diminuindo a resposta inflamatória do corpo ou até mesmo a rejeição do componente implantado. O motivo dessa ação é devido a hidroxiapatita ser o material que compõe a maioria do material inorgânico do osso humano. O osso humano é composto por 35% de material orgânico, células e água e por 65% de material inorgânico sendo a hidroxiapatita com diferentes impurezas (COWIN, 2001). Por este motivo, adicionar hidroxiapatita na composição de implantes pode ajudar a promover melhor interação entre o componente e tecido corporal.

Várias técnicas são utilizadas para introduzir hidroxiapatita em produtos de PEEK. Muitas vezes é utilizada a deposição química, deposição por pulverização, deposição por plasma, com a finalidade de formar uma cobertura de HAp no componente. A moldagem por injeção é um processo de alta produtividade para fabricar implantes médicos com geometrias

complexas. Existem estudos sobre a moldagem por injeção de PEEK com HAp que mostram que peças de PEEK com quantidades significativas de HAp moldadas por injeção muitas vezes resultam em aumento da capacidade de viabilidade celular e osteointegração e aumento da rigidez, porém apresentam uma diminuição significativa da tenacidade das peças. Encontra-se poucos relatos sobre estudos do uso de baixas quantidades HAp em compósitos de PEEK moldados por injeção, buscando uma otimização da adesão celular e das propriedades mecânicas como resistência máxima, rigidez e tenacidade.

Outro ponto importante é a variação das propriedades do PEEK em função da sua cristalinidade. Assim como outros polímeros semicristalinos, o PEEK sofre alteração em suas propriedades mecânicas e em sua cristalinidade de acordo com as condições de processamento, podendo a sua porção cristalina variar de 0 a 48%. De acordo com CHIVERS e MOORE (1994) o aumento da cristalinidade resulta em um aumento da tensão de escoamento e da rigidez do material, entretanto provoca uma diminuição da tenacidade. Desta forma torna-se importante o domínio do conhecimento sobre processamento por injeção do PEEK, da estrutura e morfologia (cristalinidade, tamanho dos esferulitos e espessura da camada congelada) para se ter um controle desejado nas propriedades mecânicas dos produtos fabricados com PEEK.

A proposta deste estudo é de incorporar uma pequena quantidade de HAp no peek, 2,5 e 5 %w, com o intuito de estudar a possível interação do material com as células, buscando minimizar efeitos negativos da presença de HAp nas propriedades mecânicas do polímero. Foi também estudado o efeito do pós-tratamento térmico de recozimento buscando alterar a estrutura e as propriedades mecânicas dos compósitos estudados.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar comportamento mecânico e biológico de compósitos de PEEK com 2,5% e 5% em peso de HAp moldados por injeção e pós-tratados termicamente.

Para atingir o objetivo principal proposto, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Selecionar um PEEK utilizado na área médica para a fabricação de peças moldadas por injeção;
- Selecionar uma hidroxiapatita que possa ser utilizada na moldagem por injeção;
- Fabricar corpos de prova moldados por injeção com diferentes proporções de PEEK/HAp;
- Investigar a morfologia e a estrutura cristalina das peças injetadas com relação a

espessura da camada congelada e o grau de cristalinidade através de ensaios de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e Microscopia Óptica (MO);

- Estudar o comportamento mecânico e a superfície de fratura dos corpos de prova de PEEK e dos compósitos de PEEK/HAp 2,5 e 5% sob ensaios de tração uniaxial e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Investigar a influência da quantidade de hidroxiapatita nas propriedades mecânicas dos corpos de prova através de ensaio dinâmico-mecânico (DMA);
- Investigar a influência da quantidade de hidroxiapatita na adesão celular através de ensaio de viabilidade celular e expressão da fosfatase alcalina;
- Realizar tratamento térmico de recozimento nos corpos de prova;
- Investigar a influência do recozimento através das mesmas técnicas de DSC, MO, MEV, tração uniaxial e DMA.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta Tese está estruturada em capítulos que abordam temas relacionados com fabricação por moldagem por injeção de PEEK e PEEK/HAp e tratamento térmico por recozimento.

O primeiro capítulo mostra o problema, as justificativas e os objetivos do trabalho, com uma breve introdução sobre o tema.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica sobre utilização do PEEK e HAp na área médica, principais aplicações e características de cada uma, moldagem por injeção e tratamento térmico de recozimento.

Será descrito no terceiro capítulo os experimentos que foram realizados: os materiais utilizados, o delineamento dos experimentos (DOE), a fabricação dos corpos de prova, e técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos.

No capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões do que foi exposto no terceiro capítulo divididos em duas seções as quais serão apresentados os resultados das amostras sem tratamento térmico seguidos dos resultados das amostras tratadas termicamente e a correlação dos resultados.

Por último, no quinto capítulo, são apresentadas as conclusões dos estudos realizados e apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMATERIAIS

De acordo com WILLIANS et. al. (1987) biomateriais são definidos como toda a substância (com exceção de drogas ou fármacos) ou combinação de substâncias de origens naturais ou sintéticas, que durante um período de tempo indeterminado, são empregadas como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais. Sendo assim, é um material não tóxico usado como aparelho médico, caracterizado por interagir com sistemas biológicos.

Os materiais sintéticos poliméricos têm sido amplamente utilizados em suprimentos médicos descartáveis, materiais protéticos, materiais dentários, implantes, curativos, aparelhos extracorpóreos, encapsulantes, sistemas de distribuição de drogas poliméricos e produtos de engenharia de tecidos (LEE et. al. 1995).

Em conjunto com os biomateriais surge o termo biocompatibilidade que pode ser definida como a capacidade do material ter uma interação favorável numa aplicação específica, com o mínimo de reações adversas como: alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, sempre que esteja em contato com os tecidos vivos ou fluidos orgânicos (PAGGI, 2014). Não existem materiais totalmente inertes, há sempre uma resposta dos tecidos a qualquer corpo estranho quando inserido no corpo humano, alterando algumas propriedades dos materiais é possível minimizar ou controlar a resposta do tecido (MATSUI, 2007). Para WILLIANS et. al. (1987), biocompatibilidade é a habilidade de desempenho de um material e uma resposta apropriada de um hospedeiro em uma aplicação específica.

Os biomateriais podem ser utilizados em próteses, na regeneração de tecidos, em dispositivos médicos ou para a entrega de drogas no organismo; a sua escolha é baseada na sua compatibilidade com o tecido hospedeiro e a integridade estrutural durante o seu uso.

A indústria de implantes, ao longo de um certo tempo, utilizou apenas materiais metálicos como matéria prima, sendo mais comuns ligas de titânio e aços inoxidáveis, pelo fato de não provocarem rejeição quando inseridos no organismo, entretanto com o avanço nas pesquisas nessa área, os materiais poliméricos ganharam um lugar importante como material implantável não só pela sua biocompatibilidade mas também pela sua capacidade de degradação que se proporciona a utilização em casos onde os implantes metálicos não se faziam eficientes (PAGGI, 2014).

2.1.1 Poli (éter-éter-cetona) (PEEK)

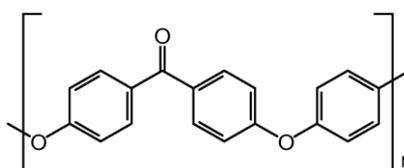
O PEEK tem sido utilizado como biomaterial desde a década de 80 para tratar fraturas ou traumas ortopédicos e implantes na coluna por possuir propriedades como biocompatibilidade e baixo módulo elástico quando comparado à metais que eram utilizados anteriormente para tratar estes tipos de patologias (LEE et al. 2012).

A partir dos anos 90 o uso do PEEK tornou-se mais forte e emergiu como o polímero de alta performance ideal para substituir componentes e implantes anteriormente fabricados em materiais metálicos.

Atualmente o PEEK tem sido um dos polímeros mais utilizados em implantes e próteses para a coluna vertebral. A literatura ortopédica relacionada a biomateriais da década de 1990 demonstra que os primeiros estudos de PEEK utilizado no corpo humano seriam realizados no campo da coluna vertebral, sendo assim, o PEEK é amplamente aceito no campo da coluna como o principal material de escolha para a confecção de implantes ou próteses e estão em constante avaliação para produtos de estabilização da coluna que requerem propriedades mecânicas específicas (KURTZ e DEVINE, 2007).

O poli (éter-éter-cetona) é um polímero semicristalino termoplástico, aromático da família das poli (arila-éter-cetonas). O monômero do PEEK é constituído de três anéis aromáticos, ligados por dois grupos éter e um grupo cetona, Figura 3.

Figura 3. Estrutura do PEEK.



Fonte: Autor.

O PEEK possui massa específica no seu estado amorfo de $1,265 \text{ g/cm}^3$ e de $1,320 \text{ g/cm}^3$ em seu estado de maior cristalinidade (JONES et el. 1995). Assim como outros polímeros semicristalinos, sofre alteração da sua cristalinidade de acordo com a temperatura de processamento, podendo a sua porção cristalina ser de 0 a 48%. Normalmente essa porção de cristalinidade encontra-se na faixa de 30 a 35% (KUMAR et al. 1986). De acordo com CHIVERS e MOORE (1994) o aumento da cristalinidade resulta em um aumento da tensão de

escoamento e da rigidez do material, entretanto provoca uma diminuição da tenacidade, de acordo com os autores esse decréscimo da tenacidade pode ser observado na velocidade de propagação das trincas dentro dos cristalitos.

PEEK amorfo pode ser formado localmente na superfície dos componentes grandes quando moldados por injeção, formando uma camada muito fina e amorfa quando o material é resfriado muito rapidamente a partir do fundido (BALLARA e VERDU, 1989).

Com um ângulo de ligação de 125° , a cadeia molecular do PEEK favorece uma conformação em zigue-zague, que pode formar cristalitos; sendo que os cristais de PEEK são lamelas muito finas, que, dependendo das condições podem se organizar em esferulitos maiores (KUMAR et. al. 1986).

A espessura das lamelas, assim como o tamanho e densidade de esferulitos, depende das condições de processamento, sendo a espessura lamelar do PEEK cristalizado extremamente pequena, apenas 50 e 60 Å, que corresponde de 10 a 12 grupos arila; já os esferulitos são maiores, cerca de 25 a 40 μm de diâmetro (BLUNDELL e OSBORN, 1983).

A fusão cristalina do PEEK ocorre à uma temperatura aproximada de 335°C e sua transição vítrea em temperaturas na faixa de 144°C , sua cristalização em serviço, ou envelhecimento físico, ocorre perto ou acima da temperatura de transição vítrea (T_g), sendo assim na indústria este material é normalmente processado em temperaturas acima de 250°C (KURTZ e DEVINE, 2007).

O PEEK possui estabilidade térmica até temperaturas de 300°C , tal estabilidade é resultado da sua estrutura química composta por grupos de cetona aromáticos. Estes grupamentos aromáticos também proporcionam ao material elevada resistência química à ácidos e à radiação (KURTZ e DEVINE, 2007).

BUGGY e CAREW (1994) analisaram a degradação de propriedades mecânicas de flexão e de propriedades de cristalização em compósitos de PEEK fabricados por laminação processados em temperaturas variando de 120°C a 310°C em um período de até 76 semanas. Mudanças nas propriedades mecânicas e na resistência a fadiga foram observadas em temperaturas de 120°C , após 16 semanas de envelhecimento térmico os autores observaram uma degradação nas propriedades mecânicas em 250°C .

A estrutura do PEEK confere excelente resistência química, por seus anéis arila estarem interligados através de cetona e grupos éter localizados em extremidades opostas do anel, dessa forma o PEEK não pode ser danificado por exposição a solventes, exceto o ácido sulfúrico concentrado (KURTZ e DEVINE, 2007).

PEEK tem uma solubilidade em água de 0,5 w/w%, mas não é quimicamente danificada por exposição à água a longo prazo, mesmo em temperaturas de até 260°C (STOBER et al. 1984).

A resistência à radiação gama e a radiação por feixe de elétrons pode ser observada no PEEK, apresentam valores de formação de radicais livres uma centena de vezes inferior do que em outros polímeros de uso biomédico com o polietileno por exemplo (SASUGA e HAGIWARA, 1987).

Por possuir uma grande porção aromática, o PEEK apresenta valores de resistência mecânica e de rigidez também elevados, possuindo elevada temperatura de transição vítrea e elevado ponto de fusão, mas como os grupamentos de éteres apresentam grande mobilidade proporcionam ao material valores consideráveis de ductilidade em tração e em compressão (KURTZ e DEVINE, 2007).

As propriedades mecânicas do PEEK geralmente diminuem em temperaturas elevadas de até 250° C, com uma queda acentuada nas propriedades acima de 150° C, ou seja, temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (RAE et al. 2007). A tensão de escoamento, e a deformação na ruptura do PEEK apresentam mais sensibilidade à temperatura em ensaios abaixo da transição vítrea (KURTZ e DEVINE, 2007). Algumas aplicações em implantes que podem envolver a geração de calor, com impacto durante a instalação ou atrito em uma substituição de articulação, podem requerer uma análise mais detalhada dos efeitos térmicos sobre o comportamento mecânico do material (KURTZ e DEVINE, 2007).

RAE et al. (2007) constataram em seus estudos a respeito do PEEK que com o aumento da taxa de deformação aumenta também a tensão de escoamento e o aumento da temperatura de ensaio diminui esta propriedade.

O PEEK possui propriedades compatíveis às do osso cortical, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas, tensão máxima de tração (UTS), módulo elástico (E) e deformação na ruptura (ϵ_r) do PEEK e do osso humano.

	UTS (MPa)	E (GPa)	ϵ_r (%)
PEEK	80-100	3-4	>50
Osso cortical	50-150	7-20	1-3
Osso trabecular	10-20	0,05-0,5	5-7

Fonte: KURTZ e DEVINE, 2007; BONFIELD et. al. 1998.

Ensaio de toxicidade e de sensibilização realizados em tecidos não demonstraram nenhum comprometimento devido à presença do PEEK (KURTZ e DEVINE, 2007).

De acordo com WILLIAMS et al. (1987) estudos preliminares relatados na literatura em animais utilizando PEEK datam de 1987. Amostras de PEEK foram implantadas em coelhos e em ratos em um período de 6 meses, os resultados indicaram uma mínima resposta inflamatória nas duas famílias de animais.

Estudos in vivo realizados por RIVARD et al. (2002), implantando partículas de PEEK no cordão espinal de coelhos concluíram que os detritos oriundos do desgaste do PEEK não são tóxicos ao tecido provocando reações normais de inflamação do tecido à um corpo estranho. MOORE et al. (1997), realizaram um estudo similar e obtiveram os mesmos resultados para partículas de PEEK implantadas nos tecidos de ratos.

Outra vantagem do PEEK, além da sua ótima biocompatibilidade, está no fato do mesmo ser pouco afetado pelos mecanismos de esterilização usualmente utilizados, como por substâncias químicas ou raios gama (GODARA et al. 2007). O PEEK apresenta uma discreta degradação à 50 MGy, muito acima da dose normalmente utilizada na esterilização que está na faixa de 20 a 40 kGy, indicando que componentes fabricados em PEEK podem ser submetidos a diversos ciclos de esterilização sem comprometer a sua vida em serviço (ESCHBACH, 2000).

2.1.2 Hidroxiapatita (HAp)

Ao contrário da grande maioria dos polímeros naturais e sintéticos utilizados em aplicações biomédicas, os fosfatos de cálcio são materiais cerâmicos e estão presentes no corpo humano (osso e dentes). Essas cerâmicas têm merecido lugar de destaque na área médica por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica e ausência de respostas de corpo estranho ou inflamações por parte do tecido (CASADEI, 2009). As cerâmicas de fosfato de cálcio possuem propriedades osteocondutivas, ou seja, permitem a migração de células osteogênicas e o consequente crescimento ósseo na superfície e através dos poros do material (KAWACHI et al. 2000). Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita, por ser o principal componente presente na fase mineral dos ossos, é a mais estudada e a mais utilizada para as finalidades clínicas (CASADEI, 2009).

A hidroxiapatita natural, ou biológica, é geralmente cristalina, podendo, em menores quantidades, apresentar-se na forma amorfa, sua fórmula estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67 (COSTA et al. 2009). Como material de implante ou enxerto a

hidroxiapatita pode ser obtida por desproteínização de tecido ósseo ou por tratamento hidrotérmico de corais (RATNER et al. 1996); pode ser obtida também por processos sintéticos tais como precipitação de soluções ou reações no estado sólido (CHANDANSHIVE et al. 2013 e OSAKA et al. 1991).

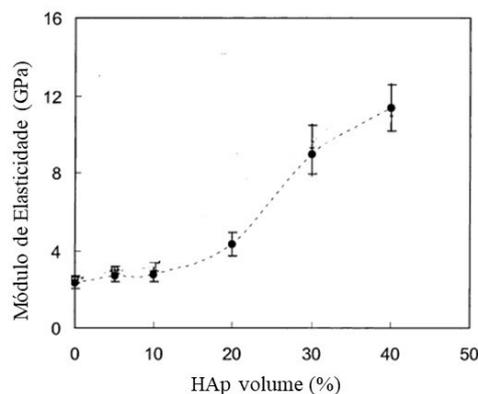
O poli (éter-éter-cetona) é um material que é amplamente utilizado em medicina porque suas propriedades mecânicas mostram excelente semelhança com os do osso humano, porém, como é bioinerte, o PEEK mostra a capacidade limitada de se ligar ao tecido ósseo natural (LEE et al. 2013).

A incorporação em massa de materiais osteocondutores incluindo a hidroxiapatita (HAp) na matriz PEEK é uma solução potencial para abordar a formação de uma camada de tecido fibroso entre PEEK e o osso o que proporciona um ambiente mais favorável que o PEEK sozinho para o crescimento ósseo (WALSH et al. 2016).

O efeito esperado da adição de um material cerâmico em uma matriz polimérica é o aumento da rigidez do material. Isso ocorre porque as partículas de material cerâmico diminuem a mobilidade da cadeia conseqüentemente reduzindo o módulo elástico do material. Como resultado da adição desse material espera-se, também, que a resistência à tração diminua.

Em um estudo realizado por BAKAR et. al (2003) foram produzidos, por moldagem por injeção, compósitos bioativos de PEEK com HAp nas proporções de 5, 10, 20, 30 e 40 % em volume para aplicação biomédica. Os autores concluíram que em geral, o módulo de Young, a resistência à compressão e a dureza aumentaram, por outro lado, a resistência à tração e a tensão de ruptura diminuíram com o aumento da quantidade de HAp. A força de tração e o módulo de Young foram encontrados dentro dos limites do tecido ósseo. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos pelos autores a respeito do módulo elástico. Esses resultados sugerem que os biocompósitos de PEEK/HAp têm potencial para uso como um material substituto ósseo com capacidade de carga adequados.

Figura 4. Variação do módulo elástico em função do percentual de volume de HAp na matriz de PEEK.

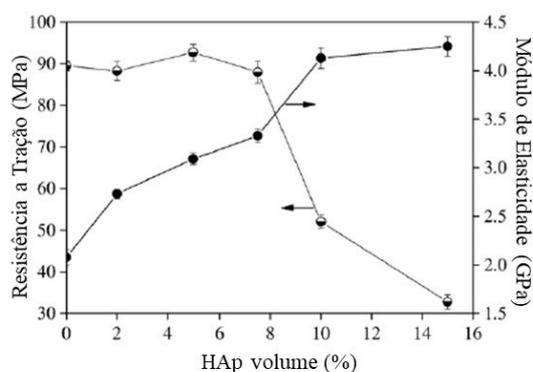


Fonte: Adaptado de BAKAR et. al. (2003).

MARCOMINI et al. (2016) produziram um nanocompósito de PEEK com 10% em peso de HAp por moldagem por extrusão e moldagem por injeção. Os valores de resistência à tração final não se modificaram com a presença de hidroxiapatita e o módulo de elasticidade aumentou como o esperado, ambos foram muito superiores aos do osso trabecular. A força de impacto do PEEK não foi modificada pelo HAp, isso sugeriu que não havia formação de grandes aglomerados de nanopartículas que pudessem concentrar tensões.

WANG et. al. (2011) produziram nanocompósitos incorporando nanopartículas de HAp preparadas em laboratório na proporção de 5 a 15,0% em volume à matriz de PEEK através de um processo de moldagem por injeção. Os autores concluíram que a resistência à tração diminuiu quando a proporção de HAp é aumentada como pode-se observar na Figura 5.

Figura 5. Variações da resistência à tração (UTS) e do módulo de elasticidade dos materiais compósitos contendo HAp.



Fonte: Adaptado de WANG et. al. (2010).

O esperado em relação às propriedades mecânicas é que a presença de hidroxiapatita

aumente o módulo elástico e diminua a resistência a tração à medida que a proporção desta cerâmica é aumentada no compósito, os estudos analisados foram realizados com proporções de 5 a 40% em volume ou de 5 a 15% em peso de hidroxiapatita.

A eficácia da hidroxiapatita na matriz polimérica com a finalidade de promover adesão e crescimento celular é constatada em diferentes estudos na área biomédica. Especificamente no processamento de PEEK e HAp por moldagem por injeção pode-se destacar alguns estudos realizados que provam a eficiência desse cerâmico.

Compósitos de poli (éter-éter-cetona) e hidroxiapatita foram desenvolvidos como materiais alternativos para aplicações ortopédicas por BAKAR et. al. (2003). Os autores utilizaram quantidades de hidroxiapatita incorporada na matriz polimérica variando de 5 a 40 %vol e estes materiais foram fabricados com sucesso por moldagem por injeção. Além de analisar o comportamento sob fadiga, foi analisada a resposta biológica ao componente em vivo. Foram realizadas micrografias em amostras retiradas após 6 e 16 semanas. A conclusão do estudo histológico revelou a presença de células fibroblásticas promovendo vascularização evidente nos estágios iniciais de implantação.

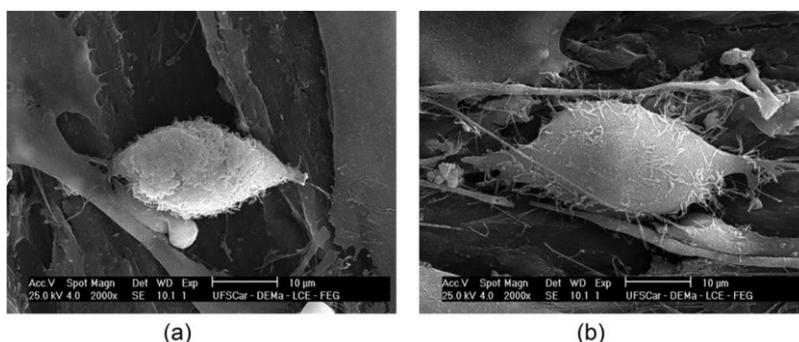
Um compósito bioativo foi preparado por MA e GUO (2019) incorporando de 5 a 40% em peso de nano-hidroxiapatita (n-HAp) em PEEK e posteriormente moldado por injeção. As propriedades mecânicas do compósito foram analisadas e as funções de osteoblastos in vitro foram investigadas. Os autores concluíram que o composto n-HAp/PEEK promove a adesão, disseminação, proliferação e diferenciação osteogênica com maior atividade da fosfatase alcalina (ALP), aumenta a formação de nódulos de cálcio e gera maiores níveis de diferenciação osteogênica em comparação com PEEK puro.

WANG et. al. (2016) investigaram as atividades de crescimento e fosfatase alcalina de osteoblastos de ratos cultivados em compósitos de n-HAp / PEEK. Os compósitos com teores de n-HAp de 5, 15 e 30% em volume apresentaram boa cito compatibilidade com os osteoblastos. Foi concluído que a melhoria da n-HAp nas propriedades biológicas dos osteoblastos pode estar relacionada ao conteúdo e distribuição uniforme da n-HAp.

ZHAO et. al. (2016) analisaram as modulações proteicas dos osteoblastos em resposta ao contato direto com o compósito de PEEK e hidroxiapatita em grandes concentrações (40%). Uma análise proteômica quantitativa foi realizada em osteoblastos humanos. Verificou-se que o número de células ligadas às superfícies de n-HA/PEEK é significativamente maior do que o de PEEK.

Um estudo comparando amostras de PEEK puro e PEEK contendo 10% em peso de hidroxiapatita foi realizado por REGO et. al (2014). Os corpos de prova foram fabricados por moldagem por extrusão e posteriormente moldagem por injeção e analisados por ensaio de propriedades mecânicas e biológicas. Para observar opticamente o crescimento celular, as amostras foram cultivadas em meio de cultura basal com uma densidade de 5×10^5 células por 5 dias a 37 °C com 5% de CO₂. As conclusões dos autores a respeito da adesão celular foi mostra que a presença de HAp aumenta a proliferação celular em comparação com o PEEK puro, como mostrado na Figura 6.

Figura 6. Células adiposas humanas na superfície das amostras (a) PEEK puro, (b) PEEK com HAp.



Fonte: REGO et. al. (2014).

Nos trabalhos citados acima pode-se observar que os autores concluem que a hidroxiapatita promove maior adesão e crescimento celular quando incorporada à polímeros em quantidades de 5 a 40% em volume ou em peso. É preciso notar que há diferença entre o percentual em volume e o percentual em peso. Como o PEEK utilizado nos estudos para moldagem por injeção é apresentado na forma de pellets e a hidroxiapatita na forma de pó, para este estudo foi optado a utilização do percentual em peso, pois o percentual volumétrico teria que levar em consideração a densidade aparente da hidroxiapatita para o cálculo a fim de evitar erros de reprodutibilidade do estudo pelo fato das diferentes granulometrias que podem ser encontradas na matéria prima.

Outros estudos analisando PEEK com HAp podem ser encontrados na literatura utilizando diferentes métodos de processamento, neste trabalho o foco foi no processamento por moldagem por injeção pois é o método de fabricação utilizado neste estudo.

2.2 PEEK E APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Implantes e próteses biomédicas têm sido introduzidas em seres vivos a muitos anos, sendo que este mercado sempre foi dominado por materiais metálicos. Com o uso de material poliméricos de elevada performance na indústria aeroespacial, outras áreas da engenharia foram motivadas a estudar a utilização de tais materiais que possuem propriedades mecânicas relevantes, levando ao estudo para a utilização dos mesmos na bioengenharia, principalmente na área de implantes ortopédicos (BROWN et al. 1990). O PEEK foi lançado primeiramente como biomaterial no mercado para *cages* da coluna que são dispositivos desenvolvidos para estabilizar o pilar anterior da coluna cervical ou da coluna lombar auxiliando na fusão para tratar a doença degenerativa que afeta o disco intervertebral (SAROT, 2008). Atualmente o PEEK é largamente utilizado na área de implantes e próteses médicos, tendo destaque as áreas da ortopedia, odontologia, crânio facial, e coluna vertebral.

Na ortopedia, a partir dos anos 80 placas semirrígidas poliméricas reforçadas (Figura 7) começaram a ser desenvolvidas como alternativa a placas metálicas rígidas (KURTZ e DEVINE, 2007).

Figura 7. Exemplo placa de fixação de PEEK.



Fonte: DNABIO, 2019.

Pesquisas com diversos materiais que poderiam ser utilizados como matriz polimérica para a produção das placas foram realizadas e o PEEK exibiu os melhores valores de tenacidade e resistência a fadiga. Apesar das subseqüentes pesquisas na área, as placas de fixação compósitas são mais difíceis e caras de se produzir que peças metálicas, portanto seu uso clínico ainda é pequeno (KURTZ e DEVINE, 2007).

O PEEK também está sendo estudado e utilizado em próteses para substituição da articulação entre o fêmur e o quadril causada pelo crescimento de protuberâncias ósseas na

superfície de contato entre os dois ossos, tal deficiência é chamada de artrose (SRIDHAR, 2010). Para correção de tal defeito a cabeça do fêmur é cortada e removida criando assim um vazio no seu interior onde será fixado o implante para que o mesmo se encaixe com o quadril (SRIDHAR et al. 2010).

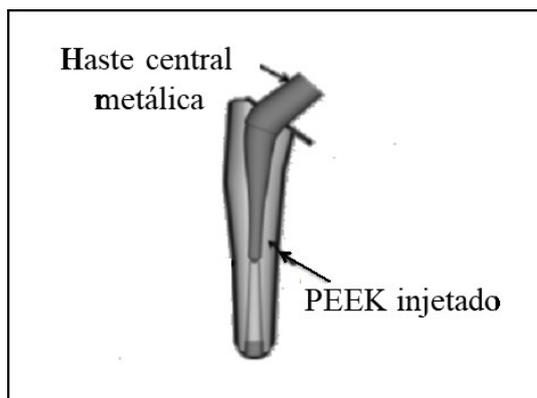
Comparando próteses metálicas com próteses fabricadas em PEEK compósito concluiu-se que existem algumas vantagens biomecânicas no uso de materiais poliméricos por possuírem módulo elástico mais próximo do osso (BOUGHERARA et al. 2011). Estudos de simulação (SRIDHAR et al. 2010 e BOUGHERARA et al. 2011) apresentam a viabilidade de compósitos laminados de PEEK reforçado com fibra de carbono como substitutos das próteses metálicas na fabricação do implante de fêmur na prótese de quadril.

Próteses fabricadas em PEEK reforçadas com 68% de fibras foram estudadas e comparadas mecanicamente com próteses metálicas já disponíveis no mercado (BOUGHERARA et al. 2011). Os autores concluíram que o implante polimérico compósito apresentou uma rigidez de aproximadamente 3,5 vezes menor que a rigidez apresentada nos implantes metálicos, concluíram também que o dispositivo de PEEK demonstrou-se menos propenso a geração de tecido fibroso, o que impede a fixação do implante.

De acordo com BOUDEAU et al. (2012) após a simulação de fabricação por injeção de dispositivos de PEEK compósitos contendo diferentes porcentagens de fibra de carbono e pontos de injeção distintos e comparação dos mesmos com próteses feitas de materiais metálicos, pode-se concluir que independente da fração de fibras e do ponto de injeção o campo de tensões do dispositivo de PEEK com fibras é semelhante com o do osso, reduzindo assim a possibilidade de ocorrer *stress shielding*.

Outro estudo realizado analisou clinicamente implantes fabricados em PEEK reforçado com fibra de carbono implantado em ovelhas. A prótese é composta por uma viga que é responsável por suportar a cabeça do fêmur e camadas externas projetadas para cargas torcionais, essas estruturas são unidas por PEEK injetado como mostra a Figura 8 (NAKAHARA et al. 2013). Os autores concluíram que houve boa fixação da prótese e que o crescimento ósseo foi maior do que o crescimento já observado em implantes fabricados com metais.

Figura 8. Estrutura interna do implante de fêmur.



Fonte: Adaptado de NAKAHARA et al. 2013.

Parafusos para fixação de implantes tanto ortopédicos quanto na área odontológica também são outra aplicação onde o PEEK vem ganhando espaço. Na odontologia, por exemplo, um parafuso de pilar para fixação de implante dentário fabricado em PEEK pode ser vantajoso em relação a um parafuso de metálico convencional devido à sua elasticidade semelhante à do dente e osso (SCHWITALLA et al. 2016).

Quatro diferentes compostos de PEEK foram submetidos a ensaios de tração para estabelecer suas resistências máximas em relação a uma tensão equivalente de 186 MPa, que é utilizada por um torque de aperto de 15 N cm de acordo com o estudo realizado por SCHWITALLA et al (2016). Dois tipos de parafuso foram fabricados por moldagem por injeção e continham 15% (sCF-15) e 40% (sCF-40) de fibras curtas de carbono (Figura 9), os outros dois tipos de parafuso foram fabricados por moagem e continham 20% de TiO₂ (TiO₂-20) em pó e acima de 50% (cCF-50) de fibras de carbono contínuas orientadas paralelas. Um parafuso de pilar convencional de Ti6Al4V serviu como padrão para comparação. A resistência à tração máxima foi de 76,08 MPa para TiO₂-20, 152,67 MPa para sCF-15, 157,29 MPa para sCF-40 e 191,69 MPa para cCF-50. A resistência à tração máxima dos parafusos de Ti ascendeu a 1196,29 MPa. Foi concluído que para a fabricação de parafusos de pilar de PEEK, o PEEK reforçado por 50% de fibras contínuas de carbono seria o material mais indicado.

Figura 9. Parafuso de PEEK-OPTIMA® reforçado com fibra de carbono.



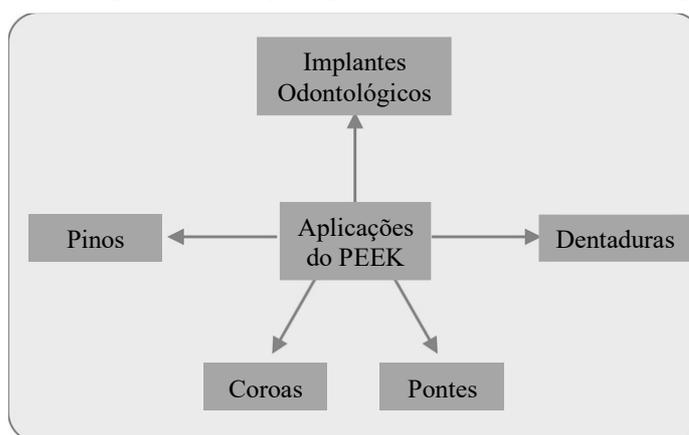
Fonte: SCHWITALLA et al (2016).

Na odontologia o poli-éter-éter-cetona é utilizado em diferentes partes de implantes e componentes. Considerando a sua biocompatibilidade adequada, pilares de cicatrização de implantes podem ser construídos usando PEEK como demonstraram KOUTOUZIS et al. (2011).

Devido às suas propriedades mecânicas e físicas, sendo semelhantes às do osso e da dentina, o PEEK pode ser utilizado para um número significativo de aplicações em odontologia, incluindo implantes dentários (NAJEEB et al. 2016). O aumento da bioatividade dos implantes dentários de PEEK sem afetar as suas propriedades mecânicas é um grande desafio; o PEEK é também um material atraente para a produção por usinagem de prótese fixa e removível, devido às suas propriedades mecânicas superiores em comparação com materiais, tais como acrílico (NAJEEB et al. 2016).

A Figura 10 apresenta o potencial do PEEK para várias aplicações dentárias.

Figura 10. Principais aplicações do PEEK em odontologia.



Fonte: Adaptado de NAJEEB, 2016.

Alguns estudos investigaram a utilização do PEEK para reconstrução craniana ou facial. A Figura 11 apresenta uma imagem real de uma reconstituição de crânio utilizando uma placa de PEEK (JONKERGOUW et. al. 2016).

Figura 11. Reconstituição de crânio com placa de PEEK.



Fonte: Adaptado de JONKERGOUW et. al. 2016.

Um estudo desenvolvido por KIM et. al. (2009) avaliou 4 pacientes cujos defeitos foram reconstruídos usando implantes de PEEK. Todos tiveram excelentes resultados estéticos e funcionais no pós-operatório sem complicações, como infecções ou extrusões. Como os implantes de PEEK são personalizáveis, fáceis de trabalhar, inertes e não porosos, eles representam um material ideal para reconstrução maxilofacial.

LETHAUS et. al. (2011) realizaram testes mecânicos para comparar próteses para reconstrução craniana confeccionados de Titânio ou de PEEK. A conclusão do estudo sugere que as propriedades mecânicas do PEEK são compatíveis e favoráveis para utilização em cranioplastia em pacientes após craniectomia se a reconstrução com osso autólogo não for possível.

Nos anos 50 CLOWARD (1953) desenvolveu a técnica de remover o pedaço do disco doente e inserir tecido ósseo no local a fim de induzir o crescimento do osso no local e com o tempo uma fusão das vértebras. Porém tal procedimento não se mostrou eficaz, deixando o tecido neural exposto, aumentando o espaço entre os discos e conferindo estabilidade, além disso, esta técnica precisa de uma imobilização externa prolongada e da disposição de tecido ósseo compatível (BRISLIN e VACCARO, 2002).

Em 1979 CHOU et al. (2008) desenvolveram *cages* fabricados em aço inox para a fusão cervical de cavalos; tal dispositivo possuía forma de um cilindro contendo espaços vazios para promover e permitir o crescimento de tecido ósseo no local.

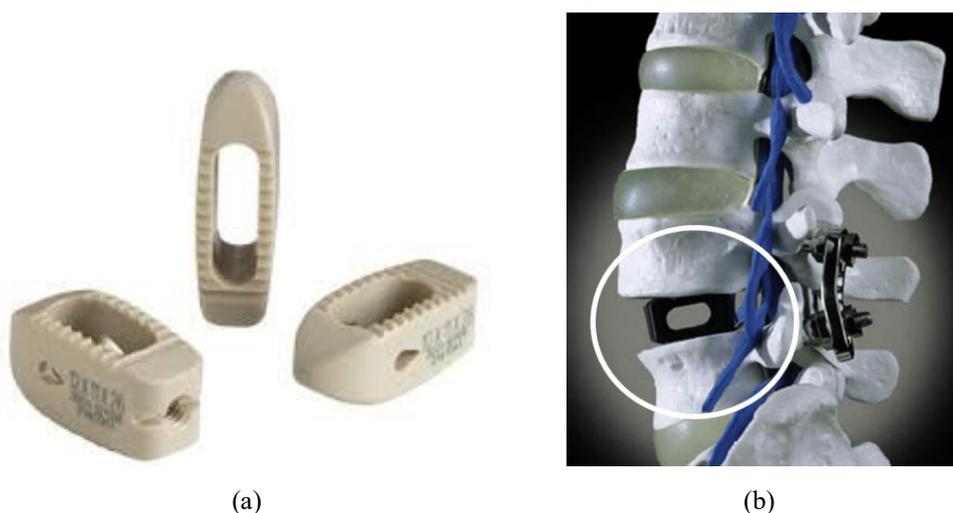
Diferentes tipos de *cages* foram introduzidos para a prática neurocirúrgica. Embora os primeiros resultados com *cages* fabricados em titânio tenham sido satisfatórios, problemas como migração, degradação e falha estrutural e ainda com algumas dificuldades no pós-operatório para obtenção de imagens por ressonância magnética e por raios-x, além disso, o

titânio é muito mais rígido que o tecido do corpo e do que os ossos o que pode causar o efeito *stress shielding* que trata-se de uma perda óssea no local (ADAMS e DOLAN, 2005). *Cages* fabricados em outros materiais, principalmente poliméricos começaram a ser testados.

Para resolver o problema da visualização do crescimento ósseo na região, *cages* com materiais diferentes como poli (L-lactido-co-D, L-lactido) (PLDLLA) com fibra de carbono (MAROTTA et al. 2011). Os *cages* de PEEK foram desenvolvidos e disponibilizados no final dos anos 90. Os mesmos reduzem o efeito de *stress shielding* devido a sua menor rigidez em comparação com o titânio.

Cages fabricados em PEEK (Figura 12) possuem inúmeras vantagens com relação aos dispositivos metálicos, o seu módulo elástico se aproxima do valor do módulo do osso humano enquanto o do titânio é muito superior (HEE e KUNDNANI, 2010).

Figura 12. Ilustração de *cages* fabricados em PEEK.



Fonte: (a) ZIMMER BIOMET; (b) KURTZ e EDIDIN, 2006).

CHOU et al. (2008) realizaram um estudo de 6 meses fazendo um comparativo para analisar a taxa de fusão em pacientes implantados com *cages* de PEEK, metal e com enxerto ósseo. Os autores constataram que em pacientes implantados com PEEK obtiveram 93,3% de fusão óssea, maior do que os valores obtidos para o enxerto ósseo, 84,65%, e para os dispositivos metálicos, 37,21%. As complicações após a cirurgia também foram menores para os implantes poliméricos 11,1%, seguido pelos metálicos, 40,7% e 52,65% para o enxerto de osso.

KERSTEN et al. (2015) avaliaram a eficiência de implantes de PEEK em 52 casos para tratamento de distúrbios cervicais discogênica com radiculopatia ou mielopatia. Os autores concluíram que nenhuma insuficiência do implante foi observada em qualquer caso, sendo o PEEK um bom material para a fusão de vértebras.

Foi realizada por LEE et al. (2011) uma análise quantitativa das taxas de fusão e da área de contato com o osso em *cages* para a coluna lombar fabricadas em PEEK. Os resultados foram analisados utilizando tomografia computadorizada. O estudo concluiu que a taxa de fusão após 6 meses foi de 86,7%, e aumentou para 90,0% quando completados 12 meses.

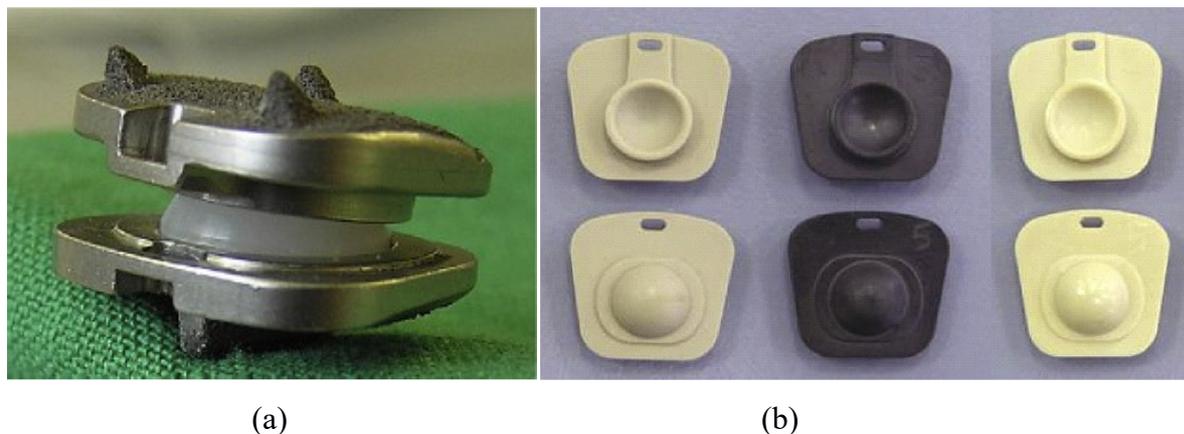
Um disco artificial pode ser utilizado para substituir o disco lesionado e manter a funcionalidade cinemática do segmento afetado. As próteses ortopédicas utilizadas em casos de artroplastia de disco são submetidas a carregamentos, fundamentalmente esforços de compressão, flexão e torção (CARVALHO, 2013).

A substituição total do disco de coluna, artroplastia vertebral, por um disco artificial é realizada para tratar doenças degenerativas na coluna, aliviar dores e restaurar a anatomia natural da coluna preservando a cinemática da coluna, uma normal amplitude de movimento e função fisiológica. Esta técnica vem para substituir a fusão de vértebras o que acarreta uma perda de movimento no local e nos arredores da fusão (LEE e GOEL, 2004).

Projetos para prótese de disco tem sido tem sido estudados e desenvolvidos nos últimos 50 anos. Em 1950 NACHEMSON realizou estudos biomecânicos após injetar em cadáveres discos de borracha de silicone endurecidos (KIBUULE et. al, 2009). Outros autores tentaram introduzir material diretamente no disco deixando o anel relativamente intacto (KIBUULE et al. 2009).

GRUPP et al. (2010) testaram articulações alternativas fabricadas somente de polímero para artroplastia total de disco cervical. Em simulações *in vitro* foram testadas também, próteses de UHMWPE/CoCr29Mo6 em comparação direta com articulações de discos experimentais feitas de PEEK, PEEK reforçado com fibra de carbono (CFR-PEEK) e PEK (poli (éter-cetona)) (Figura 13). Cada combinação de material foi testada para 10 milhões de ciclos, em um simulador de desgaste. A avaliação de desgaste gravimétrico e geométrico, a caracterização da superfície óptica e uma estimativa do tamanho das partículas e morfologia foram realizadas. Os autores chegaram à conclusão que a articulação de polímero-polímero de PEEK não mostrou nenhum benefício significativo em comparação com o polímero-metal e que as próteses de PEEK naturais tendem a corrosão e a delaminação, já o PEEK reforçado com fibras de carbono demonstrou um excelente comportamento ao desgaste.

Figura 13. (a) Disco artificial de polímero-metal. (b) discos artificiais de PEEK, CFR-PEEK e PEK.



Fonte: GRUPP et al. 2010.

As doenças degenerativas da coluna são patologias clínicas geralmente associadas a alterações na morfologia ou uma disfunção mecânica da coluna. Nos casos em que as dores nas costas não são resolvidas com tratamentos não-invasivos, procedimentos cirúrgicos como a descompressão, fusão ou troca total do disco se tornam necessários (CARVALHO, 2013).

Um dos procedimentos mais comumente utilizados para tratar doenças degenerativas da coluna vertebral cervical tais como mielopatia e radiculopatia espondilótica, doença degenerativa do disco e hérnia de disco cervical é a discectomia cervical anterior com fusão (ACDF) (SCHOLZ et al. 2009). Desde a descrição da primeira abordagem para discectomia cervical anterior e fusão por Robinson e Smith, em 1955, procedimentos cervicais anteriores tornaram-se bastante comuns geralmente proporcionando bons resultados clínicos (DANIELS et al. 2008). ACDF continua a ser o tratamento cirúrgico padrão, particularmente utilizado para pacientes mais idosos ou aqueles com uma contra indicação para prótese de disco ou espaçadores intervertebrais (KORINTH, 2008). O principal objetivo da ACDF, além de descompressão neural, é o de proporcionar estabilidade segmentar para tratar artrodese com riscos cirúrgicos minimamente invasivos (MAJID et al. 2012). A Figura 14 apresenta uma radiografia de um paciente submetido a ACDF.

Figura 14. Radiografia de um paciente que realizou discectomia cervical anterior utilizando duas placas de fixação de nível único.



Fonte: SHI et al. (2016).

A utilização de placa cervical anterior tem inúmeros benefícios potenciais como auxiliar à discectomia e fusão cervical anterior (ACDF) fornecendo fixação rígida, promover taxas de fusão mais altas, permitir imobilização local e reduzir a incidência de deslocamento do enxerto ou prótese (RHEE et. al. 2005).

A placa de coluna Morscher da Synthes foi introduzida no mercado para resolver essas complicações, a placa incluía um parafuso de divisão expansível, ambos confeccionadas em titânio, que bloqueava a placa após a inserção de um pequeno parafuso central (SLONE et al. 1995). Este mecanismo de parafuso duplo funciona permitindo que a cabeça do parafuso de fixação se expanda e envolva a placa quando o parafuso menor é apertado (SLONE et al. 1995).

A placa cervical Orion da Medtronic Sofamor Danek também foi desenvolvida em liga de titânio com uma forma curva predeterminada para uso com parafusos (HOUTEN, 2005; LOWERY, 1995). A Figura 15 traz um exemplo de placa de fixação cervical.

Figura 15. Exemplo de placas de fixação de coluna.



Fonte: G SURGICAL.

ROTINI et al. (2015) desenvolveram um estudo analisando 182 pacientes implantados com placas para fixação de úmero fabricadas em PEEK reforçado com fibra de carbono (CFR-PEEK), 160 pacientes foram acompanhados clinicamente e radiograficamente por 2 anos ou mais. Foi concluído que as placas de CFR-PEEK são tão confiáveis quanto as placas metálicas no tratamento de fratura de úmero.

Outro estudo utilizando placas de PEEK com fibra de carbono foi desenvolvido por TARALLO et al. (2014) para tratamento de fratura radial, conforme Figura 16, 40 fraturas foram estudadas. Os autores concluíram que este tipo de dispositivo demonstrou bons resultados clínicos e permitiu a manutenção da redução das fraturas.

Figura 16. Placa de CFR-PEEK para tratamento de fratura de rádio.



Fonte: TARALLO et al. (2014).

Um estudo realizado por STEINBERG et al. (2013) comparou biomecanicamente 4 tipos de placas fabricadas em PEEK com fibra de carbono (Figura 17). A placa tibial, placa de

compressão dinâmica, placa de úmero proximal e placa distal para rádio; ensaios de flexão, torção estática, fadiga de flexão de quatro pontos e ensaio de desgaste foram realizados.

Todos os dispositivos de CRF-PEEK testados foram submetidos a um milhão de ciclos de fadiga sem falhas. Os testes de desgaste mostraram um menor volume de partículas geradas em comparação com os implantes metálicos comerciais. Os implantes testados mostraram resultados semelhantes aos dispositivos utilizados comercialmente e apresentaram viabilidade para serem utilizados como implantes em cirurgia ortopédica.

Figura 17. Placas de CRF-PEEK testadas: TN- placa tibial, DCP - placa de compressão dinâmica, PRP - placa do úmero proximal e DVRP - placa radial distal.



Fonte: STEINBERG et al. (2013).

Não há estudos de placas de fixação anterior de cervical fabricadas em PEEK exclusivamente. Um estudo encontrado na área de placa de fixação foi realizado por OH et. al. (2015) porém o dispositivo é uma placa para laminoplastia cervical, Figura 18. O estudo envolveu 15 pacientes com estenose cervical de múltiplos níveis (ossificação do ligamento longitudinal posterior e mielopatia espondilótica). Todos os 15 pacientes foram acompanhados por pelo menos 12 meses após a cirurgia, e uma revisão retrospectiva dos dados clínicos, radiológicos e cirúrgicos foi realizada. Os resultados clínicos foram bem-sucedidos, e não houve complicações significativas, exceto para o deslocamento do parafuso em dois casos. A placa não falhou durante o período de acompanhamento de 12 meses, e a descompressão foi mantida. Apesar da curta duração do acompanhamento, o presente estudo demonstrou que a laminoplastia expansiva cervical usando este tipo de dispositivo é um tratamento eficaz para a estenose cervical de múltiplos níveis.

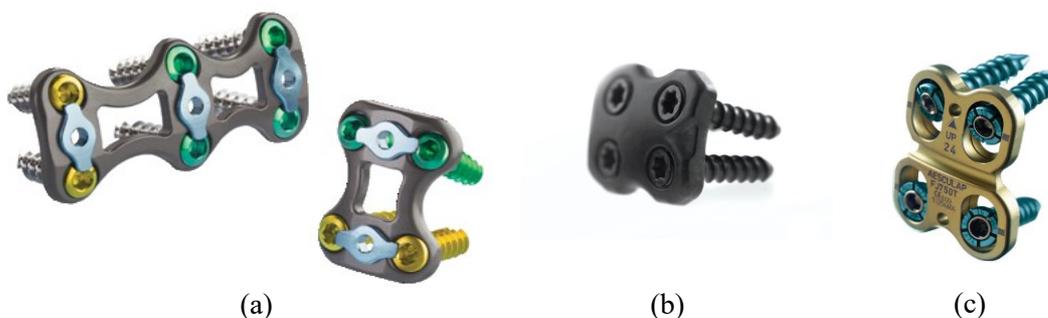
Figura 18. Dispositivo expansível para laminoplastia cervical - MAXPACER®, da SeohanCare.



Fonte: OH et al. (2015).

Existem diferentes tipos de placas de fixação. Placas para fixação de apenas um nível, as quais irão fazer a estabilização de apenas duas vértebras e um disco e placas multiníveis para estabilizar 3 ou mais vértebras. Com relação aos parafusos de fixação tem-se parafusos com ou sem bloqueio, e placas com parafusos dinâmicos ou estáticos. A Figura 19 apresenta as diferenças entre as placas e tipos de parafusos utilizados.

Figura 19. (a) Placa de fixação cervical de nível único e de multinível, ambas com bloqueio de parafuso; (b) Placa de fixação cervical com parafusos estáticos e sem bloqueio; (c) Placa de fixação de cervical com parafusos dinâmicos e sem bloqueio.



Fonte: (a) TKO MEDICAL; (b) ICOTEC; (c) AESCULAP IMPLANTS SYSTEM.

A âncora da sutura é uma inovação importante na cirurgia artroscópica do ombro, a capacidade de fornecer fixação do tecido mole ao osso mudou a cirurgia do ombro, do reparo aberto às técnicas de reparo artroscópico. Anteriormente à âncora de sutura, haviam diversos dispositivos que tentavam reparar as patologias do ombro, incluindo grampos metálicos, fixação por parafuso e sutura (SHANE et. al. 2009).

O foco do projeto da âncora é encontrar um material que permitirá que a âncora esteja em serviço até o tecido cicatrizar (KURTZ E EDIDIN, 2006). O PEEK foi recentemente

introduzido como dispositivo de ancoragem e seu uso pode minimizar algumas das desvantagens de metais e polímeros bioabsorvíveis. Uma das vantagens do PEEK é que ele pode ser perfurado no caso de uma cirurgia de revisão ser necessária (SHANE et. al. 2009). As âncoras PEEK também apresentam menos risco em termos de resposta osteolítica em relação a polímeros bioabsorvíveis (KURTZ E EDIDIN, 2006). A Figura 20 apresenta um exemplo de âncora de PEEK utilizado em cirurgia de ombro.

Figura 20. A âncora VersaLock PEEK comercializada pela Depuy Mitek.



Fonte: KURTZ e EDIDIN, 2006.

É observado que a utilização do PEEK na área biomédica é cada vez mais ampla e consistente. Quando o intuito da utilização do PEEK em implantes, próteses ou parafusos requer que ocorra osteointegração, ou seja, a conexão direta entre osso e o implante, sem o crescimento de tecido fibroso na interface entre ambos (Adell et. al. 1981), se torna interessante a utilização da HAp. A Figura 21 apresenta um resumo das principais aplicações do PEEK na área biomédica que requerem osteointegração.

Figura 21. Aplicação do PEEK que requerem osteointegração.

Aplicação	Descrição
<i>Cages</i>	Fusão intervertebral no tratamento de doenças degenerativas ou trauma
Parafusos de interferência	Reconstrução de ligamentos
Âncoras para ligamentos	Reconstrução de ligamentos

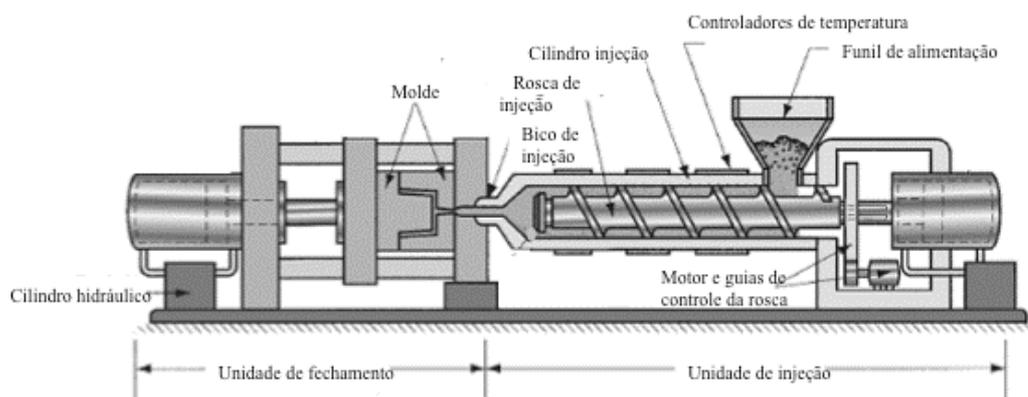
2.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A moldagem por injeção consiste em um dos processos de fabricação mais empregados para obtenção de componentes plásticos. Uma vez que o processo conta com uma grande variedade de parâmetros, as propriedades finais do componente bem como sua qualidade estão relacionadas com a morfologia obtida.

Pode-se dividir, sem considerar o tipo de processamento, qualquer processo de transformação de polímeros termoplásticos em 3 passos principais: plastificação, conformação e estabilização da forma (BIRLEY et al. 1991). De acordo com os autores, durante a etapa de plastificação o material é amolecido, através de aquecimento, uso de reagentes ou dissolução, para que o mesmo possa ser moldado ou modificado na etapa posterior; na fase de conformação com a utilização de um molde ou matriz e com o auxílio de pressão é dada uma forma geométrica ao material; subsequente a essa etapa, o material é resfriado até solidificar sendo esta fase denominada de estabilização da forma.

A injetora é composta basicamente por um sistema onde o material é homogeneizado e injetado na sua forma fundida através de um canhão que possui em seu interior uma rosca que pode possuir funcionamento mecânico, elétrico, pneumático ou hidráulico e mantas elétricas que aquecem o canhão e transmitem o calor para fundir o material, a rosca também aquece o polímero por meio do cisalhamento através do seu giro e pelo atrito promovido pelo contato do mesmo com a parede do canhão; e o molde que tem a função de promover a forma ao polímero fundido através de pressão e velocidade controladas e subsequente resfriamento pelo uso de fluidos que circulam pelo interior do molde (MANRICH, 2005). Figura 22 apresenta o esquema de uma injetora convencional.

Figura 22. Constituintes básicos do processo de injeção.



Fonte: Adaptado de.MECHSCIENCE.

Pode-se dizer que o processo de moldagem por injeção é cíclico e de forma resumida, apresenta 5 etapas durante o ciclo de injeção. De acordo com MANRICH (2005), tem-se o ciclo do molde, estando o mesmo fechado, esse é preenchido com o material fundido, na sequência o polímero permanece dentro do molde, resfria até temperatura de resfriamento estipulada para que na sequência possa ser extraído. O ciclo do molde é concluído com a sua abertura e extração da peça injetada. Paralelo a isso, ocorre o ciclo da rosca: o pistão avança com velocidade de injeção já determinada para empurrar o polímero para dentro da cavidade do molde através de pressão, chamada pressão de injeção. O pistão prossegue empurrando a massa dentro do molde com a pressão de injeção aumentando até um valor máximo (pressão de pressurização), em seguida a pressão vai diminuindo para manter o material recalado dentro do molde (pressão de recalque). A partir desse ponto o pistão já não atua mais para manter o material dentro do molde, pois o material já não pode mais escoar; em paralelo a rosca começa novamente o processo de plastificação de mais material para o próximo ciclo.

2.3.1 Variáveis de Controle Envolvidas na Moldagem por Injeção

Segundo CHEN et al. (2016) pode-se dividir as variáveis de controle do processo de injeção em três grupos: variáveis de processo, de máquina e de qualidade.

Características e propriedades estruturais e microestruturais como morfologia, orientação das cadeias poliméricas, níveis de cristalinidades e tensões residuais podem ser mudadas através do controle de algumas variáveis de processo. Tais variáveis também serão responsáveis por propriedades externas da peça, tais como: dimensão, propriedades mecânicas e óticas, acabamento da superfície e defeitos.

De acordo com CAVALHEIRO (2007) um conjunto de 4 macro variáveis regem o processo de moldagem por injeção:

- Temperatura da massa: temperatura do material durante o processamento; temperatura do material quando esse entra na cavidade do molde;
- Taxa de resfriamento: velocidade com que o material perde calor. Propriedades como grau de cristalinidade e tamanho dos cristais são controlados por esse fator;
- Pressão na cavidade do molde: normalmente é assumida como padrão a pressão máxima atingida no decorrer da moldagem. Essa variável controla a precisão dimensional e os empenamentos da peça final;
- Velocidade de escoamento: velocidade que o polímero flui pela cavidade durante o preenchimento. Causa efeitos na orientação molecular.

Os valores para as variáveis citadas são tomados em determinados locais de referência, porém esses podem ter seus valores alterados dependendo do local onde são analisadas, do material utilizado, geometria da cavidade além de outros.

O controle dos parâmetros de processo em uma injetora usual ocorre de forma indireta. Um grupo de variáveis é determinado para que no final do processo a pressão da cavidade e a temperatura da massa fiquem dentro dos valores planejados. São geralmente modificadas no painel da máquina, com o intuito de se obter peças com os requisitos desejados como: dimensionais, de qualidade e microestruturais.

Em uma injetora de acionamento hidráulico, os parâmetros de programação que modificam as variáveis de processo são listados:

- Velocidade de avanço do parafuso: quanto maior o valor, maior a velocidade de escoamento do material pela cavidade; alterando a temperatura da massa;

- Pressão hidráulica: controla a força do movimento axial do parafuso e, conseqüentemente, a pressão na cavidade;
- Temperatura do cilindro de aquecimento: influencia a temperatura da massa;
- Tempo de residência: influencia a temperatura da massa;
- Velocidade de rotação do parafuso: influencia a temperatura da massa, maiores velocidades geram mais atrito o que leva a um maior aquecimento;
- Temperatura do fluido de resfriamento do molde: controla a temperatura das paredes da cavidade do molde;
- Vazão do fluido de resfriamento do molde: controla a taxa de resfriamento;
- Tempo de molde fechado: modifica a taxa de resfriamento do material;
- Contrapressão: modifica a temperatura e a homogeneidade da massa;
- Curso de dosagem: modifica a quantidade de material dosado e, assim, pode alterar a pressão no interior da cavidade durante a injeção e o recalque;
- Tempo, posição ou pressão de comutação: o parâmetro de comutação modifica a pressão hidráulica programada;
- Força de fechamento: caso seja menor que o correto, o material sai da cavidade para a superfície de fechamento do molde reduzindo-se a pressão na cavidade; isso resulta em alteração da massa, erro dimensional e surgimento de rebarbas.

As variáveis de qualidade fundamentam-se no controle de características visuais, dimensionamento e massa das peças como: bolhas, defeitos na linha de solda, falta de preenchimento, empenamento, entre outras.

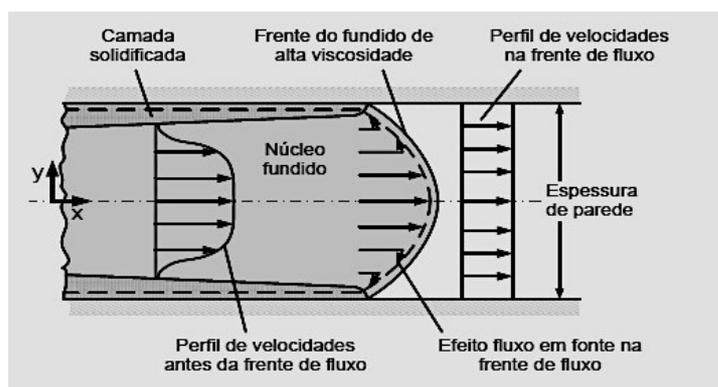
Os níveis de tensão de cisalhamento estabelecidos ao material polimérico durante a moldagem por injeção podem ser consideráveis de acordo com o local investigado, podendo ir dos canais de alimentação até a porção interna do molde. Conforme a massa de material fundido entra no molde começam as trocas térmicas entre eles, no momento de encontro da massa fundida com a parede do molde ocorre a solidificação imediata de uma camada fina, denominada de camada congelada, Figura 23. A estrutura formada resulta em algumas conseqüências importantes como a diminuição da área de seção transversal do escoamento elevando a queda de pressão para preenchimento da cavidade do molde e a criação de uma barreira isolante resultante da baixa condutividade térmica do material, ocasionando um resfriamento mais lento na região central do componente (VIANA, 2004).

A temperatura de processamento tem influência na camada congelada, temperaturas elevadas resultam em camadas congeladas menores, isto ocorre devido ao resfriamento mais

lento, pode-se dizer que a espessura da camada se modifica inversamente proporcional a temperatura de injeção (VIANA, 2004).

A combinação dos campos térmicos e de tensões impostos no processamento e o tempo de relaxação do material também influenciam na camada congelada.

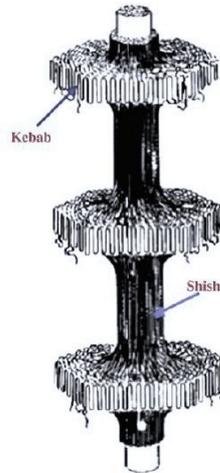
Figura 23. Representação do fluxo polimérico no preenchimento da cavidade.



Fonte: POTSCHE E MICHAELI (1995).

Na parte mais externa da camada congelada onde se desenvolvem baixas taxas de cisalhamento, tende a conservar uma estrutura amorfa, ou seja, apenas cadeias pouco alongadas devido ao movimento alongacional decorrente do fluxo. Na região onde ocorrem maiores forças cisalhantes, ou seja, na parte intermediária, a estrutura originada é muito mais ordenada formando estruturas cristalinas devido ao alto cisalhamento, essas estruturas são chamadas de shish-kebab, sua configuração pode ser observada na Figura 24.

Figura 24. Imagem esquemática de uma típica estrutura shish-kebab formada no processamento de polímeros.



Fonte: WANG et. al. (1998).

Nas camadas mais internas, onde a massa polimérica está sujeita a taxas de resfriamento mais brandas ocorre a formação de estruturas de cristalização mais comuns, os esferulitos. A taxa de nucleação e crescimento dos esferulitos são função da geometria do componente, do material e dos parâmetros do processo. Pode-se descrever a estrutura do fluxo, se visto com um corte paralelo, em três camadas: a camada mais externa, camada congelada que pode ser chamada de pele, a parte intermediária denominada zona de transição e a camada mais interna chamada de núcleo (PONTES et al. 2002, VIANA et al., 2004).

As diferentes taxas de resfriamento que são impostas ao material durante o processamento por injeção podem gerar tensões residuais no polímero. Tais tensões são forças de tração ou de compressão introduzidas em um componente injetado e que permanecem no mesmo após a sua desmoldagem.

O valor e intensidade dessas tensões pode ser difícil de ser mensurados pois são dependentes de fatores como o projeto do molde, o tipo de material e os parâmetros do processo. De acordo com MAXWELL (2003), as tensões residuais podem diminuir a vida útil da peça ou produto e elevar a possibilidade ocorrer de instabilidade dimensional.

Segundo CAVALHEIRO (2007), há duas principais maneiras de induzir tensões residuais em termoplástico moldado por injeção: indução pelo fluxo polimérico na cavidade ou indução pela taxa de resfriamento do componente. As cadeias poliméricas do material viscoso quando o mesmo percorre o molde para o seu preenchimento sofrem ação da tensão de cisalhamento e variação na viscosidade por diferenças de temperatura no interior da cavidade. As regiões adjacentes às paredes e na frente de fluxo de escoamento possuem um maior

estiramento das moléculas, sendo que essa configuração é congelada posteriormente devido a baixa temperatura dessas regiões. Logo a camada mais externa acumula tensões residuais de tração para manutenção do equilíbrio destas forças, o núcleo apresenta um estado compressivo de tensões.

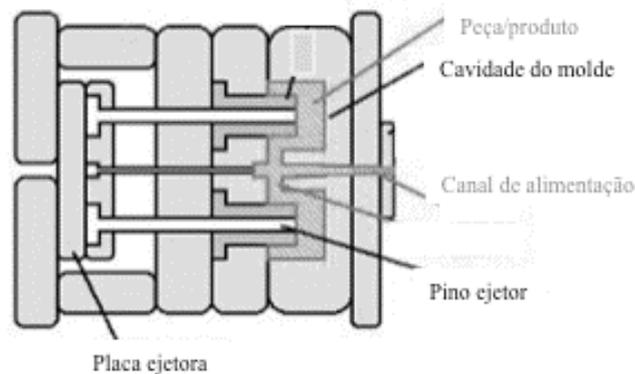
Outro modo de indução de tensões residuais em um moldado se dá pelo resfriamento não uniforme da peça. Durante o resfriamento, as camadas externas se solidificam mais rapidamente e sua contração não é impedida pelo núcleo que ainda se encontra fundido. Por outro lado, quando tem início a solidificação e contração do núcleo, as camadas externas já solidificadas restringem sua contração, dando origem a um estado de tensões no moldado. Nesse caso, o núcleo desenvolve esforços trativos que são balanceados pela ocorrência de tensões compressivas na superfície da peça. Os principais efeitos desse fenômeno são a ocorrência de contração e empenamento das peças principalmente se as mesmas apresentarem geometria complexa com variação na espessura das paredes.

Os parâmetros definidos para o processamento influenciam na intensidade da tensão residual gerada. Quanto mais elevado o gradiente de temperatura do molde ou da massa de fundido, maior será a contração e conseqüentemente mais elevadas as tensões residuais. O tempo de resfriamento também exerce influência nas tensões geradas, se o mesmo for menor, maior será o tempo para a relaxação das cadeias, diminuindo assim as tensões residuais. As tensões residuais também são reduzidas quando é utilizado um tempo de injeção maior e menores pressões de recalque.

2.3.2 Molde para Moldagem por Injeção

O molde de injeção é uma unidade completa projetada para fabricar peças moldadas. O molde está localizado no final da máquina de injeção e recebe, em sua cavidade, o material plástico fundido, introduzido por meio de pressão para moldar a peça desejada (HARADA, 2004). O molde é composto pela placa com as cavidades, um sistema de alimentação, um sistema de troca de calor, e um sistema de extração (Figura 25).

Figura 25. Principais partes de um molde de injeção.



Fonte: Adaptado de: INJECTION MOLDING BLOG.

No projeto do molde deve-se levar em consideração o processo de usinagem do mesmo assim como a experiência do projetista para que um molde mais perfeito possível seja alcançado (BOTELHO, 2013).

2.3.3 Recomendações para Moldagem por Injeção de PEEK

O PEEK pode ser moldado por injeção, mas por possuir alta temperatura de fusão algumas variáveis do processo precisam ser levadas em consideração para que o processo ocorra da maneira desejada. Cada fabricante da matéria prima recomenda alguns parâmetros e procedimentos necessários para a moldagem. Tais parâmetros irão variar de acordo com o tipo de PEEK e o fabricante. Porém, para alcançar as melhores propriedades relacionadas com a função do componente que irá ser fabricado torna-se necessário uma otimização dos parâmetros do processo para a peça em questão.

As variáveis listadas a seguir são algumas das mais importantes a serem consideradas durante o processo de moldagem por injeção de PEEK:

- Temperatura do canhão de injeção;
- Tipo de rosca de injeção;
- Tipo de material para confecção do molde;
- Temperatura do molde;
- Velocidade da rosca;
- Pressão de injeção e força de fechamento.

Um estudo a respeito da otimização de parâmetros de injeção de PEEK foi realizado por

KUO e SU (2006), os autores avaliaram a otimização de qualidade múltipla da moldagem por injeção, avaliaram também o desvio dimensional e a força dos parafusos (Figura 26) que são reduzidos e melhorados pela qualidade da moldagem, respectivamente. Foi aplicado o método de Taguchi para reduzir o número de experimentos para determinar os parâmetros de processamento ótimos para características de qualidade, que nesse caso são o diâmetro exterior dos parafusos, resistência à tração e resistência à torção. Os parâmetros levados em consideração foram a temperatura do molde, quantidade de pré plasticidade, pressão de injeção, velocidade de injeção, velocidade do parafuso, pressão de fechamento, tempo de fechamento e tempo de resfriamento.

Figura 26. Parafusos injetados em PEEK com fibra de carbono.



Fonte: KUO e SU (2006).

Esse estudo a respeito de otimização de parâmetros foi realizado especificamente para a geometria de parafusos, ele não especifica parâmetros ótimos de injeção de PEEK para amostras genéricas.

Outro estudo foi realizado por GUTIÉRREZ-RUBERT et al. (2015) a respeito do design do sistema de alimentação, que pode ser considerada uma das etapas mais importantes do processo de injeção. Os autores simularam diferentes locais do sistema de alimentação em próteses parciais de dentaduras fixas fabricadas em PEEK, variando o número dos pontos de injeção, utilizando o software Moldflow. As variáveis usadas para comparar as simulações foram o preenchimento completo da cavidade do molde, o tempo de preenchimento, a quantidade mínima de material perdido no sistema de alimentação, defeitos devidos a bolhas de ar, linhas de solda, entre outros. Como resultado, dependendo da complexidade geométrica, o número e a posição dos pontos de injeção, é possível reduzir o material perdido no sistema de alimentação e otimizar o tempo de preenchimento do molde em questão.

Como todos os termoplásticos moldáveis por injeção, componentes de PEEK podem

encolher durante o arrefecimento no molde. Esse encolhimento é devido à contração térmica e o desenvolvimento de regiões cristalinas no interior da massa fundida. Muitas das propriedades físicas que estão associados a esse material são uma função do grau de cristalinidade. O nível de cristalinidade é altamente influenciado pela fusão. Usando as condições de moldagem por injeção recomendados, o PEEK pode alcançar 30% de cristalinidade. Recomenda-se, além do aquecimento do molde, deixar o material em estufa de 4 a 6 horas a 150° C.

ZALAZNIK et al. (2016) realizaram um estudo para investigar a influência das temperaturas de processamento sobre as propriedades do poli (éter-éter-cetona). Os autores utilizaram uma variação de moldagem por compressão, o que permitiu usar temperaturas de processamento diferentes, incluindo temperaturas abaixo do ponto de fusão do PEEK. As amostras foram comparadas com um material de PEEK comercialmente disponível, produzido com um processo convencional. Os resultados dos ensaios de tribologia, as medições de dureza e as análises XRD mostram que a temperatura de processamento influencia significativamente na dureza e na cristalinidade, que por sua vez afeta o comportamento tribológico.

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO

Existem diferentes tipos de tratamentos térmicos cada qual com uma finalidade diferente. O tratamento térmico de recozimento em polímeros semicristalinos tem a finalidade de promover a recristalização de regiões do material que não conseguiram recristalizar após o seu processamento. O tratamento consiste em deixar o material acima da sua temperatura de cristalização durante um tempo determinado que varia de acordo com o polímero e o grau de cristalinidade desejado (AKCELRUD, 2007).

O aumento da temperatura de recozimento pode levar ao aumento do módulo de tração, aumento no limite de escoamento e a uma redução da ductilidade do material (JIANG et. al. 2019).

O principal resultado do recozimento é a redução da taxa de deformação, ou seja, o polímero torna-se mais rígido (BECERRA, 2015).

O recozimento aumenta o grau de cristalinidade do PEEK e a cristalinidade torna-se maior se a temperatura de recozimento for maior (JIANG et. al 2019).

Alguns polímeros possuem uma taxa de cristalização muito lenta, se, durante o processamento, o material for resfriado de maneira muito rápida e abrupta, o material pode não cristalizar e ficar completamente amorfo (AKCELRUD, 2007).

JIANG et. al. (2019) realizaram o recozimento do poli (éter-éter-cetona) a diferentes temperaturas acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) para investigar suas influências no comportamento viscoelástico do polímero. As amostras foram recozidas termicamente a 220 °C, 250 °C e 280 °C por 4 h, respectivamente, para obter vários graus de cristalinidade, a Tabela 2 apresenta as cristalinidades calculadas por DSC antes e após o recozimento.

Tabela 2. Percentual de cristalinidade calculado por DSC.

Amostra	% cristalinidade por DSC
Sem recozimento	41,1%
220 A	42,3%
250 A	44,9%
280 A	45,3%

Fonte: Adaptado de JIANG et. al. (2019).

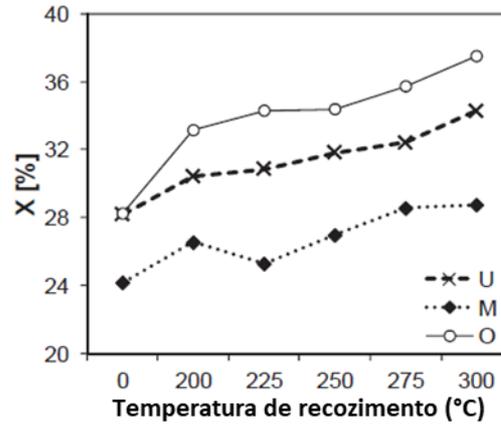
O desempenho tribológico do PEEK submetido a diferentes tratamentos térmicos (recozimento, normalização, têmpera em água e têmpera a óleo), após ser aquecido a uma temperatura de 250 °C foi avaliado por FAREED (2016). O autor observou que as diferentes taxas de resfriamento têm um efeito significativo sobre a cristalinidade do PEEK, que é considerado um fator determinante na determinação de suas propriedades mecânicas e tribológicas. Os resultados do teste de desgaste mostraram que tanto a dureza quanto a resistência ao desgaste aumentaram com o aumento da cristalinidade do PEEK.

Em outro estudo, desenvolvido por COBAN et. al. (2011), a influência do recozimento no comportamento de cristalização de nanocompósitos de poli (éter-éter-cetona) reforçados com nanotubos de carbono foi investigada. As amostras foram recozidas à 260 °C durante 4 horas. Na análise DSC, foi detectado que, entalpia de fusão de PEEK puro recozido foi aumentada nitidamente quando comparado ao puro PEEK. Processo de recozimento afeta a dureza de ambos recozidos (PEEK e PEEK reforçado com nanotubos de carbono).

Foi investigada por REGIS et. al. (2017) a correlação entre estrutura e propriedades do PEEK e PEEK reforçado com fibra de carbono submetido ao tratamento térmico de recozimento. O polímero e seus compósitos foram submetidos a tratamentos de recozimento a 200, 225, 250, 275 e 300 °C durante 5 horas. Os autores constataram na investigação morfológica que o recozimento induz um aumento na cristalinidade, conforme Figura 27, por uma combinação de espessamento das lamelas existentes e nucleação e

crescimento de novas lamelas mais finas. Concluíram, também, que o módulo de elasticidade aumentou com o aumento da temperatura de recozimento.

Figura 27. Variação da cristalinidade em relação à temperatura de recozimento (U – representa PEEK puro, M e O representam diferentes tipos de fibras de carbono).



Fonte: Adaptado de REGIS et. Al. (2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foi utilizado o PEEK de alta viscosidade Vestakeep L 4000G, código do material 99989287, lote 400733, da EVONIK Industries, na forma de pellets com diâmetro médio de 3 mm, na cor natural (Figura 28).

Segundo o fabricante, o polímero apresenta temperatura de fusão em 340 °C, densidade 1,3 g/cm³ e módulo de tração de 3500 MPa. Este material apresenta um elevado peso molecular, aproximadamente 50000 g/mol, ou seja, este material possui uma viscosidade mais elevada e seu processamento por moldagem por injeção demanda um controle mais severo dos parâmetros de processamento.

Figura 28. Vestakeep L 4000G natural, EVONIK Industries.



Fonte: Autor.

A hidroxiapatita utilizada neste estudo é da Sigma- Aldrich código 900203, possui tamanho de partícula de 10 µm, temperatura de fusão de 1670 °C e densidade de 3,14 g/cm³.

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar as propriedades mecânicas, estruturais e biológicas dos componentes de PEEK e PEEK/HAp fabricados por moldagem por injeção foi definida uma sequência experimental apresentada na Figura 29.

Figura 29. Fluxograma da sequência experimental adotada no estudo.



Fonte: Autor.

Muitos experimentos envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores. Em geral, os experimentos fatoriais são mais eficientes para esse tipo de experimento. Em um planejamento fatorial, cada ensaio completo ou replicação do experimento todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas (MONTGOMERY, 2008).

Foi utilizado um planejamento experimental fatorial simples para a realização deste estudo que compara tratamentos de dois fatores em três níveis. Neste caso comparou-se a realização ou não de tratamento térmico de recozimento com três diferentes composições de materiais (PEEK puro, PEEK com 2,5% em peso de HAp e PEEK com 5% em peso de HAp), os demais fatores, como por exemplo, temperatura de processamento, velocidade de processamento, temperatura do molde, pressão de injeção, tempo de resfriamento entre outros, foram mantidos constante; gerando uma matriz 2x3, ou seja, 6 condições diferentes para o experimento. A Tabela 3 apresenta a nomenclatura utilizada para identificar cada condição experimental diferente.

Tabela 3. Nomenclatura utilizada neste experimento.

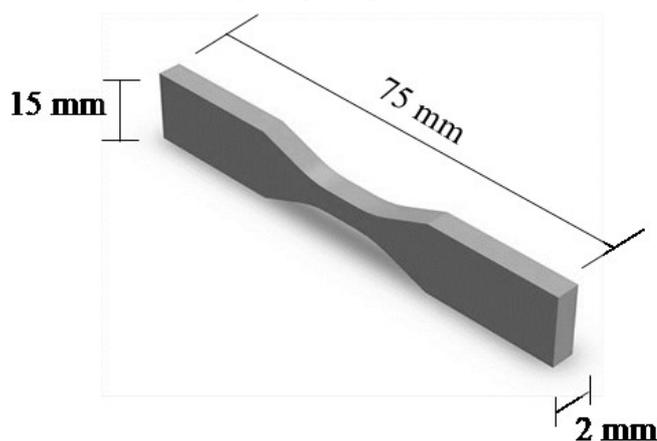
% em peso de HAp na matriz de PEEK	Tratamento Térmico	
	Sem recozimento	Com recozimento
0	PEEK	PEEK/TT
2,5	PEEK/HAp/2,5	PEEK/HAp/2,5/TT
5	PEEK/HAp/5	PEEK/HAp/5/TT

Fonte: autor.

3.3 MOLDE PARA INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Como a injetora disponível para realização deste estudo possui porte limitado em relação a tamanho de molde, força de fechamento e canal de injeção, foi utilizado um corpo de prova com geometria específica para ser utilizado nos ensaios realizados neste estudo, que serão: ensaio de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de crescimento e aderência celular. Para tal, a geometria escolhida foi a de um corpo de prova padrão de tração de acordo com a ASTM D638 (Figura 30), podendo depois, ser seccionado oferecendo uma geometria necessária para os demais ensaios.

Figura 30. Modelo 3D do corpo de prova para ensaios de tração, ASTM D638 tipo V.



Fonte: Autor.

3.4 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE PEEK E HAP

A escolha dos percentuais de hidroxiapatita para este estudo foram baseadas em estudos anteriores e na possibilidade de promover osteointegração sem interferir nas propriedades mecânicas do material acrescentando uma quantidade pequena de HAp. Com base nisso foram definidas duas quantidades diferentes desse cerâmico na matriz de PEEK, 2,5% em peso e 5% em peso.

As misturas foram realizadas fisicamente, com misturador mecânico. O PEEK foi retirado da estufa, colocado no misturador juntamente com a HAp e ambos foram agitados durante 5 minutos e colocados no silo da injetora. O tempo de mistura foi reduzido para evitar a absorção de umidade pelo polímero.

3.5 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O PEEK possui condições bastante específicas para o seu processamento. Neste estudo foram seguidas as recomendações do fabricante da matéria prima para a sua fabricação por moldagem por injeção com exceção da temperatura de aquecimento do molde. O recomendado para a injeção de PEEK é uma temperatura de 200 °C na superfície das cavidades do molde de injeção, porém, por limitações de equipamento, neste estudo foi alcançada uma temperatura de 140 °C. O equipamento utilizado para a moldagem por injeção foi uma injetora da marca Arburg modelo Allrounder 270 S.

A Tabela 4 apresenta as condições de pré-processamento e de processamento utilizadas neste estudo, de acordo com o fabricante do material.

Tabela 4. Condições de processamento utilizadas na injeção do PEEK.

Parâmetro	Valor
Secagem do material em estufa	160 °C por 4 horas
Temperatura de injeção (5 estágios)	Silo: 90 °C
	Zona 1: 350 °C
	Zona 2: 360 °C
	Zona 3: 370 °C
	Bico: 380 °C
Temperatura do molde	140 °C
Velocidade de rotação da rosca	15 mm/s
Fluxo de injeção	27 cm ³ /s
Pressão de injeção	240 MPa
Pressão de recalque	190 Mpa
Tempo de recalque	15 s
Contra pressão	8 Mpa
Comutação	1 cm ³

Fonte: Autor.

3.6 TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO

O recozimento foi realizado com intuito de aumentar o grau de cristalinidade dos corpos de prova para avaliação das propriedades mecânicas comparando com o material sem recozimento e para melhorar o aspecto da camada congelada que foi gerada nas amostras devido à baixa temperatura da superfície do molde durante o processo de injeção. Para tal, foi utilizado um forno/estufa com atmosfera controlada com alcance máximo de 250 °C. Os corpos de prova foram recozidos por um período de 4 horas a 220 °C. As condições de recozimento foram definidas de acordo com estudos anteriores revisados na literatura e com base no recomendado por alguns fabricantes da matéria prima.

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Além da determinação de temperaturas de transição características, o ensaio de DSC permite o cálculo de percentual de cristalinidade do material através da entalpia envolvida no

processo. Neste trabalho foi realizada calorimetria exploratória diferencial para observar as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão do material e principalmente para obter os valores de cristalinidade dos corpos de prova.

Neste estudo o equipamento utilizado foi um calorímetro diferencial de varredura Perkin-Elmer 4000 pertencente ao Laboratório de Engenharia Biomecânica da UFSC (LEBm). As análises foram realizadas aquecendo as amostras de 20 a 380 °C a uma taxa de 10 °C por minuto, conforme a norma ISO 11357 e ASTM 3418.

3.7.2 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica foi realizada para analisar a camada congelada das amostras e a presença de hidroxiapatita na superfície. A análise das amostras foi realizada por avaliação de imagens obtidas por microscopia ótica em um microscópio Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada (Leica DC 300) utilizando luz polarizada.

As amostras analisadas através de microscopia óptica foram cortadas, embutidas em resina epóxi, lixadas e polidas com alumina até acabamento de 1 µm.

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização das superfícies das fraturas dos corpos de prova submetidos a ensaio de tração para avaliação do tipo de fratura e da presença da hidroxiapatita foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Tescan Vega3 utilizando filamento de tungstênio. As amostras foram revestidas com ouro e as imagens da superfície foram obtidas em aumentos de 40, 100 e 500 vezes a 10kV.

O MEV foi utilizado também para a visualização das células na superfície das amostras após o ensaio de viabilidade celular.

3.7.4 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram realizados no LEBm – UFSC utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-3000. O alongamento dos corpos de prova foi medido utilizando um extensômetro Instron/EMIC 2630-107 com alongamento máximo de 25 mm. Os ensaios foram realizados utilizando velocidade de carregamento 0,04 mm/s, de acordo com a

ASTM D638, a temperatura ambiente. Foram investigados o módulo de elasticidade calculado de acordo com mesma ASTM através da tangente da curva tensão deformação na região elástica à deformação de 1%; a resistência máxima à tração e a deformação na ruptura (ϵ_r). A área da seção transversal do corpo de prova utilizado é de 20 mm².

3.7.5 Ensaios dinâmico-mecânicos (DMA)

Através dos resultados das curvas geradas no ensaio dinâmico-mecânico é possível a avaliação do comportamento mecânico do componente em função do aumento da temperatura. O módulo complexo (armazenamento (E') e perda (E'')) e as temperaturas de transição como temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de amolecimento (T_m), e prováveis transições secundárias consistem nas principais respostas obtidas a partir dessa técnica. Por ser uma técnica e equipamento que permitem elevada sensibilidade, pequenas variações na morfologia e estrutura cristalina das amostras injetadas com diferentes parâmetros de processo podem ser detectadas e avaliadas. O equipamento utilizado para as caracterizações deste estudo foi o *Dynamic Mechanical Analyser* – DMA Q800 fabricado pela TA *Instruments*, localizado no NIMMA.

O ensaio foi conduzido no modo *mult-frequency strain* com a temperatura equilibrada em 35 °C, isoterma de 5 minutos, taxa de aquecimento de 3 °C por minuto até atingir 200 °C. A frequência foi de 1 Hz e a deformação de 0,5%.

3.7.6 Viabilidade celular

O ensaio de viabilidade celular é realizado com a finalidade de observar a potencialidade do crescimento celular e a adesão celular no componente podendo também indicar se o material é tóxico à nível celular. Os ensaios foram realizados *in vitro* baseados na ISO 10993-5. Basicamente, células viáveis com metabolismo ativo convertem o reagente em um produto de coloração roxa, enquanto células mortas não são capazes de realizar essa conversão. Dessa maneira, a coloração é utilizada como um quantificador de viabilidade das células (RISS et. Al. 2004). O composto de coloração roxa liberado é um precipitado insolúvel intracelular que se acumula próximo a parede da célula, embora também se encontre no meio de cultura, assim é necessário que esse composto seja solubilizado para que as medidas de absorvâncias sejam tomadas (RISS et. Al. 2004).

Os ensaios de viabilidade foram realizados utilizando o reagente Tetrazólio (WST-1® PROMEGA). Esse reagente é transformado em Formazana por enzimas mitocondriais estando a célula viva. Para a realização dos ensaios, 50.10^3 células (MC3T3 -E1; linhagem fibroblasto; espécie: camundongo) foram semeadas em 50 μ L de suspensão na superfície das amostras. Para permitir a adesão celular à superfície, as amostras foram encubadas em 37°C, 5% CO₂ por 30 minutos. Na sequência, 1 ml de meio de cultura MEM alfa (Sigma-Aldrich) e 20% Soro Fetal Bovino (Vitrocell) foi adicionado ao poço. As amostras foram cultivadas por 72 horas e por 5 dias com amostras diferentes para cada tempo. O cultivo de células em placa de cultura foi utilizado como controle positivo.

O método de colorimetria por absorvância foi utilizado para a mensuração da transformação em Formazana. Essa análise foi realizada em leitora de placas Infinit M200® (Tecan) com comprimento de onda de leitura de 480 nm.

A presença e a adesão celular na superfície da amostra foram avaliadas pelo método de imagem por microscopia eletrônica de varredura. As amostras cultivadas por 5 dias foram utilizadas. Após o período de cultivo, as células foram fixadas na amostra por imersão em solução (I) contendo 2% v/v Formaldeído, 1% v/v Glutaraldeído, 5% v/v Sacarose e 0,2 M Cacodilato Trihidratado, por 24 h. Em seguida, as amostras foram submetidas a solução (II) de fixação contendo 3% v/v Formaldeído, 3% v/v Glutaraldeído, e 0,2 M Cacodilato Trihidratado, por 24 h. As microscopias foram realizadas em microscópio JEOL JSM-6390LV no LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.7.7 Expressão da Fosfatase Alcalina (ALP)

A diferenciação celular de osteoblastos *in vitro* pode ser caracterizada durante uma maturação da matriz denominada fase. Durante esse período, uma alta expressão de fosfatase alcalina (ALP) é observada e pode ser usada como um marcador de diferenciação precoce para avaliar a diferenciação de pré-osteoblastos em osteoblastos (SHANG et. Al. 2014).

A atividade da ALP foi examinada usando um ensaio baseado em colorimetria para medir quantitativamente a ALP produzida (comprimento de onda 405 nm) por células em contato as amostras e comparados com uma placa controle de poliestireno.

O ensaio foi realizado por pipetagem de 50.10^3 células na superfície da amostra, conforme discutido na seção anterior. Posteriormente, 30 μ L de tampão de ensaio e 50 μ L de p-nitrofenil fosfato (pNPP) foram adicionados a cada poço da placa de microtitulação, e a placa

foi incubada a 25 ° C por 2 h. As amostras foram deixadas na solução por 7 dias; a cada 2 dias foi trocada a solução. A densidade óptica foi convertida em valores de pNPP usando uma curva de calibração, que foi obtida usando a enzima ALP fornecida pelo fabricante. Os resultados da ALP corresponderam às células diferenciadas presentes na superfície do material.

3.8 MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Durante a realização deste estudo foram obtidos dados quantitativos e dados qualitativos. Para os dados quantitativos, ou seja, dados expressos por grandezas numéricas, é necessário a aplicação de métodos estatísticos para validar os resultados obtidos. Para cada tipo de delineamento da pesquisa existe um método estatístico mais indicado para tratar os dados. Neste estudo foram utilizados métodos estatísticos para validar os valores obtidos nos ensaios de tração, calorimetria exploratória diferencial, ensaios dinâmico-mecânicos, ensaios de viabilidade celular e expressão fosfatase alcalina.

Com a finalidade de saber se o conjunto de dados possui uma distribuição normal para então aplicar um método estatístico paramétrico, foi realizado um teste de Shapiro-Wilk. Após a confirmação da normalidade dos dados, foi realizado um teste para analisar a homogeneidade variância pelo teste estatístico de Levene. Essas condições permitiram a realização do teste paramétrico de análise de variância de um fator (ANOVA), no qual foi utilizado um nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$), os resultados dos testes apontam uma diferença significativa caso o valor-p seja menor que o valor de α . Esse método estatístico apenas pode afirmar se há ou não diferença entre as médias calculadas, mas não define entre qual condição ou condições ocorreu tal diferença.

Para os casos onde a ANOVA apontou haver diferença entre as amostras comparadas, foi realizado um teste de hipóteses para pequenas amostras, teste *t-student*, de diferença de duas médias amostrais relacionando as condições em pares com a finalidade de identificar entre quais condições de fato ocorreu diferença. Sendo a confiança fixada em 95%, ou seja, nível de significância (α) igual a 0,05, os resultados dos testes apontam uma diferença significativa caso o valor-p seja menor que o valor de α .

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Os resultados experimentais e suas discussões fundamentadas na teoria apresentada no capítulo 2, estão organizados em duas partes, a primeira destinada à caracterização das amostras que não foram submetidas ao tratamento de recozimento e a segunda destinada às amostras submetidas ao tratamento térmico e correlação entre os resultados obtidos.

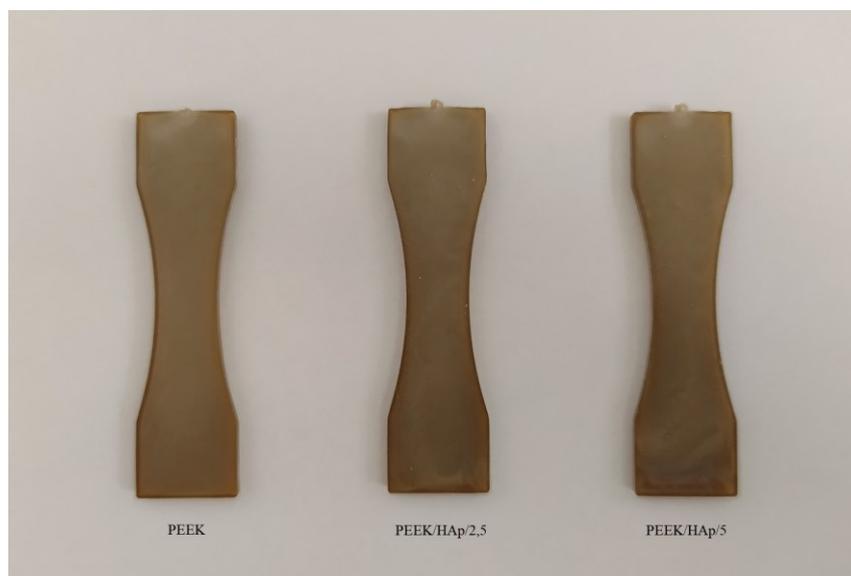
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PEEK E COMPÓSITOS DE PEEK/HAP INJETADOS PRÉ TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras foram caracterizadas estruturalmente por MO, MEV e DSC. Os ensaios de tração e DMA foram realizados para uma caracterização mecânica dos corpos de prova. O DSC apresentou, também, resultados a respeito das temperaturas de transição do material. A viabilidade celular foi caracterizada pela absorvância de reagente WST e pela expressão da fosfatase alcalina.

4.1.1 Caracterização Estrutural por Microscopia Óptica

As análises de imagens no microscópio óptico foram realizadas para observação da camada congelada evidenciada a olho nu nas amostras como pode-se observar na Figura 31.

Figura 31. Camada congelada visível a olho nu, nas amostras injetadas.



Essa camada teve origem provocada pela temperatura do molde de 140 °C. Para o PEEK essa camada congelada é majoritariamente amorfa, e se faz presente quando a temperatura do molda encontra-se abaixo de 200 °C. Como consequência, o material moldado apresenta uma microestrutura heterogênea intrínseca, formada por uma variação gradual e hierárquica da morfologia, com predominância da fase amorfa, que evolui ao longo da peça, no caso de um polímero semicristalino como o PEEK, é desenvolvido um arranjo típico em camadas, normalmente chamado de microestrutura do núcleo da pele ou camada congelada (VIANA, 2004).

Foram realizadas microscopias óticas de reflexão em amostras retiradas dos corpos de prova moldados por injeção de PEEK e compósitos PEEK/HAp 2,5 e 5% (Figura 32, Figura 33 e Figura 34). A medida da espessura da camada congelada nas amostras dos corpos de prova moldados por injeção apresentou valores próximos de 120 µm nas paredes laterais, um valor significativo e possível de ser visto a olho nu como é apresentado na Tabela 5.

Figura 32. Imagens da camada congelada dos corpos de prova sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica para as amostras de PEEK puro.

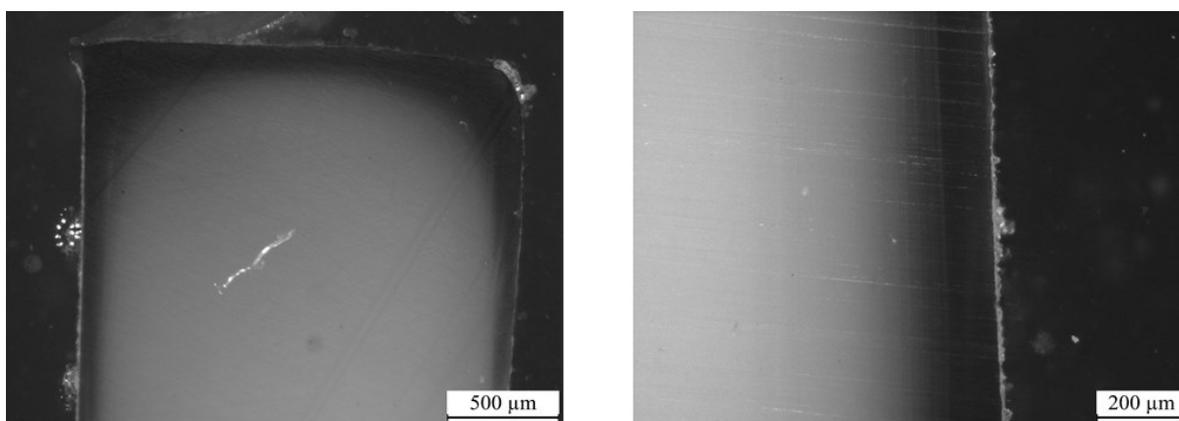


Figura 33. Imagens da camada congelada dos corpos de prova sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica para as amostras de PEEK/HAp/2,5.

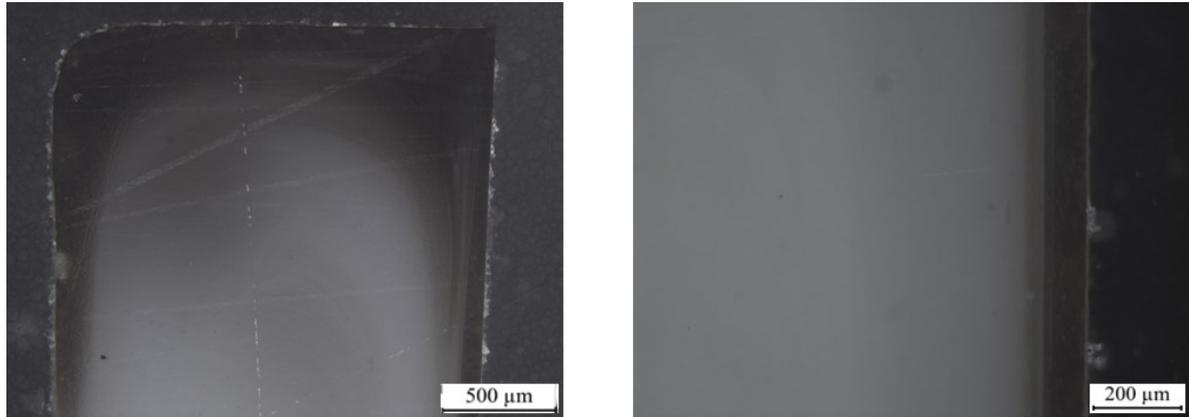


Figura 34. Imagens da camada congelada dos corpos de prova sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica para as amostras de PEEK/HAp/5.

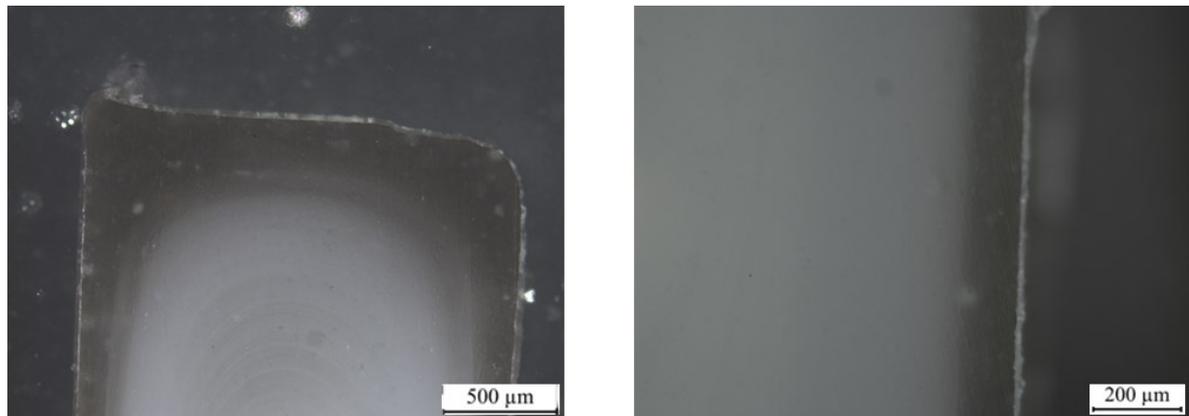


Tabela 5. Medida das camadas congeladas obtidas por microscopia óptica, medidas na lateral do corpo de prova.

	Espessura média da camada congelada (μm)	Desvio padrão (μm)
PEEK	121,026	2,950
PEEK/HAp/2,5	120,646	4,348
PEEK/HAp/5	119,370	2,366

Fonte: Autor.

Foi realizado uma análise de variância (ANOVA), apresentado na Tabela 6, com os valores encontrados nas camadas congeladas e o teste apontou que não houve diferença (valor- p maior que α) na largura da camada entre as diferentes concentrações de material utilizadas. Pode-se concluir que a presença do material cerâmico não alterou a espessura da camada congelada, a sua formação se deve exclusivamente às condições de processamento se mantendo constante quando variada a composição do material.

Tabela 6. ANOVA das medidas de médias da largura da camada congelada.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4,518822	2	2,259411	0,204067	0,820841	5,143253
Dentro dos grupos	66,43133	6	11,07189			
Total	70,95016	8				

Um dos motivos de ter sido optado por realizar o recozimento nas amostras, além de visar a alteração nas propriedades mecânicas, foi de promover a cristalização da camada congelada e dar um aspecto mais homogêneo à peça. A caracterização das amostras recozidas será feita na segunda parte da exposição e discussão dos resultados.

4.1.2 Caracterização Estrutural e Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial

Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados para avaliação do percentual da fase cristalina das diferentes amostras. O ensaio foi realizado para duas regiões distintas do corpo de prova, uma amostra da região externa (superfície) e uma amostra do interior, meio, para serem avaliadas as diferenças de percentuais cristalinos observados devido à camada congelada. A Figura 35 apresenta as curvas geradas durante o ensaio na superfície das amostras sem tratamento térmico. É possível observar nos termogramas das superfícies dos corpos de prova a existência de um degrau endotérmico em aproximadamente 143 °C referente a transição vítrea da fase amorfa, que ocorre quando o material absorve calor devido ao aumento da capacidade calorífica relacionada à aquisição do movimento rotacional na cadeia principal (transição de segunda ordem). Essa transição não é claramente observada nas amostras do interior dos corpos de prova (Figura 36), indicando que o interior possui menor quantidade de fase amorfa quando comparado à superfície onde se encontra a camada congelada. A Tabela 7 Apresenta os valores obtidos no ensaio em relação à transição vítrea dos corpos de prova.

Tabela 7. Temperatura de transição vítrea obtidos no ensaio DSC.

		Tg (°C)	
		Média	Desvio Padrão
PEEK	Extremidade	142,70	0,47
	Meio	142,53	0,27
PEEK/HAp/2,5	Extremidade	142,22	0,17
	Meio	142,15	0,04
PEEK/HAp/5	Extremidade	143,17	0,45
	Meio	142,79	0,05

Figura 35. Curvas de DSC dos corpos de prova sem tratamento térmico do PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados na extremidade (superfície) dos corpos de prova.

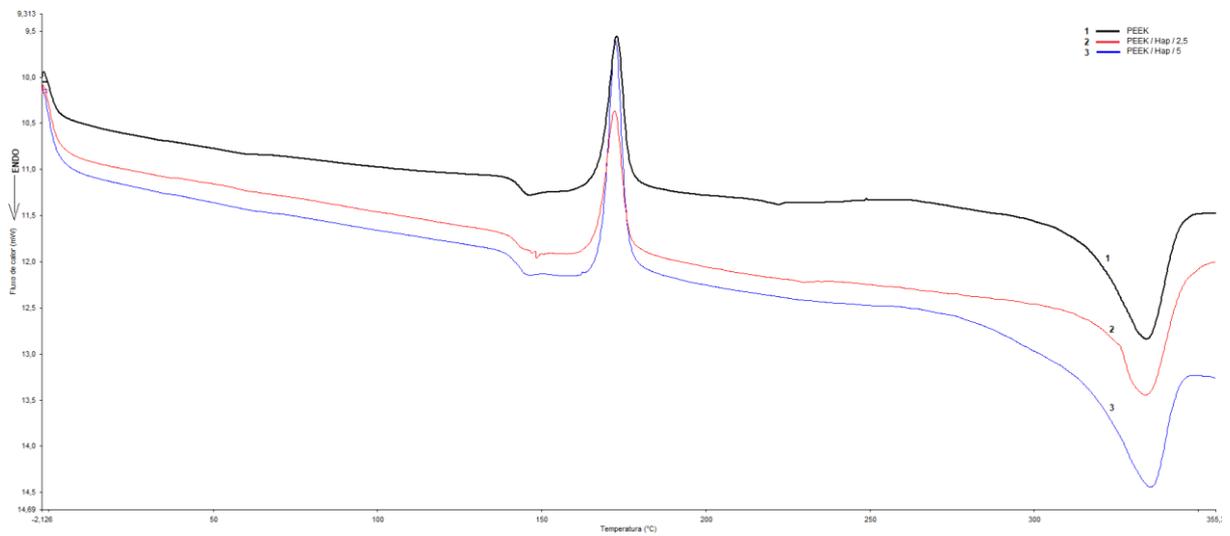
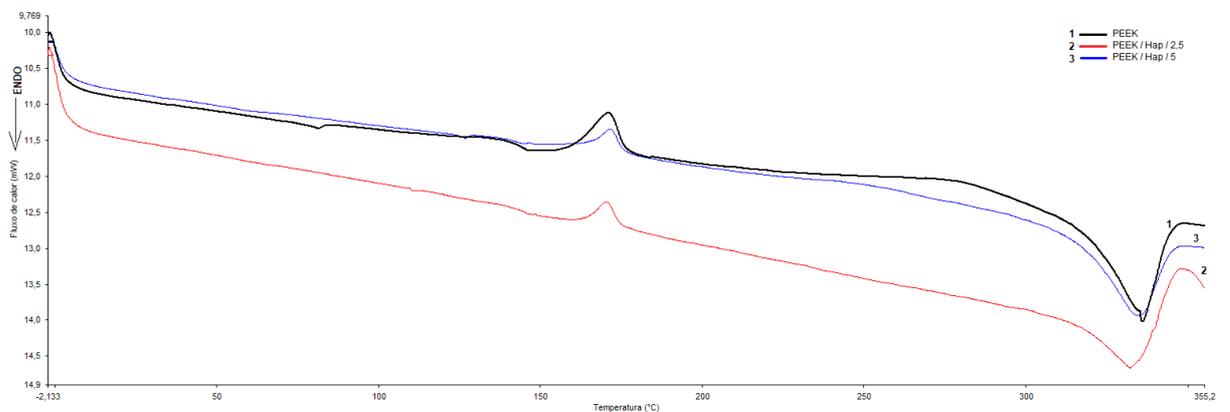


Figura 36. Curvas de DSC dos corpos de prova sem tratamento térmico do PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados no meio (interior) dos corpos de prova.



Observa-se na Tabela 8 a análise de variância das amostras em relação à temperatura de transição vítrea. Não houve variação nos valores das temperaturas de transição vítrea dos corpos

de prova, tanto no meio quanto na extremidade, nas diferentes composições de PEEK e HAp (valor-p maior que α). A média de Tg encontrada condiz com a transição vítrea teórica do PEEK que é de 144°C (KURTZ e DEVINE, 2007). Pode-se concluir que a presença da hidroxiapatita e o processamento não alteraram a transição vítrea do material.

Tabela 8. ANOVA das temperaturas de transição vítrea.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,393566667	5	0,278713333	3,134545455	0,098380546	4,387374
Dentro dos grupos	0,5335	6	0,088916667			
Total	1,927066667	11				

É observado que no interior da peça o pico de liberação de energia (pico exotérmico) referente a cristalização da fase amorfa, aproximadamente 175 °C, possui menor intensidade quando comparado ao pico da região mais externa do corpo de prova. Tal diferença é devida a camada congelada na superfície do componente injetado. Os picos são relativamente estreitos indicando uma homogeneidade nos cristais desenvolvidos. Nos termogramas das amostras da superfície dos corpos de prova é possível observar também os picos endotérmicos na temperatura aproximada de 345 °C referentes a fusão do material.

A partir das diferenças entre os valores de energia de cristalização e de fusão, é possível determinar a cristalinidade das amostras dos corpos de prova. Os valores obtidos referentes aos percentuais de cristalinidade dos corpos de prova são apresentados na Tabela 9.

Os valores de cristalinidade nas amostras da superfície dos corpos de prova, onde encontra-se a camada congelada, variaram entre 10 e 16%. As cristalinidades das amostras do interior dos corpos de prova variaram de 21 a 29%. A cristalinidade padrão do PEEK varia de 30 a 35%, podendo assumir valores de 40% (KURTZ e DEVINE, 2007), pode-se admitir que as amostras injetadas ficaram com uma porção cristalina bastante inferior ao padrão que é esperado. Isso pode ser atribuído ao processamento. A perda de temperatura do material ao sair do bico e ao penetrar na cavidade do molde, fazem com que o PEEK se solidifique antes de cristalizar por completo a sua fase cristalina. Para ocorrer a completa cristalização da fase, o material precisa permanecer durante um determinado tempo, tempo de resfriamento, dentro do molde, aquecido acima da temperatura de transição vítrea, 143 °C para o PEEK, por isso o molde precisa estar aquecido à 180 °C no mínimo. Como a molde alcançou 140 °C na superfície, o material não teve tempo suficiente para a acomodação da cadeia e a formação de uma região cristalina maior. Foi tentado aumentar a temperatura de processamento na tentativa

de compensar a perda de temperatura no bico e no molde, porém, o material ficou mais fluído do que deveria prejudicando a dosagem de injeção, ocasionando no vazamento de material continuamente pelo bico e baixa dosagem ocasionando um não preenchimento total da cavidade durante a injeção.

Tabela 9. Valores de cristalinidade (%) das amostras sem tratamento térmico obtidos no ensaio DSC.

		Cristalinidade (%)	
		Média	Desvio Padrão
PEEK	Extremidade	16,166	2,079
	Meio	29,259	5,010
PEEK/HAp/2,5	Extremidade	16,350	1,695
	Meio	25,714	1,395
PEEK/HAp/5	Extremidade	10,374	0,298
	Meio	21,671	2,366

Foi realizada uma ANOVA (Tabela 10) entre as diferentes composições e regiões de onde as amostras foram retiradas para analisar os valores de % de cristalinidade.

Tabela 10. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp sem tratamento térmico da extremidade (superfície) e do meio (interior).

ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	483,6402584	5	96,72805169	14,5367788	0,002664042	4,387374
Dentro dos grupos	39,92413437	6	6,654022395			
Total	523,5643928	11				

Como houve evidência estatística suficiente (valor-p menor que α) para afirmar que houve diferença entre os valores de percentual cristalino, outras duas análises de variância foram realizadas separadamente para as regiões da superfície e do interior da peça, conforme a Tabela 11, e Tabela 12 respectivamente.

Pode-se concluir, já que os resultados das análises, ambos, não apresentaram evidências suficientes para rejeitarmos a hipótese nula (valor-p maior que α), que houve apenas diferença entre os percentuais de cristalinidade do interior em relação à extremidade da peça, o que era esperado tendo em vista que a superfície apresentava a camada congelada decorrente do processamento. Não houve variação significativa no percentual cristalino, apontando que a quantidade de hidroxiapatita adicionada não afetou o grau de cristalinidade. Outros estudos

utilizando um percentual mais elevado de HAp, apontaram uma tendência de a HAp no polímero elevar o percentual cristalino.

Tabela 11. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp sem tratamento térmico da extremidade (superfície).

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	46,18470607	2	23,09235303	9,510536091	0,050283349	9,552094
Dentro dos grupos	7,284243332	3	2,428081111			
Total	53,4689494	5				

Tabela 12. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp sem tratamento térmico do meio (interior).

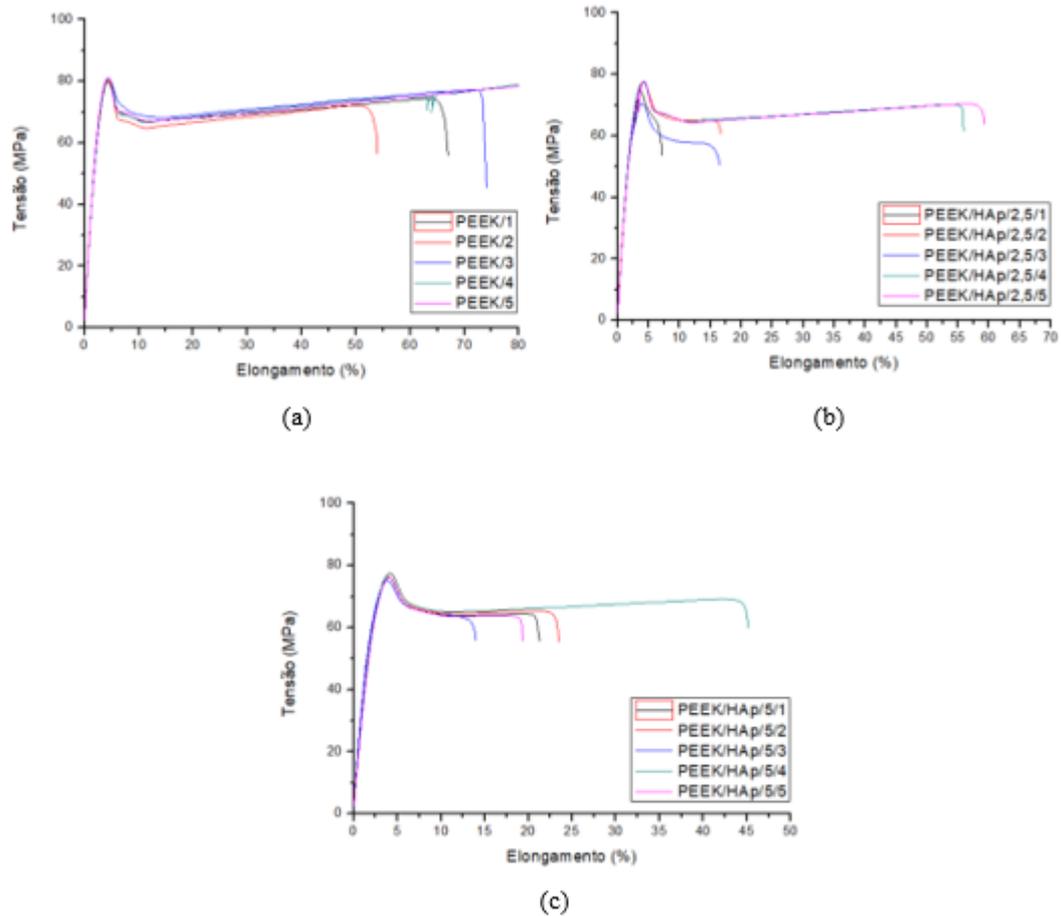
ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	57,65545292	2	28,82772646	2,649616056	0,21733267	9,552094
Dentro dos grupos	32,63989104	3	10,87996368			
Total	90,29534396	5				

4.1.3 Caracterização Mecânica por Tração Uniaxial

O ensaio de tração uniaxial foi realizado com a finalidade de observar se ocorreram mudanças nas propriedades do material (tensão máxima de tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura) após a variação da composição. Foram realizados 5 ensaios para cada condição de processamento, as curvas de tensão deformação são apresentadas separadamente para cada condição na Figura 37.

Figura 37. Curvas tensão x deformação obtidas no ensaio de tração: (a) PEEK puro; (b) PEEK com 2,5% em peso de HAp; (c) PEEK com 5% em peso de HAp.



As tensões máximas de tração e a inclinação na curva parecem ter se mantido constantes. Os valores numéricos referentes ao UTS, E e ϵ_r são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de UTS, E e ϵ_r obtidos no ensaio de tração uniaxial.

	UTS (MPa)		E (MPa)		ϵ_r (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
PEEK	80,542	0,577	3,266	0,041	65,028	10,215
PEEK/HAp/2,5	75,264	2,934	3,333	0,052	31,124	24,509
PEEK/HAp/5	74,801	3,274	3,506	0,158	24,638	12,007

* os valores de E foram obtidos através da inclinação da curva na região de 1% de deformação, de acordo com a ASTM- D638.

O valor médio encontrado para a resistência máxima a tração (UTS) dos corpos de prova de PEEK foi de 80,5 MPa. Os valores médios de resistência máxima a tração (UTS) para os compósitos de PEEK/HAp 2,5 e 5% foram um pouco inferiores ao do PEEK puro, sendo de

75,3 e 74,8 MPa, respectivamente. Verifica-se a tendência da presença de HAp, mesmo que em pequenas quantidades, em diminuir a resistência dos corpos de prova.

Para a verificação do efeito do teor de hidroxiapatita nas propriedades de resistência máxima à tração (UTS), foi utilizado um teste de variância. O resultado das ANOVA para UTS mostraram que realmente houve diferença entre os valores obtidos, ou seja, como esperado, a presença de hidroxiapatita alterou a tensão máxima de tração do material.

Para saber entre quais condições ocorreram as variações apontadas pela ANOVA, foi realizado um teste de hipóteses para diferença de médias (teste-t *Student*) relacionando as amostras em pares para todas as condições onde poderia haver diferença. O teste apontou que não houve diferença entre UTS das amostras contendo 2,5% comparadas com as amostras contendo 5% de HAp, Tabela 16. Como esperado, devido às partículas cerâmicas, o teste apontou que houve diminuição da tensão máxima de tração nas amostras contendo 2,5% e 5% de HAp quando comparadas às amostras de PEEK puro (Tabela 14 e Tabela 15), ou seja, quando acrescentamos a HAp houve uma diminuição na tensão máxima em relação ao PEEK puro.

Tabela 14. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.

	PEEK	PEEK/HAp/2,5
Média	80,542	75,264
Variância	0,3333575	8,60823
Observações	5	5
Variância agrupada	4,47079375	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	3,94681775	
P(T<=t) uni-caudal	0,002127488	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,004254975	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Tabela 15. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK e PEEK/HAp/5.

	PEEK	PEEK/HAp/5
Média	80,542	74,801
Variância	0,3333575	10,7199675
Observações	5	5
Variância agrupada	5,5266625	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	3,861233622	
P(T<=t) uni-caudal	0,002400265	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,00480053	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Tabela 16. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.

	<i>PEEK/HAp/2,5</i>	<i>PEEK/HAp/5</i>
Média	75,264	74,801
Variância	8,60823	10,7199675
Observações	5	5
Variância agrupada	9,66409875	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	0,235488832	
P(T<=t) uni-caudal	0,409872843	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,819745687	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

O valor médio encontrado para o módulo elástico (E) dos corpos de prova de PEEK foi de 3,2 GPa. Os valores médios dos módulos elásticos para os compósitos de PEEK/HAp 2,5 e 5% foram um pouco superiores ao do PEEK puro, sendo de 3,3 e 3,5 GPa, respectivamente. Observa-se uma pequena tendência da presença de HAp elevar a rigidez dos corpos de prova.

A ANOVA relacionando o módulo elástico apontou que houve diferença nos valores obtidos. Para analisar entre quais condições esta diferença ocorreu, foram realizados teste pareando as amostras. Os resultados do teste-t são apresentados nas Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19.

Tabela 17. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.

	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/HAp/2,5</i>
Média	3,26571306	3,33334607
Variância	0,001688658	0,00269373
Observações	5	5
Variância agrupada	0,002191194	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-2,284484743	
P(T<=t) uni-caudal	0,025854045	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,051708091	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Tabela 18. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK e PEEK/HAp/5.

	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/HAp/5</i>
Média	3,26571306	3,505961441
Variância	0,001688658	0,024910414
Observações	5	5
Variância agrupada	0,013299536	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-3,293913749	
P(T<=t) uni-caudal	0,005478932	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,010957865	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Tabela 19. Teste de Hipóteses (teste-t) para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.

	<i>PEEK/HAp/2,5</i>	<i>PEEK/HAp/5</i>
Média	3,33334607	3,505961441
Variância	0,00269373	0,024910414
Observações	5	5
Variância agrupada	0,013802072	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-2,323150359	
P(T<=t) uni-caudal	0,024339718	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,048679436	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Analisando os testes, foi observado que não ocorreu diferença no módulo entre PEEK puro e PEEK contendo 2,5% de HAp (p-valor maior que α caudal). Comparando as amostras que contém 2,5% em relação as com 5 % de hidroxiapatita nota-se que houve uma pequena diferença nos valores obtidos. Houve diferença confirmada também no comparativo das amostras de PEEK em relação as de PEEK com 5% de HAp. A adição de 2,5% de HAp, não afetou o módulo elástico do material. Já o aumento dessa quantidade para 5% de HAp, causou um pequeno aumento. De acordo com a literatura, à medida que a quantidade de HAp na matriz do PEEK é aumentada, o material tende a um aumento no E, ou seja, o material perde ductilidade, fica mais rígido quando é inserida uma inclusão na matriz, o polímero perde mobilidade na cadeia (KURTZ, 2013).

O valor médio encontrado para a deformação na ruptura dos corpos de prova de PEEK foi de 65%. Os valores médios de deformação na ruptura para os compósitos de PEEK/HAp 2,5 e 5% foram inferiores ao do PEEK puro, sendo de 21 e 35%, respectivamente. Verifica-se a tendência da presença de HAp, mesmo que em pequenas quantidades, em diminuir significativamente a deformação na ruptura dos corpos de prova, bem como a área abaixo da curva (indiretamente a tenacidade do mesmo).

As diferenças observadas referentes aos valores de deformação na ruptura para uma mesma composição de material, tanto com 2,5% quanto com 5% de HAp, podem ser explicadas pelos aglomerados formados pela HAp. Como as partículas não ficaram distribuídas de maneira homogênea na massa polimérica durante o processo de injeção, a seção transversal onde ocorreu deformação e ruptura durante o ensaio pode apresentar quantidades diferentes de hidroxiapatita, ou aglomerados de partículas para as amostras de uma mesma composição. Quanto maior a quantidade de partículas cerâmicas presente na seção transversal, ou quanto maior o seu aglomerado, menor será a deformação na ruptura, pois as inclusões deixam o material mais frágil, podendo as partículas atuarem como concentradores de tensão e

facilitadores da propagação de trincas.

Como as diferenças de deformação na ruptura possuem uma magnitude considerável, não foi optado por realizar uma ANOVA, foram realizados direto os testes de hipóteses pareados. Os resultados dos testes-t referentes as deformações na ruptura estão apresentadas nas Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22.

Tabela 20. Teste-t para as deformações na ruptura (ϵ_r) entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.

	PEEK	PEEK/Hap/2,5
Média	65,02769	31,124148
Variância	104,3550311	600,6833387
Observações	3	5
Hipótese da diferença	0	
gl	6	
Stat t	2,723886305	
P(T<=t) uni-caudal	0,017232248	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,034464495	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

Tabela 21. Teste-t para as deformações na ruptura (ϵ_r) entre PEEK e PEEK/HAp/5.

	PEEK	PEEK/Hap/5
Média	65,02769	24,637608
Variância	104,3550311	144,1670165
Observações	3	5
Hipótese da diferença	0	
gl	5	
Stat t	5,063878967	
P(T<=t) uni-caudal	0,001943595	
t crítico uni-caudal	2,015048373	
P(T<=t) bi-caudal	0,003887191	
t crítico bi-caudal	2,570581836	

Tabela 22. Teste-t para as deformações na ruptura (ϵ_r) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.

	PEEK/Hap/2,5	PEEK/Hap/5
Média	31,124148	24,637608
Variância	600,6833387	144,1670165
Observações	5	5
Hipótese da diferença	0	
gl	6	
Stat t	0,53145144	
P(T<=t) uni-caudal	0,307098266	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,614196531	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

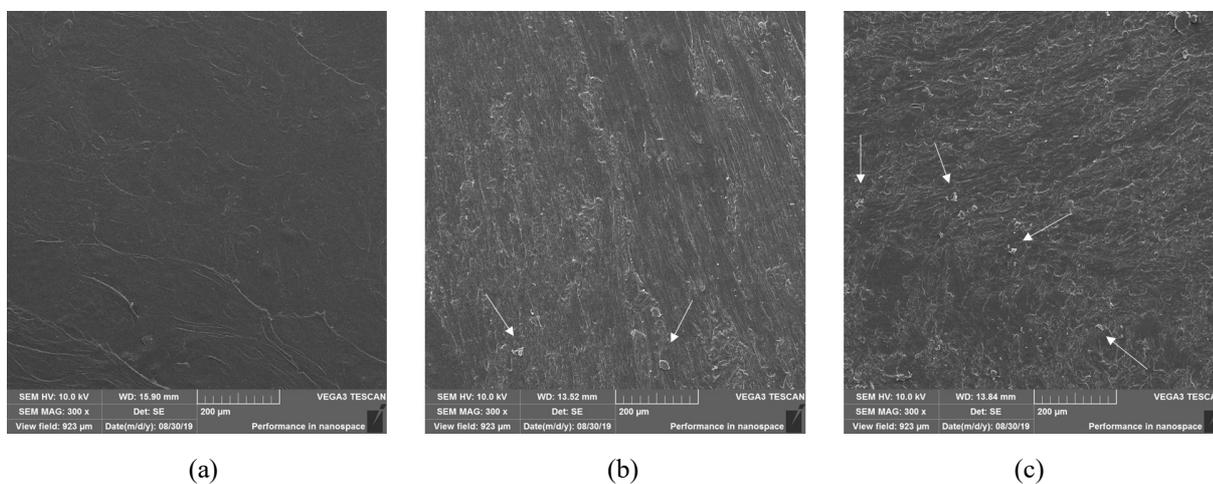
As análises estatísticas apontam que houve diferença nos valores médios de deformação na ruptura entre o PEEK puro e as amostras contendo hidroxiapatita (p-valor menor que α). Não houve diferença estatisticamente considerável entre as composições de 2,5% e 5% em peso de HAp, logo, as concentrações diferentes de cerâmico na matriz alteraram a deformação na

ruptura quando comparadas ao PEEK puro da mesma maneira. É entendido que uma maior deformação na ruptura pode indicar uma maior tenacidade do material, porém a tenacidade de materiais poliméricos está relacionada também a sua cadeia e as modificações ocorridas durante o processo de deformação. Como os materiais de engenharia em suas aplicações são desejáveis que trabalhem dentro do limite máximo de tração, ou seja, após este ponto os materiais começam a sua deformação de maneira permanente, tornando-os inadequados a realizar a função a que foram desenvolvidos, as diferenças de deformação na ruptura não são relevantes na aplicação proposta neste estudo.

4.1.4 Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma análise da superfície das amostras foi realizada para identificação do cerâmico no componente após o processo de moldagem por injeção. Como é observada na Figura 38, as partículas de HAp ficaram distribuídas de forma heterogênea na superfície. Foram observadas em algumas regiões na superfície das amostras aglomerados de partículas de HAp.

Figura 38. MEV da superfície das amostras injetadas. (a) PEEK; (b) PEEK/HAp/2,5; (c) PEEK/HAp/5.

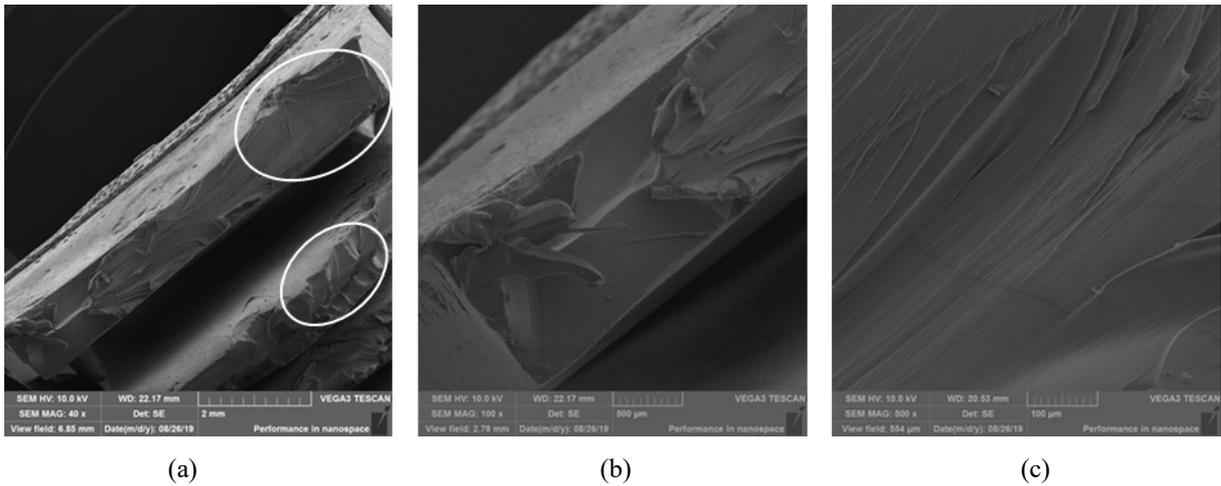


Através das micrografias da fratura pode-se observar o tipo de fratura que ocorreu no ensaio de resistência à tração assim como a presença da hidroxiapatita na fratura.

De acordo com estudos de CHU e SCHULTZ (1989), RAE et.al. (2006) e CHEN et. Al. (2016) a fratura do PEEK ocorre em 3 estágios, primeiramente um estiramento do material, em um segundo estágio a propagação das trincas acontece de maneira parabólica, seguida da terceira etapa que é a fratura do componente. Os autores sugerem que a propagação da fratura ocorre de maneira interesferulítica, ou seja, a propagação se dá na região amorfa. Na Figura 39

(a), é visto o segundo estágio do processo de fratura, ou seja, a formação de regiões em forma arredondada (parabólica).

Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK puro sem tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração: (a) aumento de 40x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 500x.



A inserção das partículas de hidroxiapatita na matriz funciona como vazios, inclusões que não reage com o material podendo alterar a mobilidade da cadeia polimérica. Quando a tensão é aplicada e o estágio de estiramento do material é iniciado, as partículas diminuem a área contínua de polímero na seção transversal, fazendo com que a fratura ocorra de maneira precoce, com menor deformação na ruptura, quando comparadas ao polímero virgem. As partículas podem ser observadas na Figura 40 (c) e na Figura 41 (c).

Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 2,5% em peso de hidroxiapatita sem tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração: (a) aumento de 40x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 500x.

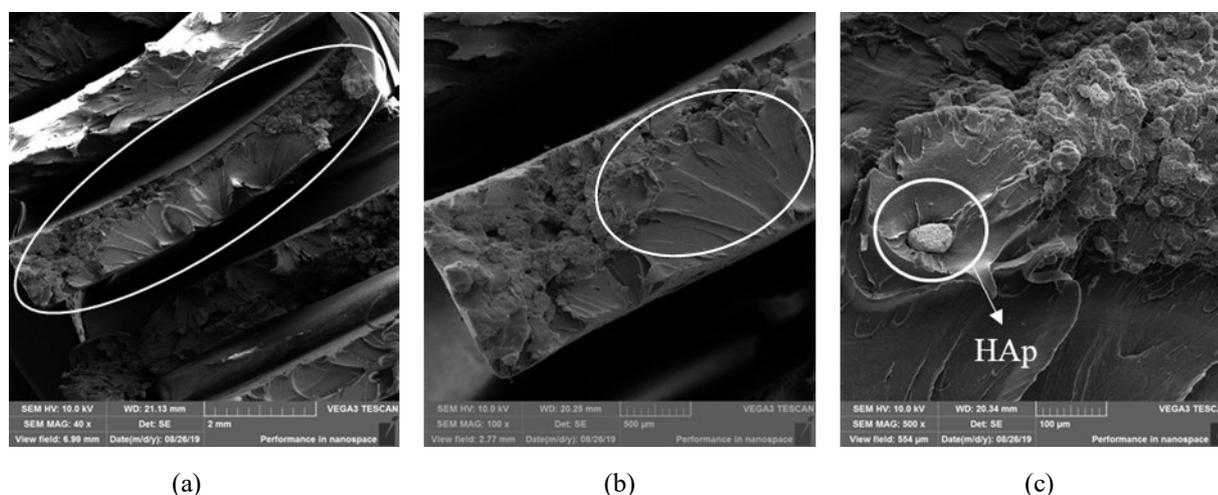
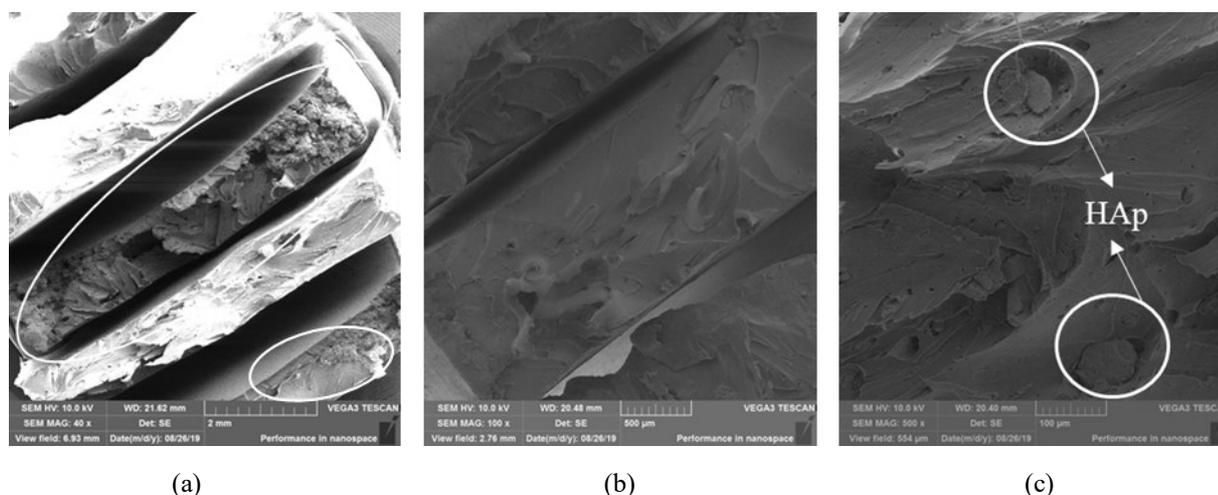


Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 5% em peso de hidroxiapatita sem tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração: (a) aumento de 40x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 500x.



As partículas utilizadas neste estudo possuem tamanho de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$, então pode-se concluir que as partículas destacadas nas imagens são aglomerados de hidroxiapatita. É esperado que o componente que contém as partículas cerâmicas tenha um comportamento de resistência à tração inferior ao material polimérico puro (KURTZ, 2013).

Para confirmar que os aglomerados identificados pelas imagens das microscopias são hidroxiapatita, foi realizada uma Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) nas amostras injetadas com HAp. As Figura 42e Figura 43 apresentam os resultados de EDS para os corpos de prova contendo 2,5% e 5% em peso de hidroxiapatita, respectivamente.

Figura 42. EDS da superfície da fratura do corpo de prova contendo 2,5% em peso de HAP.

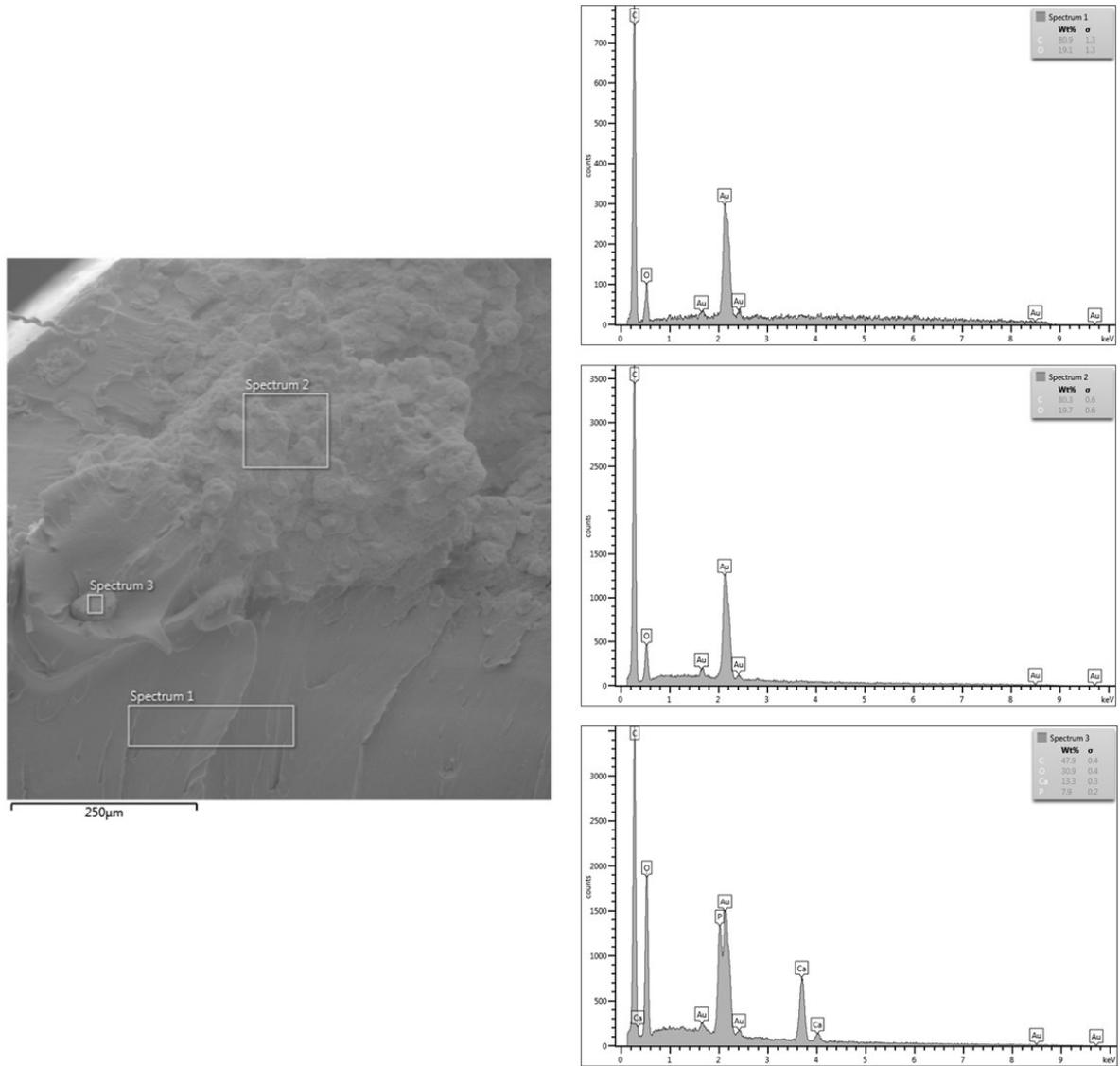
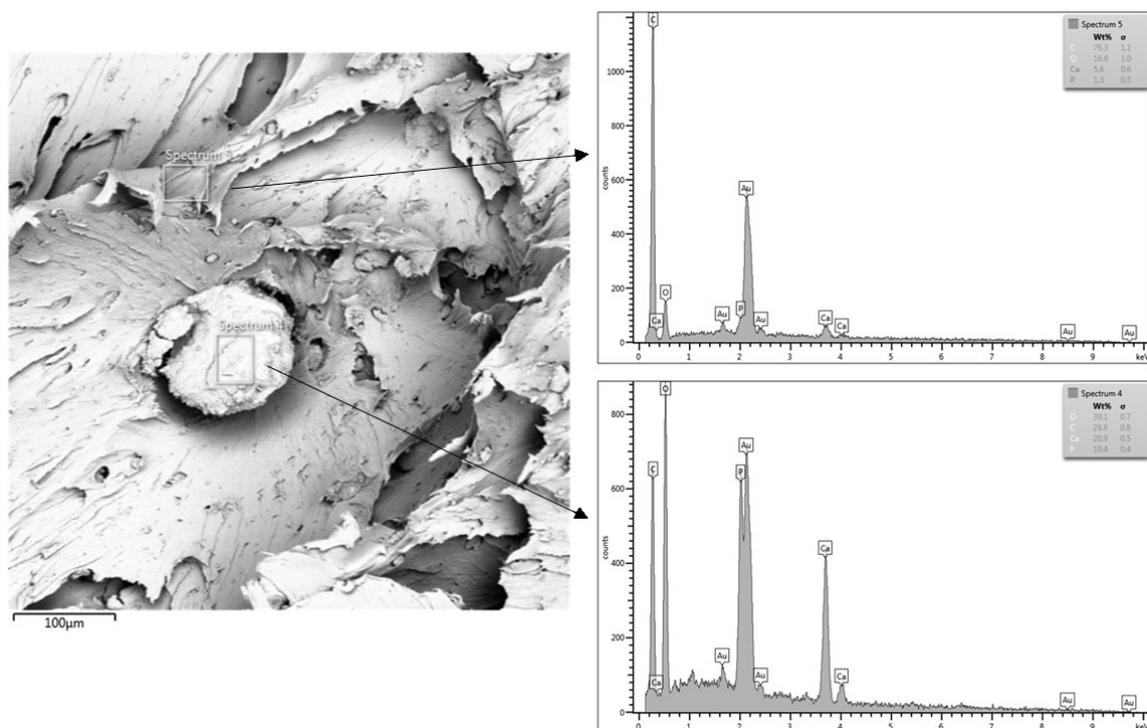


Figura 43. EDS da superfície da fratura do corpo de prova contendo 5% em peso de HAp.



Através dos resultados do EDS pode-se confirmar o que foi observado nas imagens da microscopia, os pontos arredondados são, de fato, partículas cerâmicas, já que os elementos apontados como presentes, cálcio, fósforo e oxigênio, são os principais componentes que formam a hidroxiapatita.

4.1.5 Caracterização Mecânica por Ensaio Dinâmico Mecânico

Os resultados de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda ou de dissipação viscosa (E'') e a relação entre ambos que produz valores referentes ao amortecimento mecânico ($\tan\delta$), podem ser observados nas curvas geradas durante o ensaio.

A Tabela 23 apresenta os valores de T_g obtidos durante o ensaio DMA medidos no pico da curva $\tan\delta$. Como esperado, os valores de T_g registrados no DMA são mais elevados que os valores registrados por DSC. BARRAL et al. (1995) afirma que as temperaturas obtidas por DMA são mais elevadas devido às diferenças nas medições de frequência em cada análise, as análises DSC apresentam um calor residual de reação que pode encobrir valor verdadeiro da temperatura de transição vítrea. Os teste-t realizados, Tabela 24, Tabela 25 e Tabela 26, comprovam que houve aumento na T_g quando a hidroxiapatita foi adicionada na matriz. As

diferentes quantidades adicionadas não provocaram diferentes temperaturas de transição vítrea. O impedimento da movimentação molecular da cadeia polimérica que pode ser causado por inclusões ou aumento da cristalinidade ocasiona um aumento da temperatura registrada no pico, ou seja, um aumento na Tg do material; já uma facilitação da mobilidade da cadeia, baixa a temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO, 2004).

Tabela 23 . Temperatura de transição vítrea das amostras obtidas por ensaio DMA.

	Tg (°C)	
	Média	Desvio Padrão
PEEK	159,940	0,753
PEEK/HAp/2,5	165,203	0,508
PEEK/HAp/5	164,001	1,321

Tabela 24. Teste-t para as temperaturas de transição vítreas obtidas por DMA entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.

	PEEK	PEEK/Hap/2,5
Média	159,94	165,2033333
Variância	0,5673	0,258533333
Observação	3	3
Hipótese da gl	0	4
Stat t	-10,03171761	
P(T<=t) uni	0,000277577	
t crítico uni	2,131846786	
P(T<=t) bi-	0,000555155	
t crítico bi- α	2,776445105	

Tabela 25. Teste-t para as temperaturas de transição vítreas obtidas por DMA entre PEEK e PEEK/HAp/5.

	PEEK	PEEK/Hap/5
Média	159,94	164
Variância	0,5673	1,7449
Observação	3	3
Hipótese da gl	0	3
Stat t	-4,624597739	
P(T<=t) uni	0,009518118	
t crítico uni	2,353363435	
P(T<=t) bi-	0,019036237	
t crítico bi- α	3,182446305	

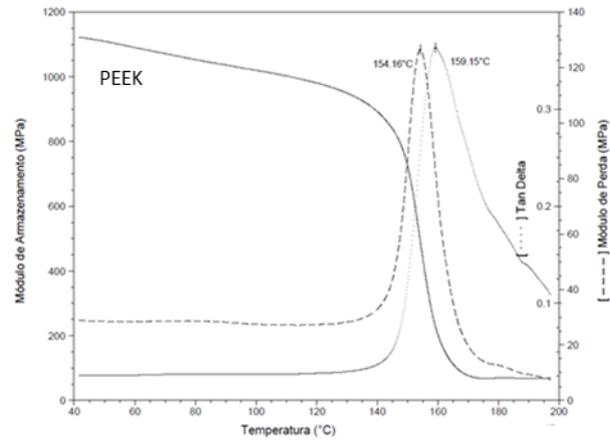
Tabela 26. Teste-t para as temperaturas de transição vítreas obtidas por DMA entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.

	<i>PEEK/Hap/2,5</i>	<i>PEEK/Hap/5</i>
Média	165,2033333	164
Variância	0,258533333	1,7449
Observação	3	3
Hipótese da gl	0	3
Stat t	1,472512964	
P(T<=t) un:	0,118643164	
t crítico uni	2,353363435	
P(T<=t) bi-	0,237286327	
t crítico bi-c	3,182446305	

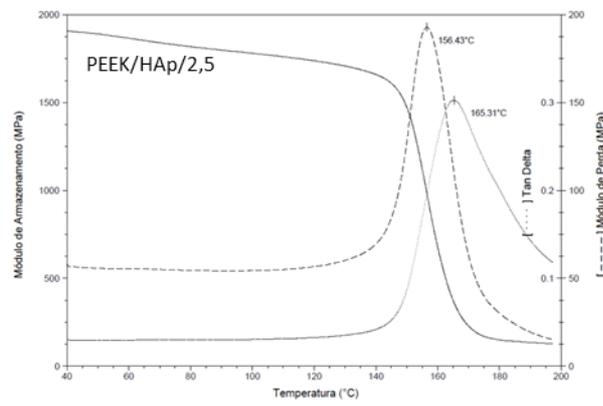
As curvas apresentadas na Figura 44 são referentes a uma amostra de cada composição (PEEK, PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5). Como as médias e desvios entre as amostras feitas em cada condição não apresentaram grandes divergências, foi escolhida uma curva de cada condição para representar o comportamento do material. Os valores médios de módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan\delta$ obtidos à uma temperatura de 37 °C estão expressos na Tabela 27. A temperatura de 40 °C foi utilizada como referência, pois é a temperatura próxima da temperatura fisiológica padrão (37 °C).

Figura 44. Curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e Tandelta geradas no ensaio DMA.

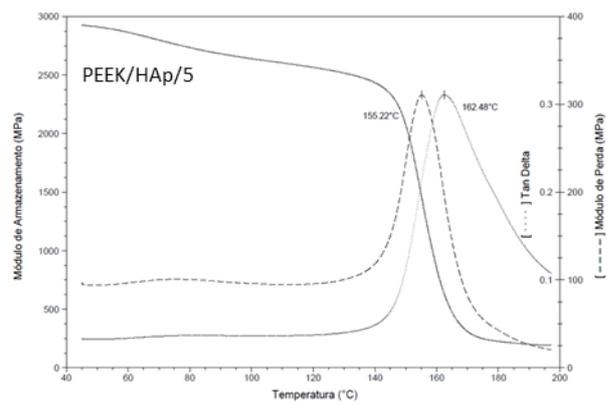
(a) PEEK; (b) PEEK/HAp/2,5; (c) PEEK/HAp/5.



(a)



(b)



(c)

Tabela 27. Valores de E' , E'' e $\text{Tan}\delta$ para as amostras sem tratamento térmico obtidos no ensaio DMA à 37 °C.

	E' (GPa) à 40 °C		E'' (MPa) à 40 °C		$\text{Tan}\delta$ à 40 °C	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
PEEK	1,11	0,065	255,65	3,214	0,229	0,013
PEEK/HAp/2,5	1,95	0,051	561,64	4,163	0,287	0,006
PEEK/HAp/5	2,97	0,050	690,23	3,055	0,232	0,003

É possível observar, a uma mesma temperatura, que o módulo de armazenamento (E') é aumentado à medida que a hidroxiapatita é inserida na matriz significando um aumento na capacidade armazenamento do material, ou seja, uma maior resistência à deformação, maior rigidez à medida que o cerâmico é incorporado no polímero. Em geral a adição de HAp também aumentou o módulo de perda (E''), aumentando a capacidade de dissipação de energia, ou seja, houve um aumento de E' e ao mesmo tempo um aumento de E'' o que corresponde a um amortecimento ($\text{tan}\delta$) constante, ou seja, os compósitos possuem amortecimento mecânico semelhante os PEEK puro. Foi realizado uma análise de variância para testar os valores obtidos. A ANOVA apontou que houve diferença nos valores de $\text{tan}\delta$, então foi realizado um teste de hipóteses (Tabela 28, Tabela 29 e Tabela 30) para constatar em qual ou quais condições houve a diferença. Os testes apontaram que houve diferença apenas nas amostras que continham 2,5% de HAp em relação ao PEEK puro e em relação ao PEEK com 5%. Como a $\text{tan}\delta$ é calculada pela razão entre E'' e E' o aumento encontrado, neste caso, é consequência de uma maior diferença no aumento dos valores de E'' . A adição de 2,5% de HAp alterou o valor de E'' que para o PEEK puro era de aproximadamente 255 MPa para 561 MPa, enquanto aumentar a percentual para 5% fez o E'' elevar para 690 MPa, ou seja, houve um aumento de menor magnitude, por consequência um $\text{tan}\delta$ mais elevado para as amostras de PEEK com 2,5% de HAp. Em aplicações de engenharia um amortecimento interno mais elevado é primordial na minimização dos efeitos de vibração interna, porém um amortecimento muito elevado pode provocar movimentação das cadeias podendo ocasionar instabilidade dimensional (REGO et. al. 2014).

Tabela 28. Teste-t para média de $\tan\delta$ entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.

	PEEK	PEEK/Hap/2,5
Média	0,229468658	0,287657442
Variância	0,000185512	4,69383E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	0,000116225	
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	-6,610507643	
P(T<=t) uni-caudal	0,00135728	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,002714559	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Tabela 29. Teste-t para média de $\tan\delta$ entre PEEK e PEEK/HAp/5.

	PEEK	PEEK/Hap/5
Média	0,229468658	0,232475722
Variância	0,000185512	1,3879E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	9,96955E-05	
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	-0,368850661	
P(T<=t) uni-caudal	0,365466414	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,730932827	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

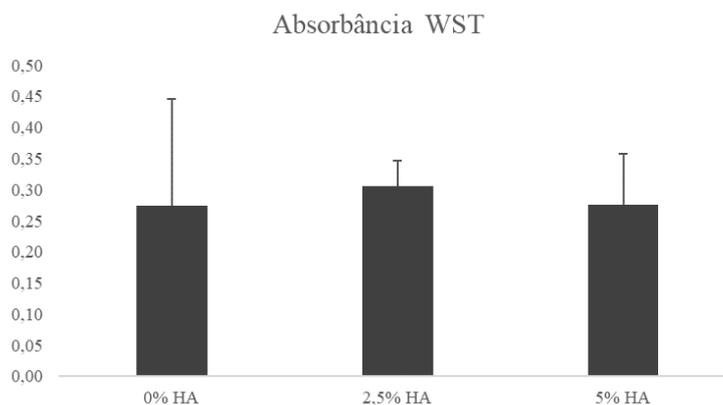
Tabela 30. Teste-t para média de $\tan\delta$ entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.

	PEEK/Hap/2,5	PEEK/Hap/5
Média	0,287657442	0,232475722
Variância	4,69383E-05	1,3879E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	3,04087E-05	
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	12,25581739	
P(T<=t) uni-caudal	0,000127268	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,000254535	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

4.1.6 Caracterização Biológica por Viabilidade Celular

A Figura 45 apresenta os resultados de absorvância colorimétrica obtidos no ensaio de viabilidade celular após 5 dias de cultura para as amostras dos corpos de prova de PEEK e compósitos de PEEK contendo 2,5 e 5% de HAp moldados por injeção.

Figura 45. Resultado da absorbância do ensaio de viabilidade celular com reagente WST.



Uma ANOVA (Tabela 31) foi realizada para investigar se ocorreu ou não diferença nos valores obtidos. Como o valor de p foi maior que o alfa definido para este estudo, $\alpha = 0,05$, conclui-se que não houve diferença de absorbância e por consequência na viabilidade celular entre as amostras quando a hidroxiapatita foi inserida no material. Sabe-se, através da literatura, que a hidroxiapatita promove uma adesão e crescimento celular maior no material, em quantidades acima de 10%. Não foi alcançada está melhora com as quantidades utilizadas neste estudo.

Tabela 31. ANOVA das amostras em relação à absorbância.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,001556	2	0,000778	0,100475	0,905897	5,143253
Dentro dos grupos	0,046447	6	0,007741			
Total	0,048003	8				

A presença e a adesão celular dos fibroblastos na superfície das amostras de corpos de prova de PEEK e compósitos PEEK/HAp foi avaliada pelo método de imagem por microscopia eletrônica de varredura (Figura 46, Figura 47 e Figura 48).

Figura 46. Micrografias das amostras de PEEK puro após 5 dias de viabilidade celular.

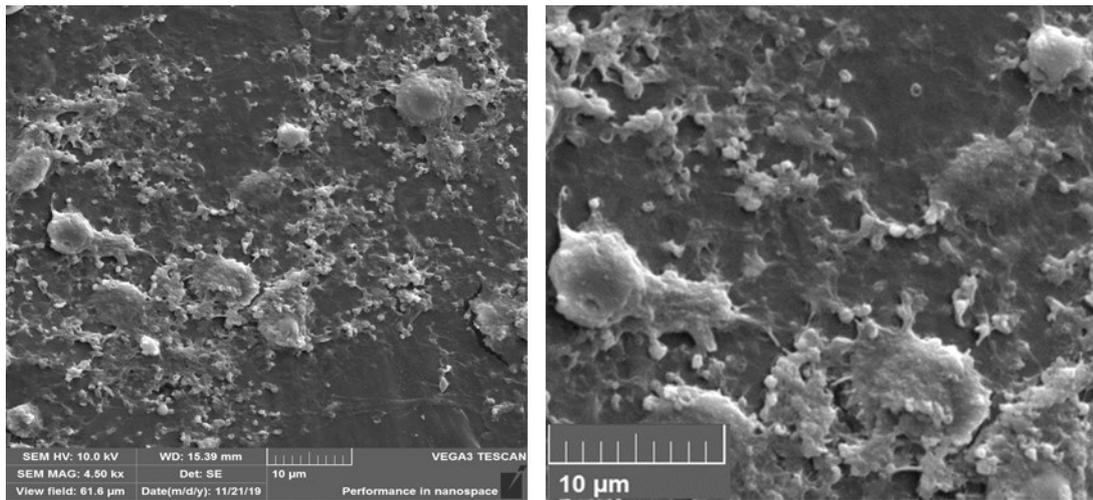


Figura 47. Micrografias das amostras de PEEK/HAp/2,5 após 5 dias de viabilidade celular.

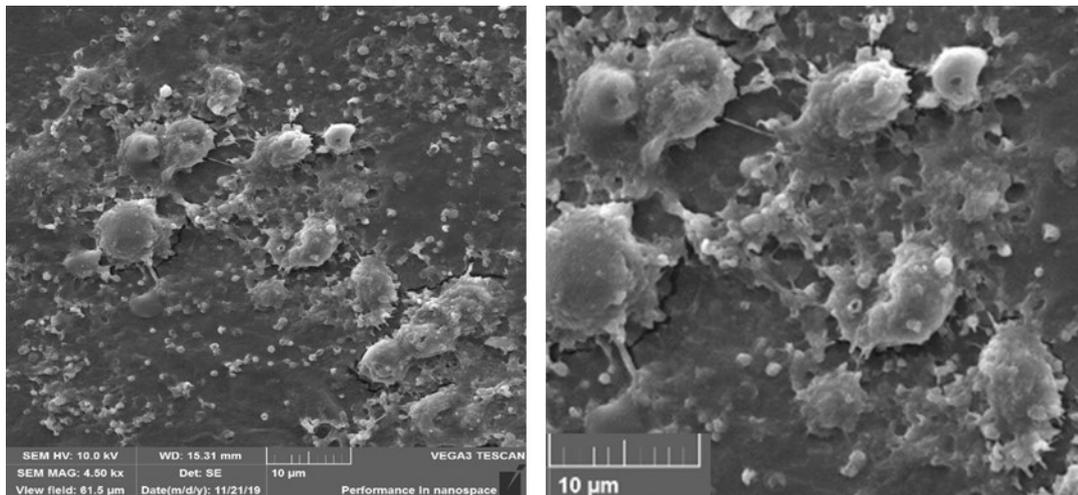
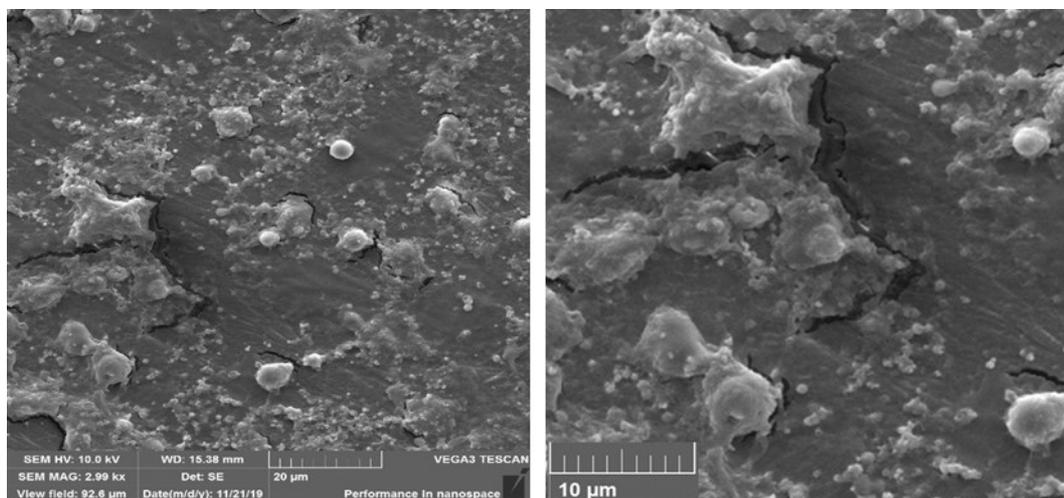


Figura 48. Micrografias das amostras de PEEK/HAp/5 após 5 dias de viabilidade celular.



Para provocar a osteointegração, a adesão celular é indispensável. A análise por microscopia eletrônica de varredura revelou que os fibroblastos nas superfícies das amostras de PEEK e dos compósitos PEEK/HAp 2,5 e 5% tendem a se espalhar na superfície das amostras.

Alguns autores descrevem um baixo crescimento celular na superfície do PEEK resultado da sua estrutura química inerte e superfície hidrofóbica (JOHANSSON et. al. 2014). Componentes fabricados de PEEK por moldagem por injeção, na maioria dos casos, possuem superfícies lisas, a partir do molde utilizado, dificultando a adesão das células. O crescimento dos fibroblastos em todas as amostras é muito suave e muito espalhado. Uma explicação para isso é a possibilidade de todas as amostras terem uma superfície relativamente propícia a proliferação de fibroblastos em corpos de prova injetados, e que isso possa ter incentivado a adesão celular.

É possível observar que os fibroblastos foram espalhados nas superfícies do PEEK e dos compósitos com HAp em uma morfologia celular radial. Alguns autores observaram uma alta taxa de proliferação de células epiteliais e fibroblastos também em superfícies lisas (MARIN-PAREJA et. al. 2014) e afirmam que os fibroblastos preferem uma superfície lisa já os osteoblastos crescem melhor em superfícies rugosas (CHAN et. al. 2014). De maneira geral, as células devem se espalhar para entrar em contato com o material para proporcionar maior expressão proteica. As fibras de actina existente nas proteínas do citoplasma se movimentam para criar novos pontos de adesão nas superfícies dos materiais (GUHAROY et. al. 2013). As fibras de actina existentes nas proteínas promovem a adesão das células na superfície especialmente em células de migração forte como fibroblastos, onde as extensões celulares do citoplasma são usualmente encontradas (RITCHER et. al. 2000).

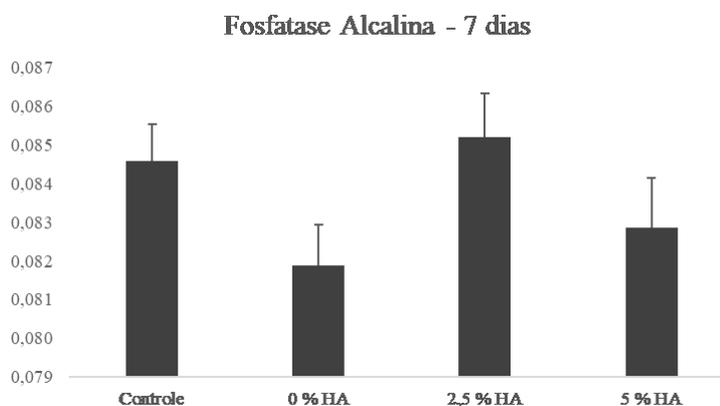
Outra razão para a boa adesão dos fibroblastos nos compósitos de PEEK/HAp é o fato dos grupos hidroxila ($-OH^-$) serem formados nas superfícies dos compósitos no ambiente aquoso da cultura celular. É sabido que estrutura da hidroxiapatita também apresenta íons livres de cálcio (Ca^{2+}) e os grupos fosfato (PO_4^{3-}) do meio de cultura que ativam a adesão e o crescimento celular (TSOU et. al. 2012).

4.1.7 Caracterização Biológica por Expressão da Fosfatase Alcalina

A diferenciação celular de osteoblastos *in vitro* na superfície do material pode ser caracterizada durante uma maturação da matriz denominada fase. Durante esse período, uma alta expressão de fosfatase alcalina (ALP) é observada e pode ser usada como um marcador de

diferenciação precoce para avaliar a diferenciação de pré-osteoblastos em osteoblastos (SHANG et. Al. 2014). A Figura 49 apresenta os resultados obtidos no ensaio ALP após 7 dias.

Figura 49. Resultado da absorbância do ensaio de expressão de ALP.



Através da ANOVA (Tabela 32), obteve-se evidências para afirmar que houve diferença entre as absorbâncias das amostras. Para confirmar entre quais condições essas diferenças ocorreram foram realizados teste-t separadamente pareando as condições.

Tabela 32. ANOVA dos resultados de expressão de ALP.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4,17714E-05	3	1,39E-05	11,57791	0,0001283	3,098391
Dentro dos grupos	2,40524E-05	20	1,2E-06			
Total	6,58238E-05	23				

Os resultados dos testes de hipóteses, teste-t, das amostras pareadas estão expostos nas Tabela 33, Tabela 34, Tabela 35, Tabela 36, Tabela 37 e Tabela 38. Pode-se concluir que não houve diferença de produção de fosfatase alcalina entre as amostras de controle e PEEK/HAp/2,5 e entre o PEEK e PEEK/HAp/5. O controle é feito em uma placa de poliestireno padrão que comprovadamente possui viabilidade celular, a quantidade de fosfatase produzida pelas células que estavam na placa de controle foi igual a produzida pela placa que continha 2,5% de HAp. Pode-se assim concluir que o PEEK com 2,5% de HAp não apresentou anormalidade no ensaio. Em relação ao controle e aos corpos de prova de PEEK/HAp/2,5, as amostras de PEEK e PEEK/HAp/5 apresentaram uma expressão de fosfatase alcalina inferior, porém com uma diferença pequena.

Tabela 33. Teste-t para fosfatase alcalina entre controle e PEEK.

	<i>Controle</i>	<i>PEEK</i>
Média	0,081893343	0,085200066
Variância	1,05842E-06	1,25363E-06
Observações	6	6
Variância agrupada	1,15602E-06	
Hipótese da diferenç	0	
gl	10	
Stat t	-5,32690974	
P(T<=t) uni-caudal	0,000167216	
t crítico uni-caudal	1,812461123	
P(T<=t) bi-caudal	0,000334432	
t crítico bi-caudal	2,228138852	

Tabela 34. Teste-t para fosfatase alcalina entre controle e PEEK/HAp/2,5.

	<i>Controle</i>	<i>PEEK/HAp/2,5</i>
Média	0,081893343	0,082858586
Variância	1,05842E-06	1,60594E-06
Observações	6	6
Variância agrupada	1,33218E-06	
Hipótese da diferenç	0	
gl	10	
Stat t	-1,448492837	
P(T<=t) uni-caudal	0,089049291	
t crítico uni-caudal	1,812461123	
P(T<=t) bi-caudal	0,178098583	
t crítico bi-caudal	2,228138852	

Tabela 35. Teste-t para fosfatase alcalina entre controle e PEEK/HAp/5.

	<i>Controle</i>	<i>PEEK/HAp/5</i>
Média	0,081893343	0,084571138
Variância	1,05842E-06	8,92488E-07
Observações	6	6
Variância agrupada	9,75452E-07	
Hipótese da diferenç	0	
gl	10	
Stat t	-4,696074021	
P(T<=t) uni-caudal	0,000423297	
t crítico uni-caudal	1,812461123	
P(T<=t) bi-caudal	0,000846594	
t crítico bi-caudal	2,228138852	

Tabela 36. Teste-t para fosfatase alcalina entre PEEK e PEEK/HAp/2,5.

	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/HAp/2,5</i>
Média	0,085200066	0,082858586
Variância	1,25363E-06	1,60594E-06
Observações	6	6
Variância agrupada	1,42978E-06	
Hipótese da diferenç	0	
gl	10	
Stat t	3,391687057	
P(T<=t) uni-caudal	0,003433168	
t crítico uni-caudal	1,812461123	
P(T<=t) bi-caudal	0,006866335	
t crítico bi-caudal	2,228138852	

Tabela 37. Teste-t para fosfatase alcalina entre PEEK e PEEK/HAp/5.

	PEEK	PEEK/HAp/5
Média	0,085200066	0,084571138
Variância	1,25363E-06	8,92488E-07
Observações	6	6
Variância agrupada	1,07306E-06	
Hipótese da diferenç	0	
gl	10	
Stat t	1,051598344	
P(T<=t) uni-caudal	0,158865838	
t crítico uni-caudal	1,812461123	
P(T<=t) bi-caudal	0,317731675	
t crítico bi-caudal	2,228138852	

Tabela 38. Teste-t para fosfatase alcalina entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/5.

	PEEK/HAp/2,5	PEEK/HAp/5
Média	0,082858586	0,084571138
Variância	1,60594E-06	8,92488E-07
Observações	6	6
Variância agrupada	1,24921E-06	
Hipótese da diferenç	0	
gl	10	
Stat t	-2,653907941	
P(T<=t) uni-caudal	0,012075257	
t crítico uni-caudal	1,812461123	
P(T<=t) bi-caudal	0,024150513	
t crítico bi-caudal	2,228138852	

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE PEEK E COMPÓSITOS DE PEEK/HAP PÓS TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras foram caracterizadas estruturalmente por MO, MEV e DSC. Os ensaios de tração e DMA foram realizados para uma caracterização mecânica dos corpos de prova. O DSC apresentou, também, resultados a respeito das temperaturas de transição do material. Como o tratamento térmico não altera a composição do material, somente modifica a estrutura, os testes de viabilidade celular não foram realizados nas amostras recozidas.

4.2.1 Caracterização Estrutural por Microscopia Óptica

As análises de imagens no microscópio óptico foram realizadas para estudar o comportamento das camadas congeladas evidenciadas nos corpos de prova moldados por injeção sem tratamento térmico. Os corpos de prova de PEEK e compósitos de PEEK/HAp 2,5 e 5% tratados apresentaram uma significativa redução na espessura da camada congelada. A Figura 50, Figura 51 e Figura 52 mostram imagens de microscopia das amostras dos corpos de prova onde é possível ver o desaparecimento da camada congelada quando comparado aos

corpos de prova moldados por injeção.

Figura 50. Imagens dos corpos de prova com tratamento térmico de recozimento, obtidas por microscopia óptica das amostras de PEEK.

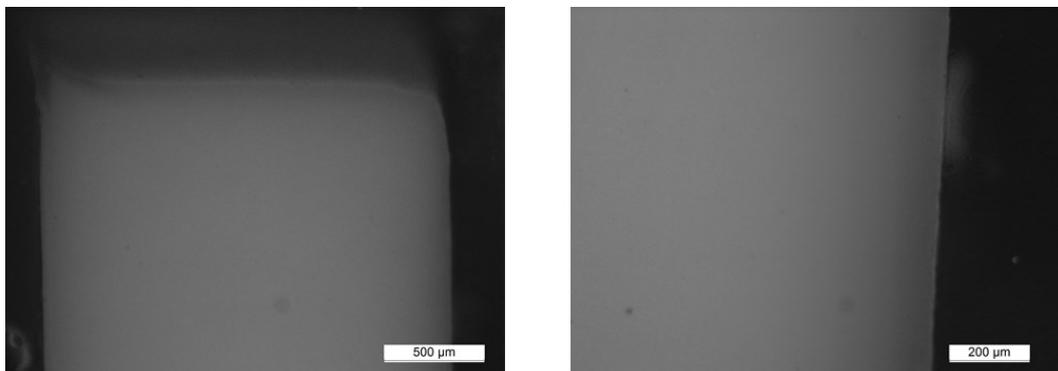


Figura 51. Imagens dos corpos de prova com tratamento térmico de recozimento, obtidas por microscopia óptica das amostras de PEEK/HAp/2,5.

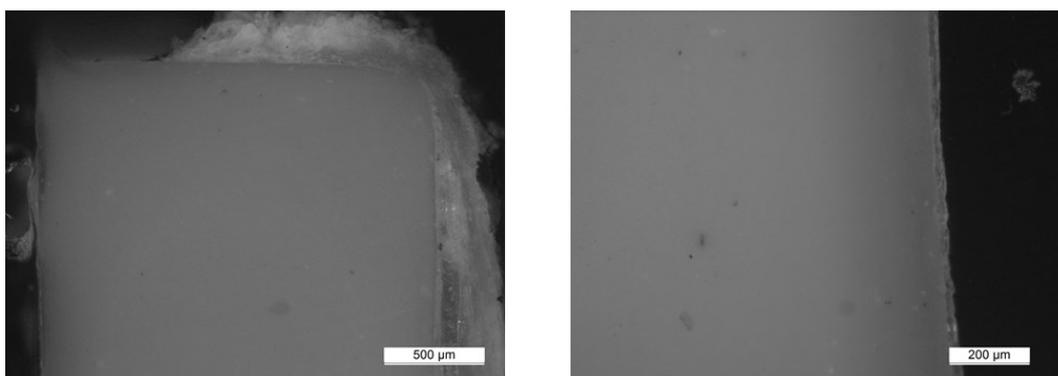
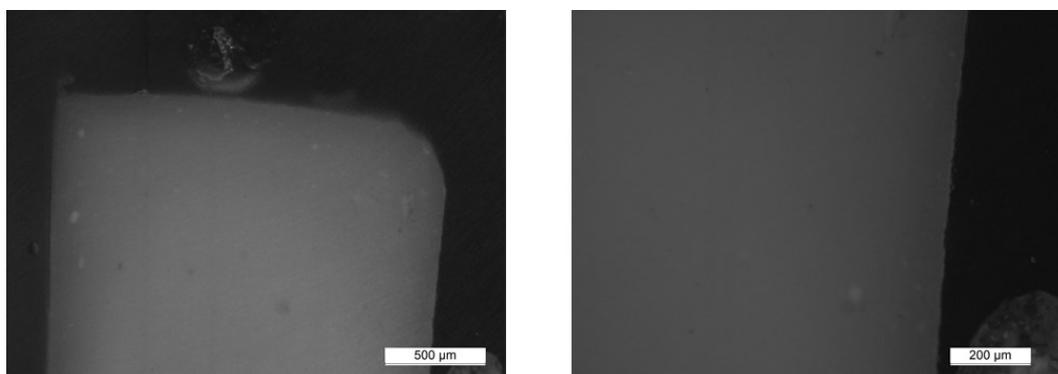


Figura 52. Imagens dos corpos de prova com tratamento térmico de recozimento, obtidas por microscopia óptica das amostras de PEEK/HAp/5.



4.2.2 Caracterização Estrutural e Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial

As Figura 53 e Figura 54 apresentam os termogramas das amostras no interior e na extremidade dos corpos de prova recozidos. Os picos endotérmicos (absorção de energia) que correspondem à fusão do material são facilmente identificados em ambas as figuras em aproximadamente 335 °C. Não são observados picos representativos de liberação de energia, ou seja, picos exotérmicos, pois, como as amostras foram submetidas ao tratamento térmico com a finalidade de promover maior cristalização do material, não houve fase amorfa que pudesse ser recristalizada durante o DSC, não gerando assim o pico correspondente. O PEEK apresenta usualmente uma cristalinidade de 30 a 35 % (KUMAR, et. al. 1986). Na Tabela 39 pode-se observar que valores próximos de cristalinidade foram alcançados no tratamento térmico de recozimento, por isso não foi observado a cristalização na análise DSC. O que indica que as condições de pós-processamento térmico foram suficientes para aumentar a cristalinidade do material ate valores encontrados na literatura. As amostras dos corpos de prova recozidos não apresentaram claramente a transição vítrea nas análises de DSC.

Figura 53. Curvas de DSC dos corpos de prova com tratamento térmico para PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados na extremidade (superfície) dos corpos de prova.

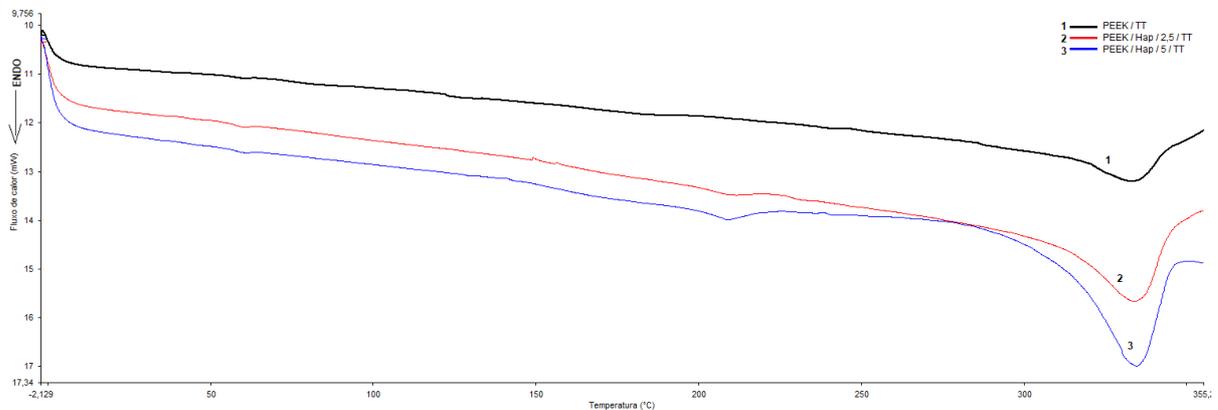


Figura 54. Curvas de DSC dos corpos de prova com tratamento térmico para PEEK puro, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% HAp realizados no interior (meio) dos corpos de prova.

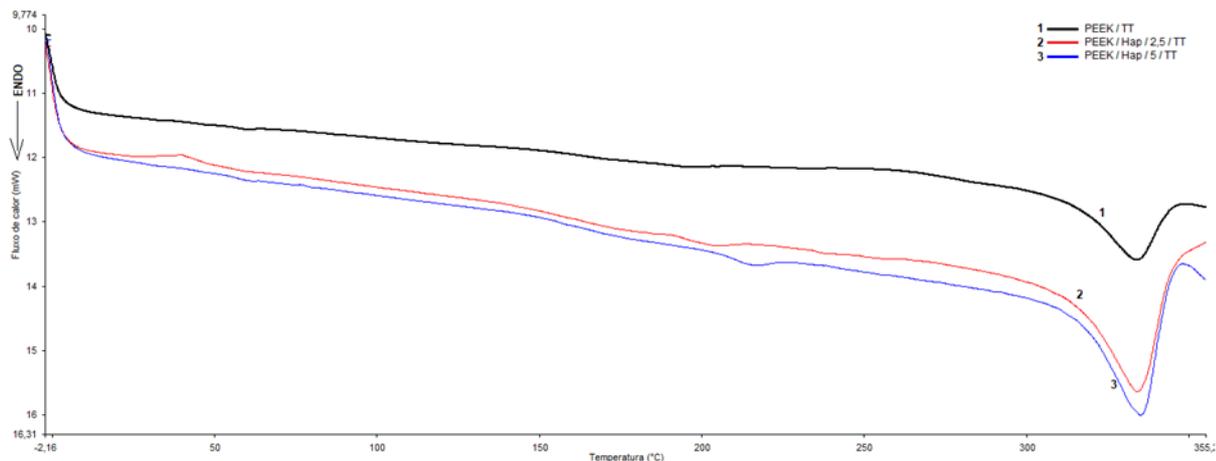


Tabela 39. Percentual cristalino dos corpos de prova obtidos no ensaio DSC.

		Cristalinidade (%)	
		Média	Desvio Padrão
PEEK/TT	Extremidade	35,744	2,560
	Meio	27,948	1,726
PEEK/HAp/2,5/TT	Extremidade	33,424	4,003
	Meio	31,563	3,475
PEEK/HAp/5/TT	Extremidade	31,074	1,242
	Meio	29,720	2,034

A análise de variância realizada (Tabela 40), indicou que não houve variação no percentual de cristalinidade obtido após o recozimento entre as composições diferentes analisadas (valor-p maior que o α definido de 0,05). Pode-se concluir que a presença da hidroxiapatita não interfere na cristalinidade e o tratamento térmico funcionou de maneira igual entre as amostras observadas promovendo um aumento esperado no percentual cristalino.

Tabela 40. ANOVA das medidas do percentual de cristalinidade dos corpos de prova de PEEK, PEEK com 2,5% de HAp e PEEK com 5% de HAp tratados termicamente da extremidade (superfície) e do meio (interior).

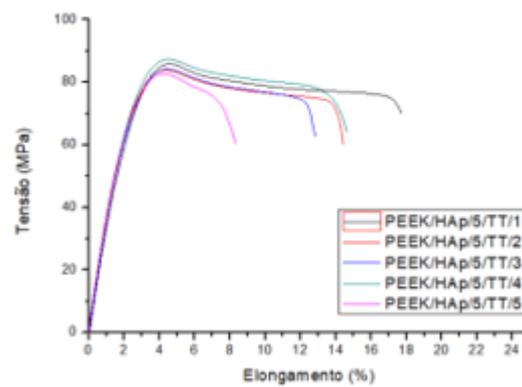
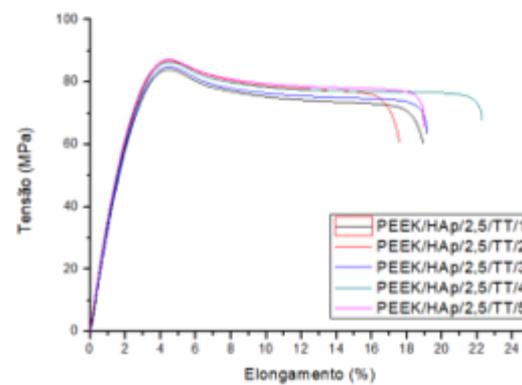
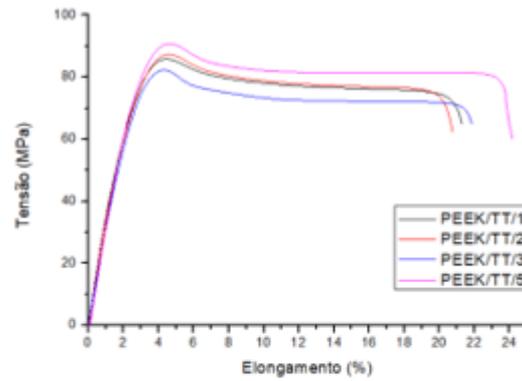
ANOVA						
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	75,30038758	5	15,06007752	2,086050085	0,198436542	4,387374
Dentro dos grupos	43,31653672	6	7,219422787			
Total	118,6169243	11				

O percentual de cristalinidade foi aumentado após o tratamento térmico como esperado. Anteriormente ao tratamento térmico, os corpos de prova, além de apresentarem uma diferença entre a região externa e a região interna, ou seja, apresentaram valores de grau de cristalinidade inferiores aos valores esperados para o PEEK, média de 25%, abaixo dos 30% a 35% esperados para o material. Após o tratamento a cristalinidade ficou significativamente mais homogênea na peça com valores médios de 31%.

4.2.3 Caracterização Mecânica por Tração Uniaxial

O ensaio de tração uniaxial foi realizado nas amostras, após o recozimento, com a finalidade de observar se ocorreram mudanças nas propriedades do material (tensão máxima de tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura) após o tratamento. Foram realizados 5 ensaios para cada condição de processamento, as curvas de tensão *versus* deformação são apresentadas separadamente para cada condição na Figura 55.

Figura 55. Curvas tensão x deformação obtidas no ensaio de tração: (a) PEEK puro; (b) PEEK com 2,5% em peso de HAp; (c) PEEK com 5% em peso de HAp.



A Tabela 41 apresenta os resultados de tensão máxima de tração (UTS), módulo de elasticidade (E) e deformação na ruptura (ϵ_r), obtidos através das curvas de tensão x deformação.

Tabela 41. Resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura obtidos no ensaio de tração uniaxial.

	UTS (MPa)		E (GPa)		ϵ_r (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
PEEK/TT	84,416	2,546	3,256	0,158	22,011	1,497
PEEK/HAp/2,5/TT	85,833	1,350	3,480	0,142	19,380	1,739
PEEK/HAp/5/TT	84,746	1,815	3,585	0,139	13,588	3,437

Aparentemente houve pouca ou nenhuma variação nos valores médios de UTS ficando em aproximadamente 85 MPa para todas as amostras. Os valores de módulo de elasticidade se mantiveram em aproximadamente 3,4 GPa para todas as composições de materiais. A deformação na ruptura apresentou diminuição nos valores inversamente proporcional à adição de HAp, sendo de 22% para o PEEK puro, 19% para o PEEK com 2,5% de HAp e 13% para o PEEK com 5%. Essas informações foram testadas estatisticamente e serão discutidas a seguir.

A Tabela 42 apresenta os resultados de ANOVA entre as amostras relacionando as médias de valores de tensão máxima de tração. Foi concluído que não houve diferença na UTS entre as condições testadas, valor-p maior que α , ou seja, a após o processamento térmico a adição de HAp não alterou a tensão máxima de tração.

Tabela 42. ANOVA das médias de UTS obtidas no ensaio de tração dos corpos de prova com tratamento térmico.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,927523333	2	2,963761667	0,888892943	0,436526776	3,885294
Dentro dos grupos	40,0106	12	3,334216667			
Total	45,93812333	14				

A análise de variância dos módulos de elasticidade apontou diferença, então foram realizados testes-t para constatar entre quais condições de fato ocorreu esta diferença. Os resultados dos testes de hipóteses são apresentados nas Tabela 43, Tabela 44 e Tabela 45.

Os resultados estatísticos apontaram que o módulo não sofreu alteração entre as

amostras de PEEK contendo 2,5% de hidroxiapatita e as amostras de PEEK com 5%. Os testes apontaram uma pequena diferença, nos valores de E entre as amostras de PEEK e PEEK com 2,5% de HAp, quando comparados entre si. Estatisticamente falando, esta diferença é praticamente nula, podendo inclusive ser atribuída ao erro assumido no teste, 5%. Uma maior diferença foi observada entre as amostras de PEEK comparadas as de PEEK com 5% de HAp. De acordo com a literatura discutida na revisão bibliográfica, é esperado que o módulo elástico aumente quando se aumenta a porção cristalina do polímero semicristalino. Pode-se concluir que pouca quantidade de HAp na matriz, 2,5%, após o recozimento, não alterou o módulo.

Tabela 43. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de módulo elástico entre PEEK/TT e PEEK/HAp/2,5/TT.

	PEEK/TT	PEEK/HAp/2,5/TT
Média	3,255517648	3,479627219
Variância	0,0248066	0,020301484
Observações	4	5
Variância agrupada	0,022232248	
Hipótese da diferença	0	
gl	7	
Stat t	-2,240590348	
P(T<=t) uni-caudal	0,030012791	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,060025582	
t crítico bi-caudal	2,364624252	

Tabela 44. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de módulo elástico entre PEEK/TT e PEEK/HAp/5/TT.

	PEEK/TT	PEEK/HAp/5/TT
Média	3,255517648	3,585162563
Variância	0,0248066	0,01925989
Observações	4	5
Variância agrupada	0,021637052	
Hipótese da diferença	0	
gl	7	
Stat t	-3,340727746	
P(T<=t) uni-caudal	0,006203645	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,01240729	
t crítico bi-caudal	2,364624252	

Tabela 45. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de módulo elástico entre PEEK/HAp/2,5/TT e PEEK/HAp/5/TT.

	PEEK/HAp/2,5/TT	PEEK/HAp/5/TT
Média	3,479627219	3,585162563
Variância	0,020301484	0,01925989
Observações	5	5
Variância agrupada	0,019780687	
Hipótese da diferença	0	
gl	8	
Stat t	-1,186444009	
P(T<=t) uni-caudal	0,134741963	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,269483925	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

As médias de deformação na ruptura apresentaram diferença nos valores pela ANOVA, então os testes de hipóteses (teste-t) foram realizados e os resultados apresentados nas Tabela 46, Tabela 47 e Tabela 48. Todas os testes apontaram diferença nos valores, ou seja, os valores percentuais de deformação na ruptura diminuíram com o aumento do percentual em peso de hidroxiapatita.

Tabela 46. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de deformação da ruptura entre PEEK/TT e PEEK/HAp/2,5/TT.

	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/Hap/2,5</i>
Média	22,01127	19,379696
Variância	2,2410164	3,022889816
Observações	4	5
Hipótese da diferença	0	
gl	7	
Stat t	2,438281978	
P(T<=t) uni-caudal	0,022435955	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,044871911	
t crítico bi-caudal	2,364624252	

Tabela 47. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de deformação da ruptura entre PEEK/TT e PEEK/HAp/5/TT.

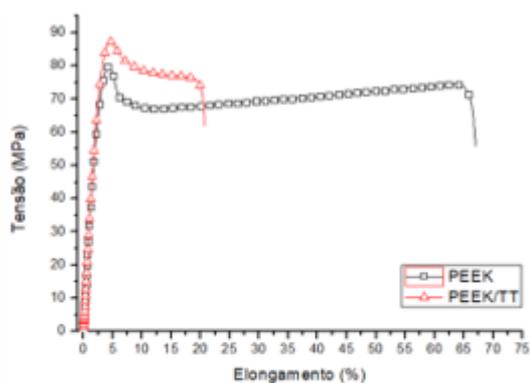
	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/Hap/5</i>
Média	22,01127	13,587784
Variância	2,2410164	11,81350305
Observações	4	5
Hipótese da diferença	0	
gl	6	
Stat t	4,92698018	
P(T<=t) uni-caudal	0,001319106	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,002638212	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

Tabela 48. Teste-t para as amostras tratadas por recozimento para os valores de deformação da ruptura entre PEEK/HAp/2,5/TT e PEEK/HAp/5/TT.

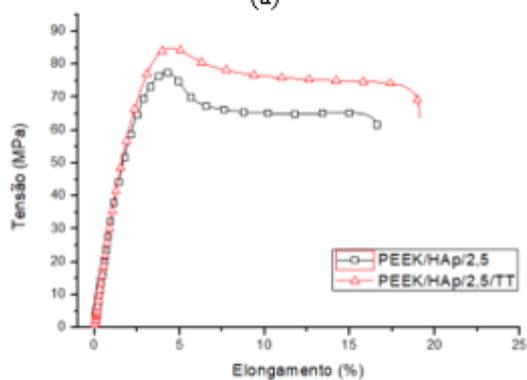
	<i>PEEK/Hap/2,5</i>	<i>PEEK/Hap/5</i>
Média	19,379696	13,587784
Variância	3,022889816	11,81350305
Observações	5	5
Hipótese da diferença	0	
gl	6	
Stat t	3,362349036	
P(T<=t) uni-caudal	0,007592716	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,015185432	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

A Figura 56 apresenta a curva média de cada composição comparando as amostras sem tratamento e as amostras com tratamento de recozimento.

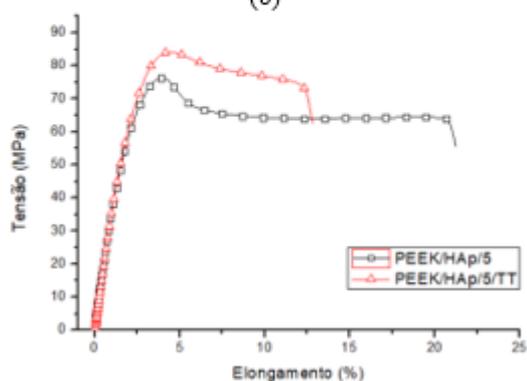
Figura 56. (a) comparativo dos corpos de prova sem hidroxiapatita com e sem tratamento térmico; (b) comparativo dos corpos de prova contendo 2,5 % em peso de hidroxiapatita com e sem tratamento térmico; (c) comparativo dos corpos de prova contendo 5 % em peso de



(a)



(b)



(c)

É observado uma diferença na tensão máxima de tração. Foram realizados testes estatísticos para validar os aumentos relacionados a tensão máxima de tração observados. As Tabela 49, Tabela 50 e Tabela 51 apresentam os resultados dos testes-t. Os resultados apontam que o tratamento térmico aumentou em todas as condições a resistência máxima à tração. O

percentual cristalino mais elevado é responsável por este aumento observado. A estrutura cristalina possui uma ligação mais forte entre as moléculas sendo necessária uma maior tensão para deformar o material. Como ocorrido anteriormente ao tratamento térmico, isso aponta que as inclusões de HAp não interferiram na formação dos cristais durante o recozimento.

Tabela 49. Teste-t para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK e PEEK/TT.

	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/TT</i>
Média	80,542	84,41625
Variância	0,3333575	6,480289583
Observações	5	4
Variância agrupada	2,967756964	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	7	
Stat t	-3,352487895	
P(T<=t) uni-caudal	0,006104562	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,012209125	
t crítico bi-caudal	2,364624252	

Tabela 50. Teste-t para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/2,5/TT.

	<i>PEEK/HAp/2,5</i>	<i>PEEK/HAp/2,5/TT</i>
Média	75,264	85,833
Variância	8,60823	1,8218075
Observações	5	5
Variância agrupada	5,21501875	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-7,317722986	
P(T<=t) uni-caudal	4,12319E-05	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	8,24638E-05	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Tabela 51. Teste-t para diferença de duas médias comprando tensão máxima de tração (UTS) entre PEEK/HAp/5 e PEEK/HAp/5/TT.

	<i>PEEK/HAp/5</i>	<i>PEEK/HAp/5/TT</i>
Média	74,801	84,746
Variância	10,7199675	3,2952425
Observações	5	5
Variância agrupada	7,007605	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-5,940048417	
P(T<=t) uni-caudal	0,000172908	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,000345816	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Observando os resultados estatísticos apresentados nas Tabela 52, Tabela 53 e Tabela 54, comprova-se que o tratamento térmico não teve efeito no módulo de elasticidade, ou seja, todas as condições mantiveram os valores médios de E obtidos antes e após o recozimento.

Tabela 52. Teste-t para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK e PEEK/TT.

	PEEK	PEEK/TT
Média	3,26571306	3,255517648
Variância	0,001688658	0,0248066
Observações	5	4
Variância agrupada	0,011596348	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	7	
Stat t	0,14113603	
P(T<=t) uni-caudal	0,445869119	
t crítico uni-caudal	1,894578605	
P(T<=t) bi-caudal	0,891738239	
t crítico bi-caudal	2,364624252	

Tabela 53. Teste-t para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/2,5/TT.

	PEEK/HAp/2,5	PEEK/HAp/2,5/TT
Média	3,33334607	3,479627219
Variância	0,00269373	0,020301484
Observações	5	5
Variância agrupada	0,011497607	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-2,157022304	
P(T<=t) uni-caudal	0,031540692	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,063081384	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

Tabela 54. Teste-t para diferença de duas médias comprando módulo elástico (E) entre PEEK/HAp/5 e PEEK/HAp/5/TT.

	PEEK/HAp/5	PEEK/HAp/5/TT
Média	3,505961441	3,585162563
Variância	0,024910414	0,01925989
Observações	5	5
Variância agrupada	0,022085152	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	8	
Stat t	-0,8426576	
P(T<=t) uni-caudal	0,211947549	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,423895097	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

É observado nos gráficos tensão x deformação apresentados anteriormente, uma diferença bastante significativa na deformação na ruptura do PEEK puro comparando os valores pré e pós recozimento, não se fazendo necessária uma análise estatística para tal comprovação. O aumento da cristalinidade diminui a mobilidade da cadeia polimérica, diminuindo a ductilidade do material, logo, o mesmo apresenta comportamento mais frágil.

Diferença na deformação na ruptura também pôde ser observado entre as amostras com a presença de HAp, porém com uma menor magnitude, pois a presença do cerâmico por si só já provoca uma diminuição da deformação na ruptura.

4.2.4 Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 57 apresenta a fratura da amostra de PEEK durante o ensaio de tração. É possível identificar nas regiões de ruptura que o material se comportou de maneira menos dúctil, com uma diminuição na fase de estiramento referente ao aumento na rigidez do material após o recozimento. O mesmo pode ser observado para as amostras que contém hidroxiapatita. Na Figura 58 podem ser vistas as partículas de HAp presente na região da fratura das amostras que contém 2,5% do cerâmico. Na fratura observada na Figura 59 percebe-se também que pelo material estar mais rígido, as regiões ao redor das partículas cerâmicas apresentaram menor ductilidade.

Figura 57. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK puro com tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração.

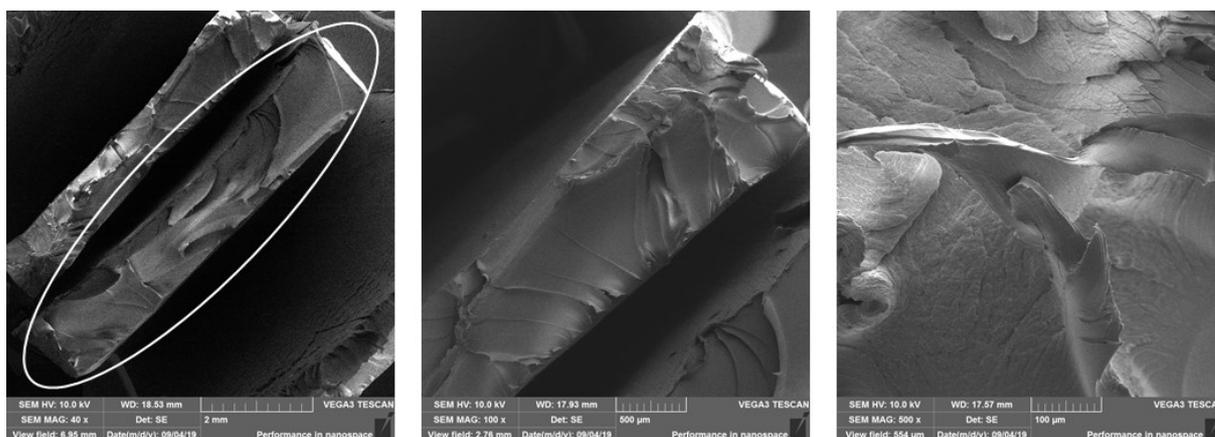


Figura 58. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 2,5% em peso de hidroxiapatita com tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração.

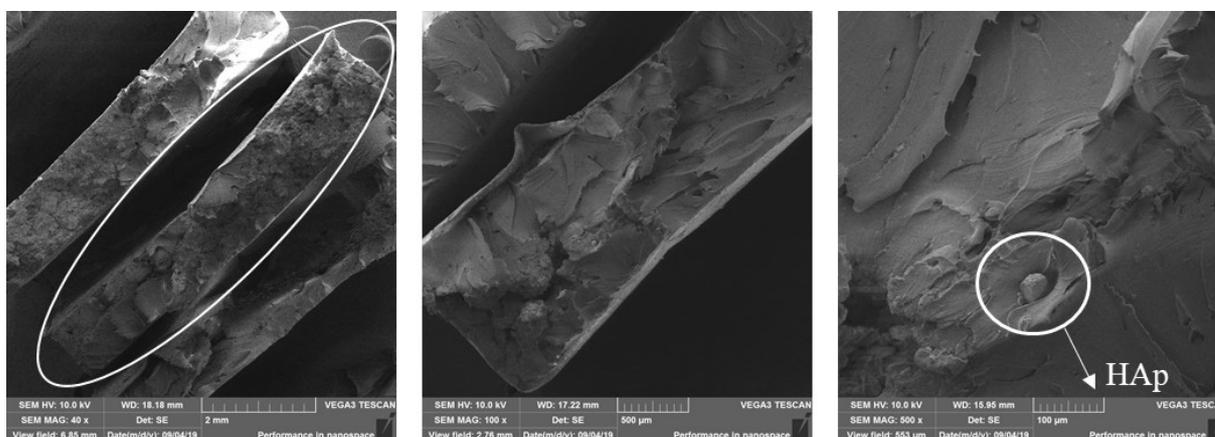
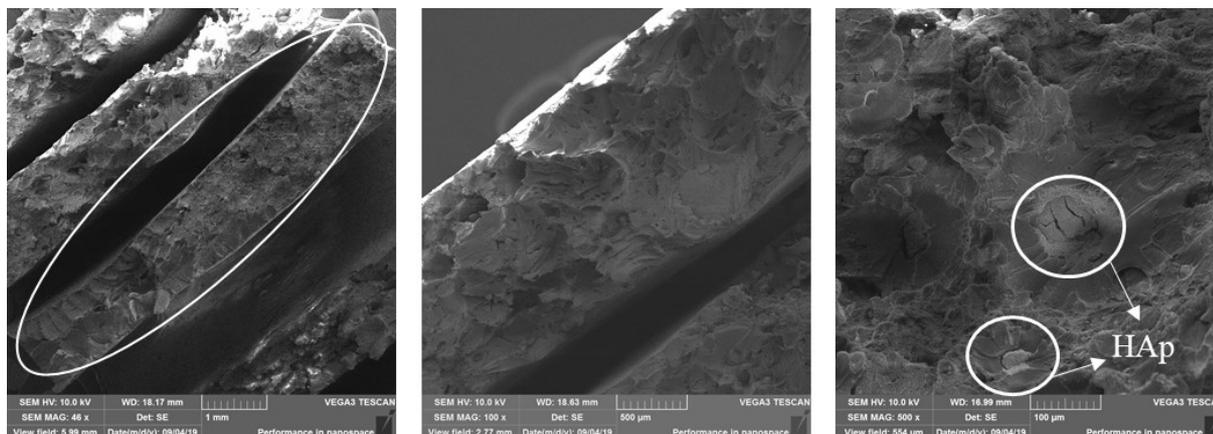


Figura 59. Microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos de prova de PEEK com 5% em peso de hidroxiapatita com tratamento térmico, submetidos ao ensaio de resistência à tração.



4.2.5 Caracterização Mecânica por Ensaio Dinâmico Mecânico

Foram realizados ensaios de viscoelasticidade em equipamento de análise dinâmico mecânica (DMA). Os valores referentes às temperaturas de transição vítrea dos corpos de prova tratados termicamente estão expostos na Tabela 55. O valor médio da Tg encontrado para todas as amostras foi de 172 °C. O teste de variância (Tabela 56) revelou que não há diferença na temperatura de transição vítrea entre as diferentes composições de materiais das amostras recozidas (valor-p maior que α).

Tabela 55. Resultadas das temperaturas de transição vítrea das amostras obtidas no pico máximo de $\tan\delta$.

	Tg (°C)	
	Média	Desvio Padrão
PEEK/TT	172,713	0,845
PEEK/HAp/2,5/TT	172,803	0,331
PEEK/HAp/5/TT	172,966	0,930

Tabela 56. Resultado da ANOVA das medidas de temperatura de transição vítrea entre as amostras.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,098955556	2	0,0495	0,08783557	0,917067	5,143253
Dentro dos grupos	3,3798	6	0,5633			
Total	3,478755556	8				

Observando a Tabela 57 é visto que os valores de E' variam de entre 1,94 GPa para o PEEK puro, aumentando para 2,64 GPa para o PEEK com 2,5% de HAp e apresenta uma queda para 2,01 GPa para o PEEK com 5% de HAp, ou seja, a adição de hidroxiapatita elevou os valores do módulo de armazenamento.

Os valores de módulo de perda aparentemente também sofreram alteração a 40 °C, isto indica que as quantidades de HAp adicionadas também alteraram o E'' .

O amortecimento do material ($\tan\delta$) variou conforme foi aumentada a quantidade de HAp no PEEK. Uma análise de variância apontou que houve diferença entre os valores obtidos. Testes de hipóteses foram realizados e os resultados apresentados nas Tabela 58, Tabela 59 e Tabela 60. E comprovaram estatisticamente haver diferenças entre todas as amostras.

Tabela 57. Valores de E' , E'' e $\tan\delta$ obtidos no ensaio DMA para os corpos de prova tratados termicamente.

	E' (GPa)		E'' (MPa)		Tanδ	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
PEEK/TT	1,94	0,015	607,1	6,244	0,312	0,004
PEEK/HAp/2,5/TT	2,01	0,025	501,89	6,557	0,249	0,005
PEEK/HAp/5/TT	2,64	0,031	747,76	2,516	0,282	0,006

Tabela 58. Teste-t para os valores de $\tan\delta$ das amostras tratadas termicamente entre PEEK/TT e PEEK/HAp/2,5/TT.

	<i>PEEK/TT</i>	<i>PEEK/Hap/2,5/TT</i>
Média	0,312363694	0,28288223
Variância	1,73289E-05	1,76342E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	1,74815E-05	
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	8,635847381	
P(T<=t) uni-caudal	0,00049436	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,000988719	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Tabela 59. Teste-t para os valores de $\tan\delta$ das amostras tratadas termicamente entre PEEK/TT e PEEK/HAp/5/TT.

	PEEK/TT	PEEK/Hap/5/TT
Média	0,312363694	0,249721413
Variância	1,73289E-05	4,11692E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	2,92491E-05	
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	14,18591076	
P(T<=t) uni-caudal	7,1687E-05	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,000143374	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Tabela 60. Teste-t para os valores de $\tan\delta$ das amostras tratadas termicamente entre PEEK/HAp/2,5/TT e PEEK/HAp/5/TT.

	PEEK/Hap/2,5/TT	PEEK/Hap/5/TT
Média	0,28288223	0,249721413
Variância	1,76342E-05	4,11692E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	2,94017E-05	
Hipótese da diferença	0	
gl	4	
Stat t	7,490047337	
P(T<=t) uni-caudal	0,000849688	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,001699375	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Comparando as amostras sem tratamento térmico em relação às amostras tratadas termicamente (Figura 60, Figura 61 e Figura 62) foi observado um aumento e uma homogeneidade nos valores da temperatura de transição vítrea. As amostras não tratadas apresentaram Tg na faixa de 160 °C e 165 °C enquanto nas amostras recozidas este valor foi elevado para em média 172 °C. Como esperado do tratamento térmico, houve redução da porção amorfa do material e conseqüentemente um aumento na temperatura de transição vítrea.

Os valores de módulo de armazenamento, como o esperado, foram elevados após o tratamento térmico em aproximadamente 75% para o PEEK puro, 3,6% para o PEEK com 2,5% de HAp e 35% para o PEEK com 5% de HAp.

O módulo de perda foi aumentado após o tratamento térmico em mais de 100% para o PEEK puro e em 34% para o PEEK com 5% de HAp, entretanto o ensaio apontou uma redução de 17% no módulo de perda das amostras com 2,5% de HAp em relação ao PEEK puro.

O amortecimento teve um aumento significativo após o recozimento para o PEEK puro, ou seja, o recozimento promoveu uma melhora na capacidade do material em minimizar vibrações internas, porém aumentou a sua instabilidade dimensional. Nas amostras de PEEK com 2,5% de HAp vou observada uma redução de 10% após o tratamento térmico. Os valores de $\tan\delta$ nos corpos de prova de PEEK com HAp aumentaram em 18% após o recozimento. O

teste-t foi realizado para a conclusão estatística a respeito das diferenças observadas. Os resultados do teste estão apresentados nas Tabela 62 e Tabela 63 e confirmam que houve diferença nos valores de amortecimento do material (valor-p menor que o valor de α) em todas as condições testadas após o tratamento de recozimento.

Figura 60. Curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ geradas no ensaio DMA das amostras (a) PEEK; (b) PEEK/TT.

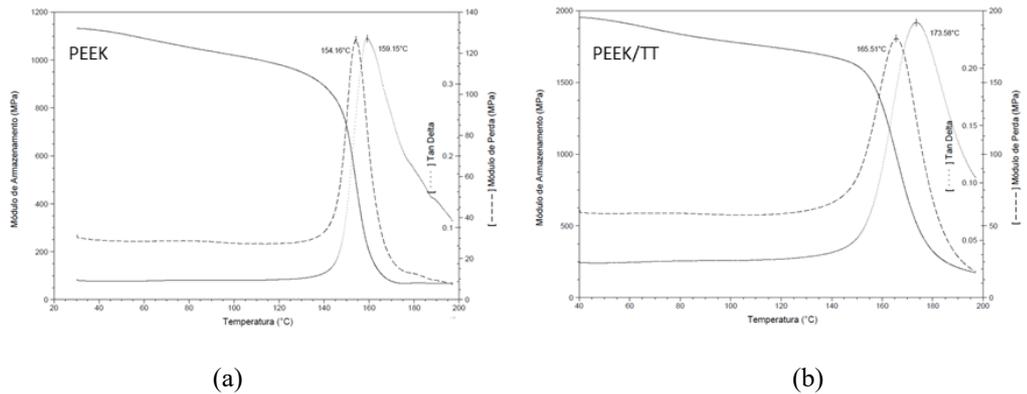


Figura 61. Curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ geradas no ensaio DMA das amostras (a) PEEK/HAp/2,5; (b) PEEK/HAp/2,5/TT.

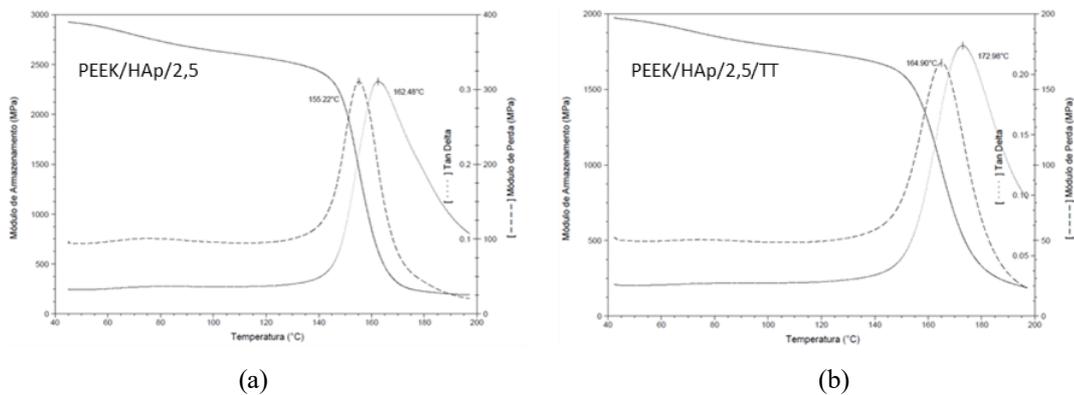


Figura 62. Curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ geradas no ensaio DMA das amostras (a) PEEK/HAp/5; (b) PEEK/HAp/5/TT.

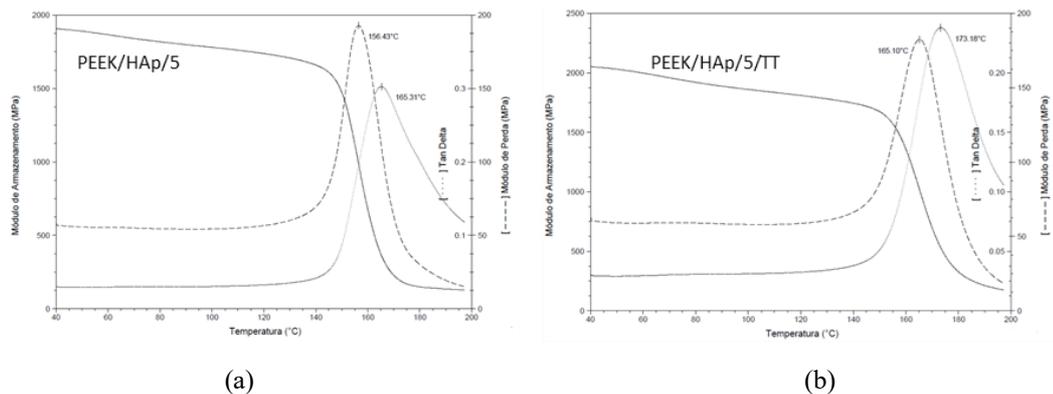


Tabela 61. Teste-t das amostras tratadas termicamente em relação aos valores de tan δ entre PEEK e PEEK/TT.

	<i>PEEK</i>	<i>PEEK/TT</i>
Média	0,229468658	0,312363694
Variância	0,000185512	1,73289E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	0,00010142	
Hipótese da diferenç	0	
gl	4	
Stat t	-10,08118024	
P(T<=t) uni-caudal	0,00027234	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,000544679	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Tabela 62. Teste-t das amostras tratadas termicamente em relação aos valores de tan δ entre PEEK/HAp/2,5 e PEEK/HAp/2,5/TT.

	<i>PEEK/HAp/2,5</i>	<i>PEEK/HAp/2,5/TT</i>
Média	0,287657442	0,249721413
Variância	4,69383E-05	4,11692E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	4,40538E-05	
Hipótese da diferenç	0	
gl	4	
Stat t	7,000126638	
P(T<=t) uni-caudal	0,001095991	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	0,002191981	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

Tabela 63. Teste-t das amostras tratadas termicamente em relação aos valores de tan δ entre PEEK/HAp/5 e PEEK/HAp/5/TT.

	<i>PEEK/HAp/5</i>	<i>PEEK/HAp/5/TT</i>
Média	0,232475722	0,28288223
Variância	1,3879E-05	1,76342E-05
Observações	3	3
Variância agrupada	1,57566E-05	
Hipótese da diferenç	0	
gl	4	
Stat t	-15,55253862	
P(T<=t) uni-caudal	4,9893E-05	
t crítico uni-caudal	2,131846786	
P(T<=t) bi-caudal	9,97861E-05	
t crítico bi-caudal	2,776445105	

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste estudo foram:

- A temperatura de 140 °C na superfície do molde originou uma camada congelada visível a olho nu nos corpos de prova de PEEK e PEEK/HAp, resultando também em um baixo percentual cristalino nos materiais; a adição de HAp não alterou a cristalinidade do material;
- A adição de HAp diminuiu a tensão máxima de tração de material;
- A adição de 2,5% de HAp não alterou o módulo de elasticidade, porém a adição de 5% de HAp resultou em um aumento no E. Observa-se uma pequena tendência da presença de HAp elevar a rigidez dos corpos de prova;
- A adição de HAp reduziu os valores de deformação na ruptura dos compósitos de PEEK/HAp, verifica-se a tendência da presença de HAp, mesmo que em pequenas quantidades, diminuir significativamente a deformação na ruptura dos corpos de prova, bem como a área abaixo da curva, indicando uma diminuição na tenacidade do material;
- A adição de HAp elevou os valores de módulo de armazenamento promovendo maior capacidade de resistência à deformação nos compósitos;
- A adição de HAp elevou os valores de módulo de perda promovendo maior capacidade de dissipação de energia nos compósitos; o aumento em E' e E'' em média manteve constante a capacidade de amortecimento dos compósitos em relação ao PEEK puro;
- Os ensaios de viabilidade celular realizados mostraram a potencialidade do crescimento celular, e a capacidade de adesão das células na superfície dos corpos de prova de PEEK e dos compósitos de PEEK/HAp 2,5 e 5%. A análise por microscopia eletrônica de varredura revelou que os fibroblastos nas superfícies das amostras de PEEK e dos compósitos PEEK/HAp 2,5 e 5% tendem a se espalhar na superfície das amostras. Os compósitos apresentaram adesão celular satisfatória, porém a presença de HAp nas quantidades utilizadas resultou em uma mesma taxa de proliferação quando comparada ao PEEK puro;
- O tratamento térmico foi eficaz em solucionar o problema de baixa temperatura

do molde de injeção promovendo uma cristalização homogênea em todo o corpo de prova e extinguindo a camada congelada;

- O tratamento térmico elevou os valores de tensão máxima de tração, ampliando as aplicações do material em próteses e implantes com carregamento;
- O tratamento térmico não alterou os valores de módulo elástico do material;
- De forma geral os percentuais de deformação na ruptura foram reduzidos pelo recozimento, porém com valores bem acima aos do osso cortical;
- O tratamento térmico elevou a temperatura de transição vítrea dos materiais, consequência da diminuição da porção amorfa;
- Os módulos E' e E'' foram aumentados pelo recozimento. O amortecimento resultante foi mais elevado em relação ao amortecimento das amostras não recozidas.

Desta forma observou-se que tanto o PEEK puro como os compósitos apresentaram uma boa viabilidade e adesão dos fibroblastos. Que a adição de HAp aumenta a rigidez e diminui a deformação dos corpos de prova de PEEK. O pós-tratamento térmico, aumenta a resistência a tração, porém reduz significativamente a deformação na ruptura, deixando os corpos de prova de PEEK mais frágeis. Para produtos da área biomédica que necessitem uma maior rigidez, a adição de HAp e ou o recozimento podem ser interessantes para melhoria dessa propriedade. Porém em produtos que sofrem significativos esforços trativos ou em flexão, onde a segurança seja tão importante quanto a rigidez, como ancoras ligamentares e barras de implantes de coluna, o aumento da fragilidade seja um fator limitante para a adição de HAp e o pós-tratamento térmico.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao que foi proposto inicialmente no estudo, seria interessante prosseguir com a avaliação da osteointegração e do crescimento celular através de ensaios mais detalhados de viabilidade celular e expressão de ALP e outras proteínas em tempos prolongados utilizando células de osteoblastos.

6 REFERÊNCIAS

ADELL, R. et al. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. **International Journal Oral Surgery**, v. 10, n. 6, p. 387- 416, 1981.

AESCLAP IMPLANTS SYSTEM. .

<<https://www.aesculapimplantsystems.com/products/spine-solutions/cervical-solutions/abc2-dynamic-anterior-cervical-plating-system>> Acesso em 20/07/2018.

ADAMS, M. A.; DOLAN, P. Spine biomechanics. **Journal of Biomechanics**, v. 38, n. 10, p. 1972–1983, 2005.

AKCELRUD L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Manole. 2007.

AWAJA, F. et al. Cell adhesion to PEEK treated by plasma immersion ion implantation and deposition for active medical implants. **Plasma Processes and Polymers**, v. 9, n. 4, p. 355–362, 2012.

BAKAR, M. S. A. et al. Tensile properties , tension – tension fatigue and biological response of polyetheretherketone – hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. **Biomaterials**, v. 24, p. 2245–2250, 2003.

BAKAR, M. S. A.; CHEANG, P.; KHOR, K. A. Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite- polyetheretherketone biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 421–425, 2003.

BALLARA, A.; VERDU, J. Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 26, n. 4, p. 361–374, 1989.

BARRAL, L. et al. Thermal degradation of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system. **Thermochimica Acta**, v. 269–270, p. 253–259, 1995.

BECERRA, A. F. C. **Caracterização de PEAD Antes e Após Envelhecimento em Diferentes Meios e Condições**. [s.l.] PUC - Rio de Janeiro, 2015.

BIRLEY, A.W., HAWORTH, B., BATCHELOR, J. **Physics of Plastics**. Munich: Hanser, p. 528. 1991. BLUNDELL, D. J.; OSBORN, B. N. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). **Polymer**, v. 24, n. 8, p. 953–958, 1983.

BONFIELD, W.; WANG, M.; TANNER, K. E. Interfaces in analogue biomaterials. **Acta Materialia**, 1998.

BOTELHO, E. R. D. S. **Processo de injeção do polímero PEEK aplicado a Espaçadores Intervertebrais** **Processo de injeção do polímero PEEK aplicado a Espaçadores Intervertebrais**. Departamento de Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia de Piracicaba, 2013.

BOUDEAU, N. et al. Composite based on polyetheretherketone reinforced with carbon fibres, an alternative to conventional materials for femoral implant: Manufacturing process and resulting structural behaviour. **Materials and Design**, v. 40, p. 148–156, 2012.

BOUGHERARA, H. et al. A preliminary biomechanical study of a novel carbon-fibre hip implant versus standard metallic hip implants. **Medical Engineering and Physics**, v. 33, n. 1, p. 121–128, 2011.

BRISLIN, B.; VACCARO, A. R. Advances in posterior lumbar interbody fusion. **The Orthopedic clinics of North America**, v. 33, n. 2, p. 367–74, 2002.

BROWN, S. A.; HASTINGS, R. S.; MASON, J. J. Characterization of short-fibre reinforced thermoplastics for fracture fixation devices. **Biomaterials**, v. 11, p. 541–547, 1990.

BUGGY, M.; CAREW, A. The Effect of Thermal Aging on Carbon-Fiber-Reinforced Polyetheretherketone (Peek) .1. Static and Dynamic Flexural Properties. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 7, p. 1925–1929, 1994.

BURKUS, K. J. Advances and current techniques for lumbar interbody fusion. **Operative Techniques in Orthopaedics**, v. 13, n. 03, p. 195–201, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artibler, São Paulo, SP, 2004.

CARVALHO, J. M. **Desenvolvimento de um Transdutor de Deslocamentos para a Avaliação Biomecânica In Vitro da Coluna Vertebral Humana**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CASADEI, A. P. M. **Arcabouça de PLLA/HAP Sinterizado, com Potencial de Utilização em Regeneração de Tecido Ósseo**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

CAVALHEIRO, Andrei Zwetsch. Influência dos parâmetros de moldagem na estrutura e propriedade de peças de paredes espessas e finas de polipropileno isotático injetadas em moldes-protótipo fabricados por vazamento de resina epóxi. **Tese de Doutorado**. Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHAN, C. W. et al. Effect of laser treatment on the attachment and viability of mesenchymal stem cell responses on shape memory NiTi alloy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 42, p. 254–263, 2014.

CHANDANSHIVE, B. B. et al. Synthesis of hydroxyapatite nanotubes for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 33, n. 5, p. 2981–2986, 2013.

CHEN, F. et al. Fracture characteristics of PEEK at various stress triaxialities. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 64, p. 173–186, 2016.

CHIVERS, R. A.; MOORE, D. R. The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin. **Polymer**, v. 35, n. 1, p. 110–116, 1994.

CHOU, Y. C. et al. Efficacy of anterior cervical fusion: Comparison of titanium cages, polyetheretherketone (PEEK) cages and autogenous bone grafts. **Journal of Clinical Neuroscience**, v. 15, n. 11, p. 1240–1245, 2008.

CHU, J. N.; SCHULTZ, J. M. The influence of microstructure on the failure behaviour of PEEK. **Journal of Materials Science**, 1990.

CLOWARD, R. B. The treatment of ruptured lumbar intervertebral discs by vertebral body fusion. **J Neurosurg**, v. 10, p. 154–168, 1953.

COBAN, O. et al. Polyvinyl Alcohol-Modified Pithecellobium Clypearia Benth Herbal Residue Fiber Polypropylene Composites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 1, p. 915–924, 2016.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita : Obtenção , caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais**, v. 3, p. 29–38, 2009.

COWIN, S.; TELEGA, J. **Bone Mechanics Handbook, 2nd Edition**. - 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003.

DNABIO. Disponível em: <<http://dnabio.com.br>>. Acesso em 21/03/2019).

DANIELS, R. W. et al. Visualizing glutamatergic cell bodies and synapses in Drosophila larval and adult CNS. **Journal of Comparative Neurology**, v. 508, p. 131–152, 2008.

ESCHBACH, L. Nonresorbable polymers in bone surgery. **Injury**, v. 31, n. SUPPL. 4, p. 22–27, 2000.

FAREED, M. I. Effect of operating conditions on the tribological performance of polyether ether ketone (PEEK). **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 5, p. 1537–1543, 2018.

FERRARI, G. **Influência do Tempo de Moldagem na Morfologia e Propriedades Mecânicas do Poli-éter-éter-cetona (PEEK)**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

GODARA, A.; RAABE, D.; GREEN, S. The influence of sterilization processes on the micromechanical properties of carbon fiber-reinforced PEEK composites for bone implant applications. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 2, p. 209–220, 2007.

GRUPP, T. M. et al. Alternative bearing materials for intervertebral disc arthroplasty. **Biomaterials**, v. 31, n. 3, p. 523–531, 2010.

G SURGICAL. <<http://www.gsurgical.com/products/cervical-plate/gps-t-lok.html>> Acesso em 29/07/2019).

GUHARROY, M.; SZABÓ, B.; MARTOS, S.C.; KOSOL, S.; TOMPA, P. Intrinsic Structural Disorder in Cytoskeletal Proteins. **Cytoskeleton**, v. 70, p. 550–571, 2013.

GUTIÉRREZ-RUBERT, S. C.; MESEGUER-CALAS, M. D.; GANDÍA-BARBERÁ, A. Analysis of the Feeding System in the Injection Process of Peek in Fixed Partial Dentures. **Procedia Engineering**, v. 132, p. 1021–1028, 2015.

HARADA J. **Moldes para injeção de termoplásticos: Projetos e Princípios Básicos**. São Paulo: Ed. Arliber, 2004.

HEE, H. T.; KUNDNANI, V. Rationale for use of polyetheretherketone polymer interbody cage device in cervical spine surgery. **Spine Journal**, v. 10, n. 1, p. 66–69, 2010.

HOUTEN, J. K., ERRICO, T. J. History of Spinal Instrumentation: The Modern Era in E. C. Benzel. **Spine Surgery Techniques, Complication Avoidance and Management**. Elsevier 2nd ed. Philadelphia, 2005.

ICOTEC. <<http://www.icotec.ch/en/products/cervical-spine/cervical-plate/>> Acesso em 20/07/2018.

INJECTION MOLDING BLOG<<http://injectionmolding.blog.quickparts.com/2011/03/07/7-tips-for-choosing-great-gate-locations/>> Acesso em 27/03/2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-5**, Biological evaluation of medical devices, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11357-3**, Plastics—Differential scanning calorimetry (DSC), 2018.

INTERNATIONAL STANDARDS WORLDWIDE. **ASTM D638**, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2014.

INTERNATIONAL STANDARDS WORLDWIDE. **ASTM D3418**, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2015.

JIANG, Z. et al. Effect of annealing on the viscoelastic behavior of poly(ether-ether-ketone). **Polymer**, v. 160, p. 231–237, 2019.

JOHANSSON, P. et al. Biomechanical evaluation and surface characterization of a nano-modified surface on PEEK implants: A study in the rabbit tibia. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, p. 3903–3911, 2014.

JONES, D.; LEACH, D.; MOORE, D. Mechanical properties of poly (ether-ether-ketone) for engineering applications. **Polymer**, v. 26, p. 1385–1393, 1985.

JONKERGOUW, J. et al. Outcome in patient-specific PEEK cranioplasty: A two-center cohort study of 40 implants. **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery**, v. 44, n. 9, p. 1266–1272, 2016.

KASLIWAL, M. K.; O'TOOLE, J. E. Clinical experience using polyetheretherketone (PEEK) intervertebral structural cage for anterior cervical corpectomy and fusion. **Journal of Clinical Neuroscience**, v. 21, n. 2, p. 217–220, 2014.

KAWACHI, E. Y. et al. BIOCERÂMICAS: TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS DE UMA ÁREA INTERDISCIPLINAR. **Scielo Analytics**, v. 23, n. 4, p. 518–522, 2000.

KERSTEN, R. F. M. R. et al. Polyetheretherketone (PEEK) cages in cervical applications: A systematic review. **Spine Journal**, v. 15, n. 6, p. 1446–1460, 2015.

KIBUULE, L. K.; FISCHGRUND, J. S. Complications of Cervical Disc Arthroplasty. **Seminars in Spine Surgery**, v. 21, n. 3, p. 185–193, 2009.

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, n. 1, p. 53–57, 2009.

KORINTH, M. C.; MULL, M. Vertebral artery loop causing cervical radiculopathy. **Surgical Neurology**, v. 67, n. 2, p. 172–173, 2007.

KOUTOUZIS, T.; RICHARDSON, J.; LUNDGREN, T. Comparative Soft and Hard Tissue Responses to Titanium and Polymer Healing Abutments. **Journal of Oral Implantology**, v. 37, n. sp1, p. 174–182, 2011.

KUMAR, S.; ANDERSON, D. P.; ADAMS, W. W. Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). **Polymer**, v. 27, n. 3, p. 329–336, 1986.

KUO, C.-F. J.; SU, T.-L. Optimization of multiple quality characteristics for polyether ether ketone injection molding process. **Fibers and Polymers**, v. 7, n. 4, p. 404–413, 2006.

KURTZ, S. M.; EDIDIN, A. A. **Spine Technology Handbook**. PDL, Chadds Ford, PA, 2006.

KURTZ, S. M. et al. Retrieval analysis of PEEK rods for posterior fusion and motion preservation. **European Spine Journal**, v. 22, n. 12, p. 2752–2759, 2013.

KURTZ, S. M.; DEVINE, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**, v. 28, n. 32, p. 4845–4869, 2007.

LEE, S. J.; SACHS, E.; CIMA, M. Layer position accuracy in powder-based rapid prototyping. **Rapid Prototyping Journal**, v. 1, p. 24–37, 1995.

LEE, C. K.; GOEL, V. K. Artificial disc prosthesis: Design concepts and criteria. **Spine Journal**, v. 4, n. 6 SUPPL., 2004.

LEE, J. H. et al. Fusion rates of a morselized local bone graft in polyetheretherketone cages in posterior lumbar interbody fusion by quantitative analysis using consecutive three-dimensional computed tomography scans. **The Spine Journal**, v. 11, n. 7, p. 647–653, 2011.

LEE, J. H. et al. In vitro and in vivo evaluation of the bioactivity of hydroxyapatite-coated polyetheretherketone biocomposites created by cold spray technology. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 4, p. 6177–6187, 2013.

LEE, W. T. et al. Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 100 B, n. 4, p. 1044–1052, 2012.

LETHAUS, B. et al. Cranioplasty with Customized Titanium and PEEK Implants in a Mechanical Stress Model. **Journal of Neurotrauma**, v. 29, n. 6, p. 1077–1083, 2011.

LOWERY, G. L. Anterior Cervical Osteosynthesis: Orion Anterior Cervical System. (P. W. Hitchon, V. C. Traynelis, and S. R. Rengachary). **Techniques in Spinal Fusion and Stabilization**. Thieme Medical Publishers, New York, 1995.

MA, R. et al. Mechanical properties and in vivo study of modified-hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites. **Materials Science and Engineering C**, v. 73, p. 429–439, 2017.

MA, R.; GUO, D. Evaluating the bioactivity of a hydroxyapatite-incorporated polyetheretherketone biocomposite. **Journal of Orthopaedic Surgery and Research**, v. 14, n. 1, p. 1–13, 2019.

MAJID, K. et al. A comparative biomechanical study of a novel integrated plate spacer for stabilization of cervical spine: An in vitro human cadaveric model. **Clinical Biomechanics**, v. 27, n. 6, p. 532–536, 2012.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. Editora Artliber. São Paulo, 2005.

MARCOMINI, A. L.; REGO, B. T.; SUMAN BRETAS, R. E. Improvement of the short- and long-term mechanical properties of injection-molded poly(etheretherketone) and hydroxyapatite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 7, p. 1–14, 2016.

MARÍN-PAREJA, N. et al. Collagen-functionalised titanium surfaces for biological sealing of dental implants: Effect of immobilisation process on fibroblasts response. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 122, n. 1, p. 601–610, 2014.

MAROTTA, N. et al. Five-year outcome of stand-alone fusion using carbon cages in cervical disc arthrosis. **European Spine Journal**, v. 20, p. 8–12, 2011.

MATSUI, M. **Correlações Entre Estrutura Química, Super-estrutura Macromolecular e Morfológica das Blendas e Redes poliméricas à Base de Quitina e Poliuretano**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2007.

MAXWELL, A.S.; TURNBULL, A. Measurement of residual stress in engineering plastics using the hole-drilling technique. **Polymer Testing**, v. 22, p. 231–233, 2003.

MECHSCIENCE. <<http://www.mechscience.com/injection-moldinginjection-molding-machineinjection-molding-processinjection-molding-on-plastics/>> Acesso em 27/07/2018.

MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments**. Wiley, 5th ed. New York, NY, 2008.

MOORE, R. et al. A comparison of the inflammatory potential of particulates derived from two composite materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 34, n. 2, p. 137–147, 1997.

NELSON ASTUR. **Cirurgia da Coluna.** Disponível em: <<http://www.nelsonastur.com.br/portfolio/discectomia-cervical-anterior-e-artrodese-acdf-anterior-cervical-discectomy-and-fusion/>>. Acesso em 19/07/2019).

NAJEEB, S. et al. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 60, n. 1, p. 12–19, 2016.

NAKAHARA, I. et al. In vivo implant fixation of carbon fiber-reinforced PEEK hip prostheses in an ovine model. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 31, n. 3, p. 485–492, 2013.

OH, C. H. et al. Preliminary Experiences of the Combined Midline-Splitting French Door Laminoplasty with Polyether Ether Ketone (PEEK) Plate for Cervical Spondylosis and OPLL. **Korean Journal of Spine**, v. 12, n. 2, p. 48–54, 2015.

OSAKA, A. et al. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid. **Jornal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 2, p. 51–55, 1991.

PAGGI, R. A. **Fabricação de Dispositivos de Policaprolactona/Fármacos por Extrusão Aplicáveis na Regeneração de Nervos Periféricos.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

PISANO, A. J. et al. Anterior cervical discectomy and fusion techniques: Bone graft, biologics, interbody spacers, and plating options. **Seminars in Spine Surgery**, v. 28, n. 2, p. 84–89, 2016.

PONTES, A.J., OLIVEIRA, M.J., POUZADA, A.S. Studies on the influence of the holding pressure on the orientation and shrinkage of injection molded parts. **Proceedings of 60th annual meeting of the Society of Plastics Engineers.** San Francisco, 2002.

POTSCH, G. MICHAELI, W. **Injection Molding: An Introduction.** Hanser. 1995.

RAE, P. J.; BROWN, E. N.; ORLER, E. B. The mechanical properties of poly(ether-etherketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response. **Polymer**, v. 48, n. 2, p. 598–615, 2007.

RAO, P. J. et al. Spine Interbody Implants: Material Selection and Modification, Functionalization and Bioactivation of Surfaces to Improve Osseointegration. **Orthopaedic Surgery**, v. 6, n. 2, p. 81–89, 2014.

RATNER, B. D. et al. **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine.** 1. ed. San Diego, CA, 1996.

REGIS, M. et al. Characterization of thermally annealed PEEK and CFR-PEEK composites: Structure-properties relationships. **Polymer Degradation and Stability**, v. 136, p. 121–130, 2017.

REGO, B. T. et al. Mechanical properties and stem cell adhesion of injection-molded poly (ether ether ketone) and hydroxyapatite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41748, p. 1–13, 2014.

RHEE, J. M. et al. Indications and techniques for anterior cervical plating. **Neurology India**, v. 53, n. 4, p. 433–439, 2005.

RICHTER, E. et al. Trace formation during locomotion of L929 mouse fibroblasts continuously recorded by interference reflection microscopy (IRM). **Cell Motility and the Cytoskeleton**, v. 47, p. 38–47, 2000.

RISS, T. L. et al. **Cell Viability Assays**. 2013

RICHTER, E.; HITZLER, H.; ZIMMERMANN, H.; HAGEDORN, R.; FUHR, G. Trace formation during locomotion of L929 mouse fibroblasts continuously recorded by interference reflection microscopy (IRM). **Cell Motil Cytoskeleton**, v.47, p. 38–47, 2000.

RIVARD, C. H.; RHALMI, S.; COILLARD, C. In vivo biocompatibility testing of peek polymer for a spinal implant system: A study in rabbits. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 62, n. 4, p. 488–498, 2002.

ROTINI, R. et al. Proximal humeral fracture fixation: multicenter study with carbon fiber peek plate. **Musculoskeletal Surgery**, v. 99, p. 1–8, 2015.

SAROT, R. **Análise da Distribuição de Tensões em Implantes Dentários de PEEK Pelo Método de Elementos Finitos 3D**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

SASUGA, T.; HAGIWARA, M. Radiation deterioration of several aromatic polymers under oxidative conditions. **Polymer**, v. 28, n. 11, p. 1915–1921, 1987.

SHANE, J N. et al. Bioabsorbable Anchors in Glenohumeral Shoulder Surgery. **Arthroscopy - Journal of Arthroscopic and Related Surgery**, v. 25, p. 788–793, 2009.

SCHOLZ, M. et al. A New Stand-Alone Cervical Anterior Interbody Fusion Device. **Spine**, v. 34, n. 2, p. 156–160, jan. 2009.

SCHWITALLA, A. D. et al. The applicability of PEEK-based abutment screws. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 63, p. 244–251, 2016.

SHANG, Z. Z. et al. Differentially expressed genes and signalling pathways are involved in mouse osteoblast-like MC3T3-E1 cells exposed to 17- β estradiol. **International Journal of Oral Science**, v. 6, p. 142–149, 2014.

SHI, S. et al. Comparison of a Stand-Alone Anchored Spacer Versus Plate-Cage Construct in the Treatment of Two Noncontiguous Levels of Cervical Spondylosis: A Preliminary Investigation. **World Neurosurgery**, v. 89, p. 285–292, 2016.

SLONE, R. M., MCENERY, K. W., BRIDWELL, K. H., & MONTGOMERY, W. J. Fixation techniques and instrumentation used in the cervical spine. **Radiologic Clinics of North America**, v. 33, n. 2, p. 213-232, 1995.

SONG, K. J. et al. Usefulness of polyetheretherketone (PEEK) cage with plate augmentation for anterior arthrodesis in traumatic cervical spine injury. **Spine Journal**, v. 10, n. 1, p. 50–57, 2010.

SRIDHAR, I.; ADIE, P. P.; GHISTA, D. N. Optimal design of customised hip prosthesis using fiber reinforced polymer composites. **Materials and Design**, v. 31, n. 6, p. 2767–2775, 2010.

STEINBERG, E. L. et al. Carbon fiber reinforced PEEK Optima—A composite material biomechanical properties and wear/debris characteristics of CF-PEEK composites for orthopedic trauma implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 17, p. 221–228, jan. 2013.

STOBER, E. J.; SEFERIS, J. C.; KEENAN, J. D. Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments. **Polymer**, v. 25, n. 12, p. 1845–1852, 1984.

TARALLO, L. et al. A new volar plate made of carbon-fiber-reinforced polyetheretherketon for distal radius fracture: analysis of 40 cases. **Journal of Orthopaedics and Traumatology**, v. 15, n. 4, p. 277–283, 2014.

TKO MEDICAL. <<http://www.goldenrulemedical.com/product/invizia-anterior-cervical-plate-system/>> Acesso em 20/07/2018

TOTH, J. M. et al. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 3, p. 324–334, 2006.

TSOU, H.-K. et al. Improved osteoblast compatibility of medical-grade polyetheretherketone using arc ionplated rutile/anatase titanium dioxide films for spinal implants. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 100A, n. 10, p. 2787–2792, out. 2012.

VIANA, J. C. Development of the skin layer in injection moulding: Phenomenological model. **Polymer**, v. 45, n. 3, p. 993–1005, 2004.

WALSH, W. R. et al. Does PEEK / HA Enhance Bone Formation Compared With PEEK in a Sheep Cervical Fusion Model ? **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 474, n. 11, p. 2364–2372, 2016.

WANG, L. et al. Mechanical properties and microstructure of polyetheretherketone-hydroxyapatite nanocomposite materials. **Materials Letters**, v. 64, n. 20, p. 2201–2204, 2010.

WANG, L. et al. Characterization of polyetheretherketone-hydroxyapatite nanocomposite materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 10–11, p. 3689–3696, 2011.

WANG, L. et al. Cytocompatibility of nano-hydroxyapatite/polyetheretherketone composite materials with Sprague Dawley rat osteoblasts. **Materials Technology**, v. 31, p. 28–32, 2016.

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.

WILLIAMS, D. F. Definitions in biomaterials. **Biological Conservation**, v. 119, p. 2004–2004, 2004.

ZALAZNIK, M.; KALIN, M.; NOVAK, S. Influence of the processing temperature on the tribological and mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) polymer. **Tribology International**, v. 94, p. 92–97, 2016.

ZHAO, M. et al. Response of Human Osteoblast to n-HA/PEEK - Quantitative Proteomic Study of Bio-effects of Nano-Hydroxyapatite Composite. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–13, 2016.

ZIMMER BIOMET. Disponível em: < <http://zimmerbiomet.com.br> >. Acesso em 19/07/2019).