

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Mayelli Dantas de Sá**

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITO PEEK/CaCO<sub>3</sub> COMO BIOMATERIAL**

Campina Grande – PB

2017

**Mayelli Dantas de Sá**

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITO PEEK/CaCO<sub>3</sub> COMO BIOMATERIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S111o Sá, Mayelli Dantas de.  
Obtenção de compósitos PEEK/CaCO<sub>3</sub> como biomaterial / Mayelli Dantas de Sá. – Campina Grande, 2017.  
70 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook".

Referências.

1. Polímeros. 2. Polímero Poli (éter-éter-cetona) - PEEK. 3. Biomateriais. 4. Carbonato de Cálcio - Compósitos. I. Fook, Marcus Vinícius Lia. II. Título.

CDU 678.7 (043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

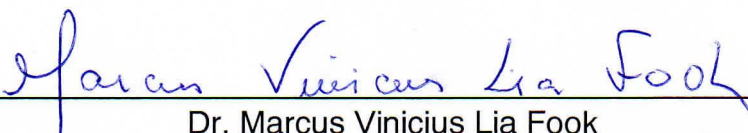
- Engenharia de Materiais pela UFCG (2013).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2017).

MAYELLI DANTAS DE SÁ

OBTENÇÃO DE COMPÓSITO PEEK/CACO<sub>3</sub> COMO BIOMATERIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

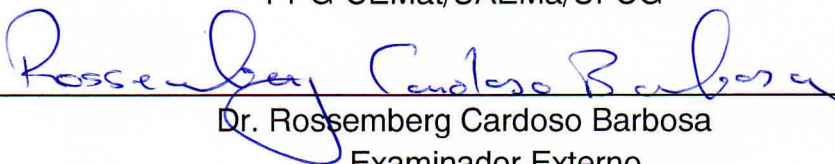
Aprovado em: 21/02/2017



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Orientador

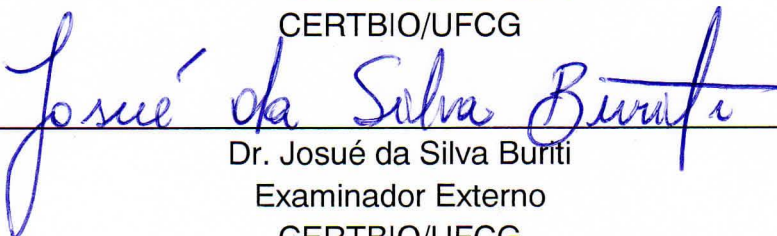
PPG-CEMat/JAEMa/UFCG



Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa

Examinador Externo

CERTBIO/UFCG



Dr. Josué da Silva Buriti

Examinador Externo

CERTBIO/UFCG

*Mas Tu, ó Senhor, me proteges como um escudo. Tu me dás a vitória e renova a minha coragem. Salmos 3:3*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus que sempre esteve presente em minha vida, guiando-me, livrando-me de todo mal e dando-me forças par vencer todos os obstáculos que encontrei ao longo da caminhada.

Aos meus pais, Irani Dantas e Maurício Dantas, em especial a minha mãe, que nunca mediu esforços para que eu pudesse alcançar os meus sonhos e objetivos. Por toda luta para que cada filho pudesse estudar e se formar. Além de todo amor, carinho e apoio nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Maureni, Marcílio, Cirilo, Mauriceia, Marcelio, Mendelssohn e Davi. Por todo apoio, conselhos e paciência, por entender os momentos de ausência e sempre acreditarem em mim.

Ao meu esposo, Antonio Dias, que sempre esteve presente nas minhas conquistas. Por me incentivar, me apoiar, aconselhar e me compreender. E por sempre estar ao meu lado, me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Obrigada por todo carinho e pela ajuda durante o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Professor Dr. Marcus Vinicius, pela confiança, paciência e dedicação. Por todos os conselhos e por querer que eu sempre seja alguém melhor. E que nem toda pesquisa poderá dar certo, mas que será um resultado para enriquecer nosso trabalho que servirá para outros pesquisadores.

Meu sincero agradecimento, ao Professor Dr. Miguel Angél, que apesar do pouco tempo me ajudou significativamente no meu trabalho. Sempre muito paciente para que eu obtivesse êxito na minha pesquisa.

Ao professor Rômulo Navarro, pelas correções e ajuda científica.

À equipe do PEEK, Valéria, Flávia, Cleilton, Cristiane e Cláudio. Em especial a Valéria, Flávia e Cleilton, que estiveram presentes todo o início da pesquisa. Foram meses e meses, pesquisando e trocando informações de como seria a melhor forma de desenvolver nosso trabalho.

Aos amigos do CERTBIO que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente com meu trabalho, Rodolfo, Klaidson, Keytline, Hugo, Otto, Samuel, Glória, Izabel, Josué, Rosseberg, Wladimir, Alecsandra, Tiago Fidélis, Rita de Cássia, Dayanna, Evelle, Lívia, William, Socorro, Daniel e Silvia.

Às minhas amigas que admiro e sempre estiveram presentes, me apoiando e compartilhando momentos, Jucélia, Michele, Thais, Suelem e Milena. Muito obrigada pela amizade.

A todo mundo do NGI, em especial a Tânia, Toninho, Suyana e Pedro.

Todos funcionários do CERTBIO, em especial a Sr. Sérgio, Paulinha e Antônio.

Aos funcionários da coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, a Márcia e André, sempre muitos dispostos a nos ajudar.



## RESUMO

O poli (éter-éter-cetona) (PEEK) apresenta propriedades tais como tenacidade, resistência à fadiga, biocompatibilidade e módulo de elasticidade semelhante ao osso, que torna crescente a utilização deste polímero como biomaterial. Contudo, por se tratar de um material bioinerte, apresenta mínima ou nenhuma interação com o tecido ósseo, dificultando a sua aplicação na área biomédica. Uma forma de contornar este problema é incorporar partículas bioativas ao PEEK, como o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Portanto, o objetivo do trabalho foi obter compósitos PEEK/ $\text{CaCO}_3$  em diferentes concentrações com dois tipos de  $\text{CaCO}_3$ , utilizando a técnica de compressão a frio com carga de 1 tonelada, seguida de tratamento térmico a  $390\text{ }^\circ\text{C}$  por 45 minutos. Para isto, foram produzidos compósitos com carbonato de cálcio Vetec com concentrações de 20%PEEK/80% $\text{CaCO}_3$  e 25%PEEK/75% $\text{CaCO}_3$ , codificadas de amostras A e B, e os compósitos com carbonato de cálcio CERTBIO com 20%PEEK/80% $\text{CaCO}_3$  e 25%PEEK/75% $\text{CaCO}_3$ , codificadas de amostras C e D. Esses foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Citotoxicidade e Adesão Celular. Pela análise no MEV, foi possível observar que as morfologias dos compósitos se apresentaram de forma homogênea. Com os resultados obtidos no FTIR, DRX e DSC, os compósitos evidenciaram a presença do PEEK e  $\text{CaCO}_3$ , sem o surgimento de novas bandas, picos ou transições de fases. Esses resultados demonstram que não ocorreu interações químicas entre os materiais utilizados. Um indicativo de biocompatibilidade dos compósitos foi confirmada com o ensaio de Citotoxicidade, o qual revelou a não toxicidade dos mesmos. As amostras B e D apresentaram uma maior adesão celular para crescimento do tecido ósseo. Com base nos resultados, os compósitos obtidos podem ser um indicativo para utilização como biomaterial.

**Palavras-chave:** Biomaterial. PEEK. Carbonato de Cálcio. Compósitos.

## ABSTRACT

The poly(ether ether ketone) (PEEK) presents properties such as tenacity, fatigue resistance, biocompatibility and elastic modulus similar to that of the bone, which makes this polymer increasingly used as a biomaterial. However, because it is a bioinert material, it presents minimal or no interaction with the bone tissue, hampering its application in the biomedic field. One way to overcome this problem is to incorporate bioactive particles to the PEEK, such as calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). Therefore, the objective of this work was to obtain PEEK/ $\text{CaCO}_3$  composites in different concentrations with two different types of  $\text{CaCO}_3$ , using the cold compression technique, followed by thermal treatment at 390 °C for 45 minutes. For this purpose, the composites 20%PEEK/75% $\text{CaCO}_3$  and 25%PEEK/75% $\text{CaCO}_3$ , codified as samples A and B, were produced with Vetec carbonate, and the composites 20%PEEK/80% $\text{CaCO}_3$  and 25%PEEK/75% $\text{CaCO}_3$ , codified as samples C and D, with CERTBIO carbonate. These were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), Thermal gravimetric analysis (TGA), Differential scanning calorimeter (DSC), cytotoxicity and cell adhesion. By the SEM analysis, it was possible to observe that the morphologies of the composites presented themselves in an homogeneous way. With the results obtained in the FTIR, XRD and DSC, the composites evidenced the presence of PEEK and  $\text{CaCO}_3$  without the appearance of new bands, peaks or phase transitions. These results show that no chemical reaction has occurred between the used materials. An indication of composite biocompatibility was confirmed with the cytotoxicity test, which revealed them to be non-toxic. The B and D samples presented higher cell adhesion for the growth of bone tissue. Based on the results, the obtained composites may be an indication to their use as a biomaterial.

**Keywords:** Biomaterial. PEEK. Calcium Carbonate. Composite.

## PUBLICAÇÕES

DE SÁ, M. D.; DOS SANTOS, F. S. F.; FERREIRA, V. P.; FOOK, M. V. L. Análise química, térmica e morfológica de compostos de PEEK/CaCO<sub>3</sub>. **REMAP**. ISSN 1809-8797, 2017.

PIMENTEL, C. A.; REZENDE, R. A.; OLIVEIRA, M. F.; NETO, P. I.; DOS SANTOS, F. S. F.; DE SÁ, M. D.; FERREIRA, V. P.; DA SILVA, J. V. L.; FOOK, M. V. L. **3D structuring of PEEK by means of Additive Manufacturing SLS process**. In: XV Brazilian MRS Meeting (XV SBPMat). Campinas – SP 2016.

DOS SANTOS, F. S. F.; FERREIRA, V. P.; DE SÁ, M. D.; FOOK, M. V. L.; Modificação da superfície do poli (éter-éter-cetona). **Revista Materia**. ISSN 1517-7076.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Desenvolvimento para obtenção de um biomaterial. ....	20
Figura 2- Fluxograma das áreas de aplicações do PEEK. ....	21
Figura 3- Célula unitária ortorrômbica PEEK. ....	22
Figura 4 - Estrutura molecular do PEEK .....	23
Figura 5- Estrutura molecular do carbonato de cálcio. ....	26
Figura 6 - Fluxograma das metodologias utilizadas. ....	30
Figura 7 - Fluxograma da pesquisa. ....	33
Figura 8 - Molde utilizado para conformar os corpos de provas. ....	35
Figura 9 - Esquema representativo da obtenção dos compósitos PEEK/CaCO <sub>3</sub> . ....	35
Figura 10- Peças de PEEK produzidas utilizando molde com resistência acoplada. ....	41
Figura 11- Corpos de prova obtidos pelo molde sem resistência. ....	42
Figura 12 - Distribuição das partículas de PEEK 1000x, CaCO <sub>3</sub> – Vetec 1000x e CaCO <sub>3</sub> – CERTBIO 1000x. ....	43
Figura 13 - Distribuição das partículas de CaCO <sub>3</sub> na matriz de PEEK após o tratamento térmico: Composto (A) com aumento de 1000x e 2000x e composto (B) com aumento de 1000x e 2000x. As setas tracejadas indicam os vazios e os círculos indicam os aglomerados. ....	44
Figura 14 - Micrografias das superfícies após a extração do CaCO <sub>3</sub> para os compósitos A, B, C e D com aumento de 1000X para todas as amostras. ....	46
Figura 15 - Curva de extração do CaCO <sub>3</sub> dos compósitos A, B, C e D. ....	48
Figura 16 - FTIR do PEEK, CaCO <sub>3</sub> - Vetec, CaCO <sub>3</sub> - CERTBIO , compósito A, compósito B, compósito C e compósito D. ....	49
Figura 17 - Difratoograma do PEEK, CaCO <sub>3</sub> - Vetec, CaCO <sub>3</sub> - CERTBIO, Compósito A, Compósito B, Compósito C e Compósito D. ....	53
Figura 18 - Curva TG do CaCO <sub>3</sub> – Vetec, sob razão de aquecimento de 3 °C.min <sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio líquido. ....	55
Figura 19 - Curva TG do CaCO <sub>3</sub> – CERTBIO sob razão de aquecimento de 3 °C.min <sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio líquido. ....	56
Figura 20-Variação de cor do carbonato de cálcio. ....	57

Figura 21 - Termograma do PEEK, CaCO <sub>3</sub> - Vetec, CaCO <sub>3</sub> - CERTBIO, Compósito A, Compósito B, Compósito C e Compósito D. ....	59
Figura 22 -Gráfico de avaliação citologica com células L929, dos compósitos A, B, C e D.....	61
Figura 23 - Micrografias por MEV dos compósitos A, B, C e D. (A) 800x e 135x (B) 700x e 200x (C)3000x e 135x (D) 1000x e 114x. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do polímero PEEK. ....	24
Tabela 2 - Parâmetros das amostras do molde com resistência.....	31
Tabela 3 - Parâmetros das amostras do molde sem resistência.....	32
Tabela 4 - Parâmetros selecionados.....	32
Tabela 5 - Codificações dos compósitos.....	34
Tabela 6 - Bandas de absorção no FTIR do PEEK.....	50
Tabela 7 - Bandas de absorção no FTIR do carbonato de cálcio do CERTBIO.....	51
Tabela 8 - Bandas de absorção no FTIR do carbonato de cálcio da Vetec. ....	51
Tabela 9 - Perda de massa (g) do CaCO <sub>3</sub> em forno mufla.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- $\mu\text{m}$  - Micrômetro
- CERTBIO - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
- $\text{CaCO}_3$  - Carbonato de Cálcio
- FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- DRX - Difração de Raios X
- TGA - Análise Termogravimétrica
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
- MTT - Brometo de 3-(4,5-dimetiliazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio
- UFCG - Universidade Federal de Campina Grande
- PEEK - Poli (éter-éter-cetona)
- PBS - *Phosphate buffer saline*
- HA - Hidroxiapatita
- RPMI - *Roswell Park Memorial Institute*

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Biomateriais .....	19
2.2	Poli (éter-éter-cetona) (PEEK) .....	21
2.3	Biomaterias Cerâmicos .....	24
2.4	Carbonato de Cálcio.....	25
2.5	Compósito .....	27
2.6	Moldagem por Compressão .....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1	Materiais.....	29
3.2	Metodologia.....	29
3.2.1	Metodologia Exploratória .....	30
3.2.2	Método de preparação e obtenção dos compósitos .....	33
3.3	Método de caracterização das amostras.....	36
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.3.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	36
3.3.3	Difração de Raios X (DRX).....	36
3.3.4	Termogravimetria (TG) .....	37
3.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	37
3.3.6	Avaliação de Citotoxicidade.....	37
3.3.7	Adesão Celular .....	38
3.4	Método de caracterização extra das amostras.....	39
3.4.1	Calcinação do CaCO <sub>3</sub> .....	39
3.4.2	Extração do CaCO <sub>3</sub> com HCl.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41



4.1	Resultados Obtidos na Metodologia Exploratória .....	41
4.2	Microscopia Eletônica de Varredura (MEV) .....	42
4.3	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.4	Difração de raios X (DRX).....	52
4.5	Análise Termogravimétrica (TG) .....	54
4.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	58
4.7	Citotoxicidade.....	60
4.8	Adesão Celular.....	61
5	CONCLUSÃO .....	64
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços ocorridos no século XX, da tecnologia juntamente com as áreas da medicina, química, biologia, física, ciências e engenharia de materiais têm contribuído significativamente para um aumento na expectativa de vida (Li *et al.*, 2007; Ratner *et al.*, 2013). Com esses avanços surge a possibilidade de atender a demanda das diversas faixas etárias que necessitam de um substituto ósseo, como forma de resolver problemas relacionados a traumatismo craniano, acidentes ou quedas. Muitos pacientes chegam a óbito por falta de um implante ósseo ideal (Zavaglia e Silva, 2016).

Mediante a essa necessidade, surge a possibilidade de desenvolver novos materiais como alternativa promissora para substituir ou restaurar a função de ossos traumatizados, danificados ou que sofreram perda de massa óssea, além de problemas relacionados a maldeforção do crânio (Li *et al.*, 2007).

Dentre os diversos materiais utilizados como biomateriais, o poli (éter- éter-cetona) (PEEK) vem se destacando para aplicação na área ortopédica pelas suas diversas características como alta estabilidade térmica, módulo de elasticidade semelhante ao osso, possui efeito radiolúcido e é biocompatível (Monich, Oliveira e Souza, 2016).

Por ser um polímero termoplástico, pode ser processado através de várias técnicas, incluindo moldagem por injeção (Rubert, Calas e Barberá, 2015), extrusão (Zhang *et al.*, 2007), moldagem por compressão e manufatura aditiva (Berretta, Evans e Ghita, 2015).

O PEEK possui outras características importantes, de modo que, pode ser facilmente modificado por meio de incorporação de outros materiais para formação de compósitos, tais como PEEK e nanohidroxiapatita (PEEK/nHA), pela técnica de extrusão para um estudo preliminar da influência da adição de nHA nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do PEEK (Queiroz, 2006), PEEK com fluorhidroxiapatita (PEEK/FHA) ou PEEK com carbonato de cálcio (PEEK/CaCO<sub>3</sub>) para melhorar a bioatividade utilizando a técnica de moldagem por compressão (Wang *et al.*, 2014).

Particularmente o CaCO<sub>3</sub> é uma biocerâmica que apresenta características de bioatividade, além de rápida biodegradação, quando em contato com fluidos corpóreos. Uma das vantagens de se utilizar o carbonato de cálcio é o seu baixo custo,

fácil aplicação e disponibilidade da matéria prima, além de ser um dos mais utilizados como carga mineral (Kurtz e Devine, 2007).

Com as propriedades do  $\text{CaCO}_3$  e o caráter bioinerte do PEEK, é possível transformar essa característica tornando-o bioativo para que ocorra maior interação entre o tecido ósseo e o implante (Najeeb *et al.*, 2015). E essa bioatividade é conseguida adicionando-se partículas de biocerâmica como o  $\text{CaCO}_3$ , para que ocorra a degradação de uma das fases (Rego, 2012).

Diante de tais considerações, este trabalho teve como objetivo obter compósitos PEEK/ $\text{CaCO}_3$  em diferentes concentrações, utilizando a técnica de moldagem por compressão a frio seguida de um tratamento térmico, visto que na literatura existem poucos trabalhos evidenciando as vantagens de usar PEEK/ $\text{CaCO}_3$  como biomaterial.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biomateriais

Em 1976, na primeira Conferência da Sociedade Européia, foi definido o biomaterial como sendo um material usado em dispositivo médico para interagir com sistemas biológicos. No entanto, a atual definição para o termo biomaterial diz que ele é um material que, em contato com sistema biológico é utilizado para avaliar, tratar, aumentar e substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Essa sutil mudança na definição é devido ao crescimento do campo de biomateriais e continua sendo definido de diferentes formas por diferentes autores ao longo dos últimos anos (Brien, 2011; Pires, 2015).

Assim como o termo biomaterial vêm sendo definido nas últimas décadas, a sua utilização para tratamentos da saúde é bastante antiga. A utilização de implantes artificiais começou desde o século XVII, quando os romanos usavam pernas de madeira para substituir membros lesados ou restaurar sua funcionalidade. (Yarlagadda, Chandrasekharan e Shyan, 2005).

Outros materiais eram utilizados para tratamentos como por exemplo o ouro. Os romanos, chineses e astecas utilizavam ouro para tratamentos dentários, há mais de 2000 anos. Assim como, lentes de vidro e dentes de madeira foram utilizados por muito tempo (Ratner *et al.*, 2004). Durante séculos, quando um tecido ou órgão sofria uma doença ou trauma, a medicina dispunha de poucas alternativas e frequentemente se deparavam com a necessidade de amputar membros ou extirpar tecido ou órgão enfermo. Cenas como essa era comum durante a Segunda Guerra Mundial (Ratner *et al.*, 2004).

Durante a Segunda Guerra, no século XX, o desenvolvimento dos biomateriais surgiu como alternativa para oferecer tratamentos paliativos relacionadas a acidentes ocorridos na guerra (Ratner *et al.*, 2004).

Com o passar do tempo, surgiram avanços tecnológicos significativos e utilizavam-se vários tipos de materiais para implantes, como os materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, aplicados principalmente no campo da ortopedia (Yarlagadda, Chandrasekharan, Shyan, 2005).

De forma geral, para que um material seja considerado biomaterial é preciso que ele possua as seguintes características quanto ao meio fisiológico (Ratner *et al.*, 2013):

- **Biotoleráveis:** São materiais suportados pelo organismo, e que não ocorre interação entre o implante e os tecidos adjacentes. É formada uma camada envoltória de tecido fibroso. Quanto maior a espessura da camada formada, menor a interação dos tecidos com o material. Os materiais biotoleráveis são a maioria dos polímeros sintéticos e dos metais.
- **Bioinertes:** São materiais também suportados pelo organismo, mas que a formação do tecido fibroso é mínima, ou seja, a interação entre o material e o tecido fibroso é praticamente inexistente. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio, carbono e PEEK .
- **Bioativos:** São materiais que estabelecem ligações com o tecido ósseo (osteointegração) e o material utilizado para implantes. Os principais materiais desta classe são os vidros e cerâmicas bioativos, a hidroxiapatita, carbonato de cálcio e os compostos de fosfato de cálcio.
- **Reabsorvíveis:** São materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados e absorvidos pelo organismo. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli (ácido lático), Hidroxiapatita (HA) e o Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Pelas suas diversas características, as aplicações dos biomateriais são bastante amplas, indo desde próteses cardiovasculares e ortopédicas, até adesivos com liberação controlada de fármaco (Ratner *et al.*, 2013). Para que um biomaterial seja aplicado *in vivo*, ele passa por uma série de etapas, desde pesquisas iniciais que envolve diversas áreas de estudo até a validação do produto. A Figura 1, ilustra o desenvolvimento para obtenção de um biomaterial.

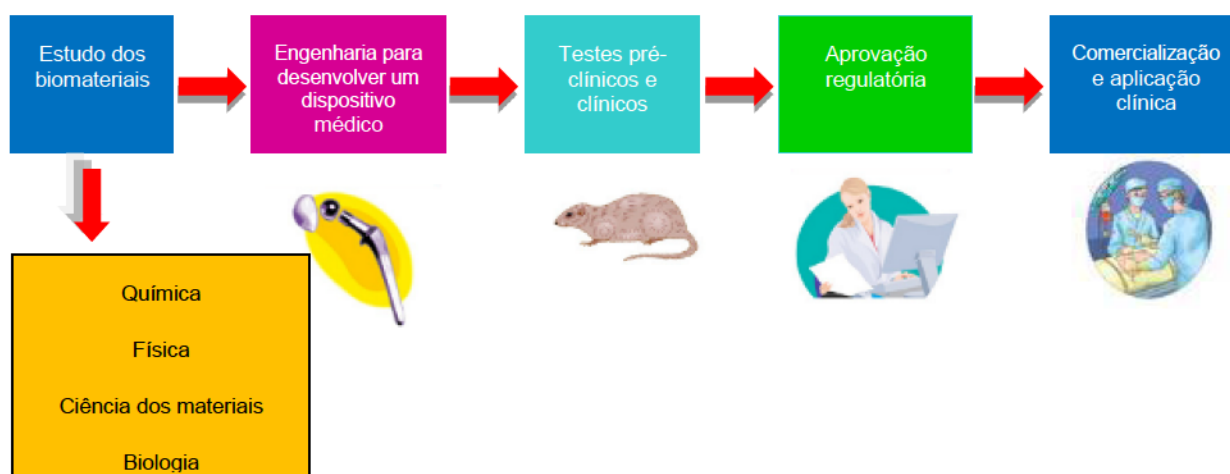


Figura 1- Desenvolvimento para obtenção de um biomaterial. Adaptado de (Ratner *et al.*, 2013).

## 2.2 Poli (éter-éter-cetona) (PEEK)

O poli (éter-éter-cetona), chamado de PEEK, pertence à classe das poli (aril-éter-cetonas) (PAEKs) (Kurtz, 2012). Outros polímeros fazem parte da mesma classe, como, o poli (éter-éter-cetona-cetona) (PEEKK), poli (éter-cetona-éter-cetona-cetona) e o poli (éter-éter-éter-cetona) (Kurtz e Devine, 2007).

A descoberta do PEEK iniciou na década de 70 e se tornou marcante pelas suas características. Inicialmente era apenas utilizado na indústria aeroespacial e em seguida surgiu como alternativa para aplicação como biomaterial (Kurtz e Devine, 2007). A Figura 2 apresenta o fluxograma das áreas de aplicação do PEEK.

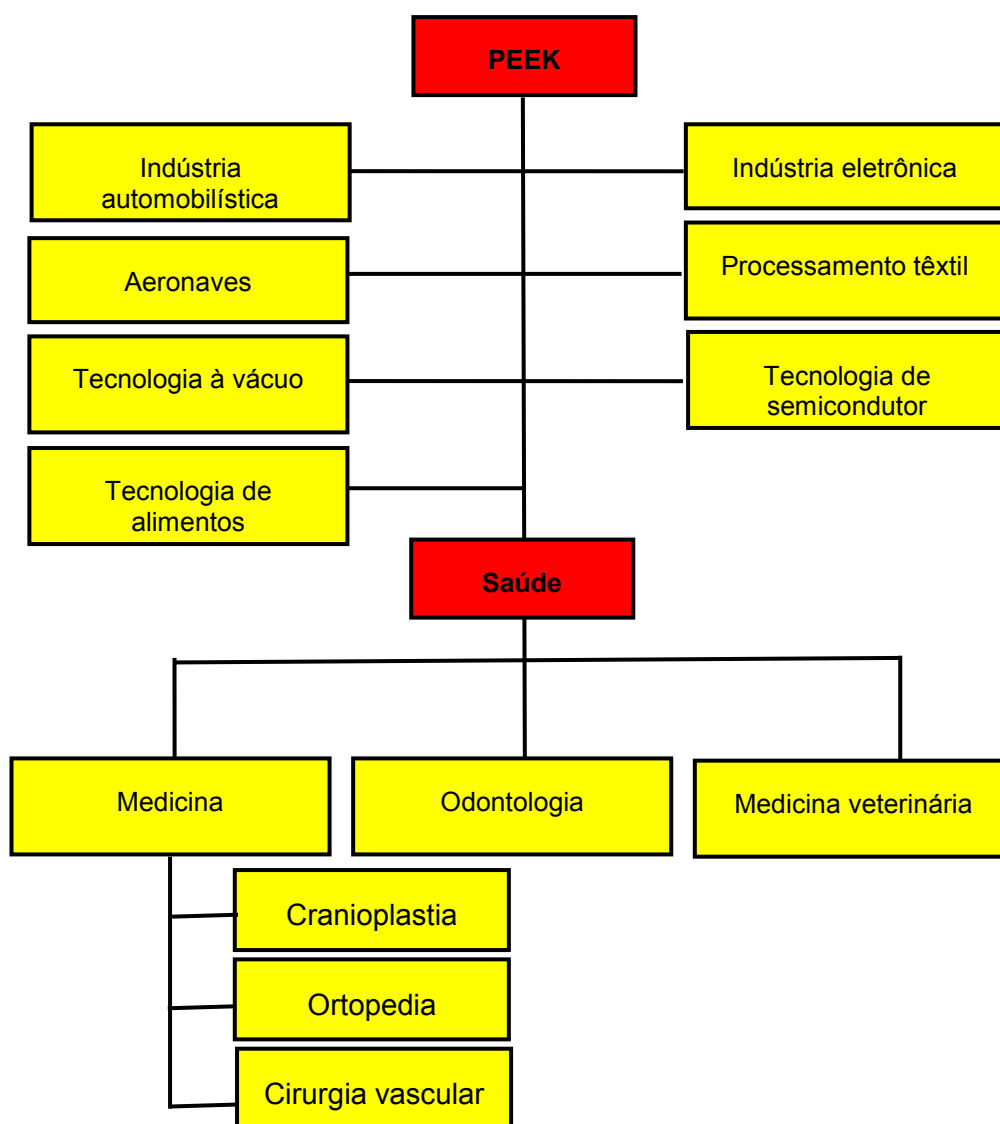


Figura 2- Fluxograma das áreas de aplicações do PEEK. Adaptado de (Vechta, 2015).

Quanto à estrutura do PEEK, é um homopolímero linear e sua estrutura da cadeia polimérica é formada a partir de um processo de polimerização envolvendo dois monômeros: o 4,4–difluor-acetofenona e a hidroquinona. Apresenta cadeia linear de 100 unidades monoméricas, com peso molecular médio de 80.000 – 120.000 g/mol, além de ser semicristalino (Gatti, *et al.*, 2006; Kurtz e Devine, 2007; Kurtz, 2012).

Quimicamente o PEEK possui característica bioinerte e é resistente a polimerização, uma vez que, não se dissolve na maioria dos solvente orgânicos e inorgânicos, e a temperatura ambiente se dissolve apenas em ácido sulfúrico (98%) (Ha *et al.*, 1997).

O PEEK apresenta estrutura cristalina ortorrômbica que se desenvolve a partir das cadeias que se alinham em uma forma de repetição simétrica descrito pela célula unitária do cristal, de acordo com a Figura 3 (Kurtz, 2012).

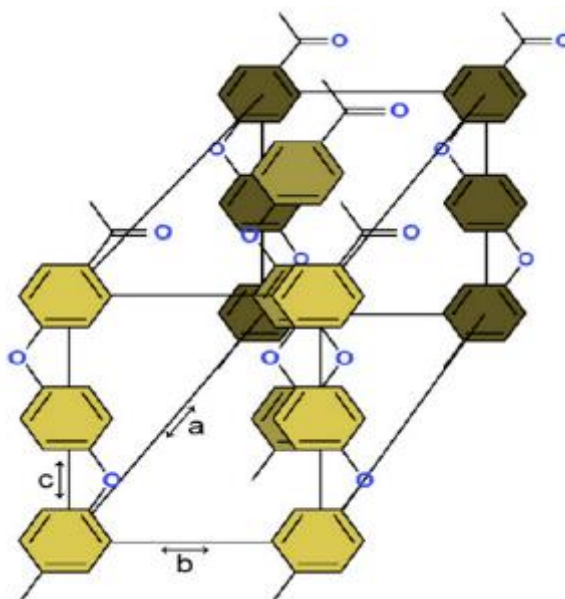


Figura 3- Célula unitária ortorrômbica PEEK. (Kurtz, 2012).

O monômero do polímero PEEK é composto por anel aromático (benzeno) que está presente ao longo da cadeia e que se alternam entre uma ligação éter (-O-) e grupo cetona (C = O), conforme ilustra a estrutura química na Figura 4.

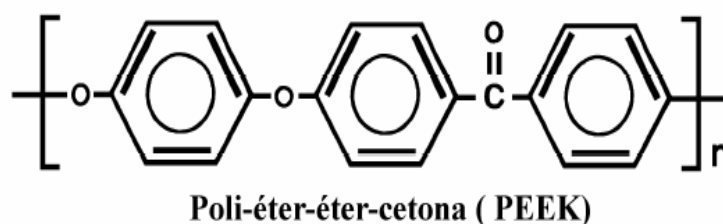


Figura 4 - Estrutura molecular do PEEK (Mazur *et al.*, 2008).

Devido às ligações do tipo cetona serem mais fortes quando comparadas às ligações éter, o número de ligações cetona implicará na rigidez do material, restringindo a rotação da cadeia polimérica. Resultando na elevada viscosidade, conseqüentemente ocorre um aumento nas temperaturas de transição vítrea de segunda ordem ( $T_g$ ) e na temperatura de transição de primeira ordem ( $T_m$ ) (Mazur *et al.*, 2008).

Possui temperatura de fusão de aproximadamente  $343^\circ\text{C}$  e temperatura de transição vítrea de  $145^\circ\text{C}$ . Possui alta rigidez e tenacidade, bem como excelente resistência química e resistência ao desgaste, juntamente com boa biocompatibilidade. Além disso, o PEEK não é citotóxico e pode ser esterilizado repetidamente pelo método de vapor convencional e processos de óxidos de etileno, sem que ocorra degradação e sem afetar nas propriedades mecânicas. Com isso, torna-se um material para implantes que pode ser utilizado no mercado ortopédico, cardiovascular e dentário (Fan *et al.*, 2004).

O comportamento mecânico do PEEK é influenciado pela deformação, temperatura, peso molecular, tamanho e pela orientação das regiões cristalinas. Apesar da sua cadeia ser relativamente rígida, o PEEK é capaz de suportar grande deformação plástica em tração e compressão uniaxial (Kurtz e Devine, 2007).

As principais propriedades do PEEK estão listadas na Tabela 1.



Tabela 1 - Principais propriedades do polímero PEEK.

	<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
<b>Físicas</b>	Massa específica	1,31 g/cm <sup>3</sup>
	Absorção de água	0,13 %
	Dureza shore	85,0 D
<b>Mecânicas</b>	Resistência à tração	90 Mpa
	Módulo de elasticidade	3,6 GPa
	Elongação (rompimento)	39,2 %
<b>Térmicas</b>	Temperatura de transição vítrea	143 °C
	Temperatura de fusão	340 °C
	Temperatura de cristalização	220 °C

**Fonte:** Mazur *et al.* (2008)

Com tantas propriedades atrativas, o PEEK pode ser facilmente processado com uso de métodos de processamento para polímeros convencionais, tais como, moldagem por compressão e injeção, proporcionando uma produção rápida e econômica de materiais de implantes (Iveković *et al.*, 2015). Pelos mesmos motivos, o PEEK se tornou atraente para ser usado no desenvolvimento de novos compósitos utilizando biocerâmicas, como por exemplo, mistura de PEEK/HA, PEEK/CaCO<sub>3</sub> e PEEK/ $\beta$ -TCP entre outros (Kurtz e Devine, 2007).

### 2.3 Biomaterias Cerâmicos

Dentre os tipos de materiais utilizados como biomaterias estão as cerâmicas que surgiram no final da década de 60 para solucionar problemas relacionados a

biocompatibilidade associados aos implantes metálicos que causavam inflamações em pacientes (Arcos e Regí, 2013).

Desde então se tornou crescente o uso de materiais cerâmicos em aplicação na área biomédica, devido as suas principais propriedades, como biocompatibilidade e biofuncionalidade (Sinhoreti, Vitti e Sobrinho, 2013).

Os materiais cerâmicos quando aplicados como biomateriais no corpo humano podem ser classificados em: bioinerte, biodegradável e bioativo (Ratner *et al.*, 2013).

As aplicações das biocerâmicas podem ser na forma densa ou porosa, a escolha da forma de obtenção vai depender da aplicação. Mesmo com o aumento da porosidade seja reduzida a resistência mecânica do material, com a presença dos poros e as dimensões controladas, é possível favorecer o crescimento do tecido, para que ocorra maior interação entre o tecido e implante, e conseqüentemente aumentar a resistência do material *in vivo* (Kawachi *et al.*, 2000).

Entre os materiais mais utilizados como biocerâmicas incluem-se materiais policristalinos, vidros, cerâmicas de vidro e compostos bioativos. Todos eles podem ser fabricados na forma porosa ou densa, isso dependerá da aplicação desejada (Dorozhkin, 2010).

## **2.4 Carbonato de Cálcio**

Nas últimas décadas uma grande variedade de biomateriais cerâmicos estão disponíveis e em desenvolvimento para aplicações ortopédicas. Particularmente, o carbonato de cálcio tem sido amplamente utilizado para reparar ou substituir defeitos ósseos (He *et al.*, 2015).

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um dos minerais inorgânicos em maior quantidade na terra e abrange cerca de 4% da crosta terrestre. Encontra-se na natureza em moluscos do mar, conchas de caracol, ovos de aves e corais (Su *et al.*, 2013).

O carbonato de cálcio pode ser encontrado em diferentes formas cristalinas pela reação do óxido de cálcio com dióxido de carbono, como aragonita com estrutura cristalina ortorrômbica, calcita a estrutura cristalina romboédrica, e vaterita com estrutura hexagonal, sendo a calcita a forma predominante e mais estável.

Quimicamente, essas três formas são iguais, mas são diferenciadas pela sua homogeneidade, brancura, pureza e espessura (Hoque, Shehryar, Islam, 2013).

A obtenção do  $\text{CaCO}_3$  pode ser de duas formas, natural e precipitado. O natural é aquele que é retirado diretamente da natureza e moído até que seja obtida a granulometria desejada, e o precipitado é formado a partir de um processo químico até que se obtenha o carbonato de cálcio (Souto, 2008). Sendo assim, o carbonato de cálcio é pouco solúvel em água e quando aquecidos acima de  $900^\circ\text{C}$  origina o óxido de cálcio e dióxido de carbono (Garay, 2010).

Ao ser utilizado como um biomineral, apresenta excelentes propriedades mecânicas e pode ser uma fonte alternativa para a sintetização de novos biomateriais (Su *et al.*, 2013).

A estrutura molecular do  $\text{CaCO}_3$  comercial é tetraédrica, com suas características alcalinas (sal com características básicas), é resultado da reação do óxido de cálcio (cal virgem) com dióxido de carbono (Garay, 2010). A estrutura química do carbonato é ilustrada na Figura 5.

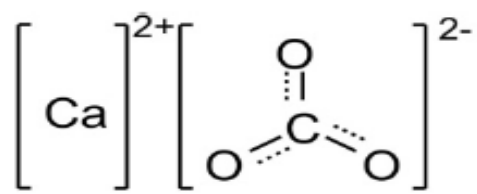


Figura 5- Estrutura molecular do carbonato de cálcio (Garay, 2010).

O carbonato de cálcio é muito utilizado para melhorar as propriedades mecânicas, como aumentar a resistência e dureza, bem como aumentar a resistência ao impacto (Souto, 2008).

Um dos compostos mais estudados e aplicados como biomateriais para reposição e regeneração do tecido ósseo é o carbonato de cálcio, por apresentar semelhança com a fase mineral de ossos, dentes e tecidos calcificados. Apresenta características importantes de biocompatibilidade, bioatividade, ausência de toxicidade local ou sistêmica, absentismo de corpo estranho ou inflamações, habilidades para se ligar ao tecido hospedeiro e taxas de degradação variáveis (Gomes *et al.*, 2012).

Uma das vantagens de se utilizar o carbonato de cálcio é o seu baixo custo, fácil aplicação e disponibilidade da matéria prima, além de ser um dos mais utilizados como carga mineral em compósitos (Garay, 2010).

## 2.5 Compósito

As tecnologias modernas para desenvolvimento de novos materiais não se delimitam apenas as propriedades dos materiais usais que são as ligas metálicas, cerâmicas e poliméricos. As propriedades desses materiais estão sendo ampliadas com o desenvolvimento de novos materiais, os materiais compósitos (Callister, 2008).

Os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais diferentes, para formar materiais com propriedades homogêneas, superiores ou inferiores do que cada componente individual (Jones, 1999).

Para os materiais compósitos atuarem como biomateriais é necessário duas características importantes: cada fase do compósito deve ser biocompatível e a área interfacial das fases ser estável quando em contato com o meio fisiológico (Santos, 2013).

Alguns polímeros possuem certas limitações, como baixa rigidez e baixa resistência e, como forma de expandir suas aplicações em diferentes áreas, são adicionadas cargas como por exemplo, fibras de carbono, madeira ou biocerâmicas para formação de compósitos para tentar melhorar suas propriedades (Fu *et al.*, 2008).

O desenvolvimento dos compósitos surgiu como forma de produzir novos materiais com elevadas propriedades mecânicas. Outra característica importante é a possibilidade de produzi-los para aplicações específicas, devido à capacidade de alterar as propriedades (Oréfice, Hench e Brennan, 2001).

Os compósitos são constituídos por duas fases; a matriz, e a outra é a fase dispersa. As propriedades dos compósitos vão depender das fases presentes e da da fase dispersa (tamanho, orientação e distribuição) (Callister, 2009).

A escolha dos materiais e da matriz para obtenção dos compósitos vai depender da aplicação desejada, que também irá influenciar na forma de obtenção dos mesmo. Os compósito pode ser moldados por várias técnicas de processamento, extrusão, injeção ou moldagem por compressão (Silva, 2014).

## 2.6 Moldagem por Compressão

A moldagem por compressão é uma das técnicas de processamento mais comuns para polímeros termoplásticos, termofixos e compósitos. Essa técnica é utilizada desde o início do século XX. No início dos anos 50 esse processo teve um crescimento notável (Park, 2012).

O processo de moldagem por compressão consiste em uma sequência de etapas, inicialmente ocorre à montagem das duas partes do molde. Na cavidade do molde é depositado o material que pode ser em forma de pó ou em *pellets* e em seguida levado a prensa. O molde é submetido a uma compressão específica que dependerá do material a ser processado. É uma técnica simples para fabricação em série (Bittencour, 2008; Focatiis, 2012).

Para a técnica de moldagem por compressão pode ser realizado por dois métodos, moldagem por compressão a quente ou a frio, o procedimento utilizado é o mesmo, o que irá diferenciar é apenas a ausência de temperatura na moldagem a frio (La Croix, João e Nóbrega, 1998).

O método de moldagem por compressão a frio é a técnica de processamento que envolve a compactação a frio seguida da sinterização das pré-formas em altas temperaturas. Na etapa de compressão a frio é de extrema importância, o material moldado deve possuir uma boa resistência da pré-forma e uma estabilidade dimensional, para que a peça ao ser levada ao forno, não perca sua forma original seja por ruptura ou desmanche. Quando a tensão é transmitida, para o polímero provoca uma deformação do material conformado através do deslizamento e rearranjo das partículas. Essas deformações reduzem a porosidade e aumentam o número de contato dos intergranulados (La Croix, João e Nóbrega, 1998).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização da pesquisa, desde a obtenção dos compósitos até as caracterizações, foi realizada na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO.

#### 3.1 Materiais

Para a produção dos compósitos foram utilizados:

- PEEK (poli – éter – éter – cetona) em pó, adquirido da Victrex– Vicote 702 com tamanho de partículas que variam entre 10-50  $\mu\text{m}$  e uma densidade de 1,32g/cm<sup>3</sup>.
- Carbonato de cálcio (CaO<sub>3</sub>) em pó, adquirido da Vetec.
- Carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em pó, produzido e fornecido pelo Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO.
- Acetona P.A. adquirida da NEON.

#### 3.2 Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida em duas etapas. Na Etapa I foi realizada a metodologia exploratória como forma de investigar e avaliar os parâmetros que seriam utilizados posteriormente. Na Etapa II, foi obtido os compósitos, bem como as suas caracterizações. A Figura 6 ilustra o fluxograma das metodologias utilizadas.

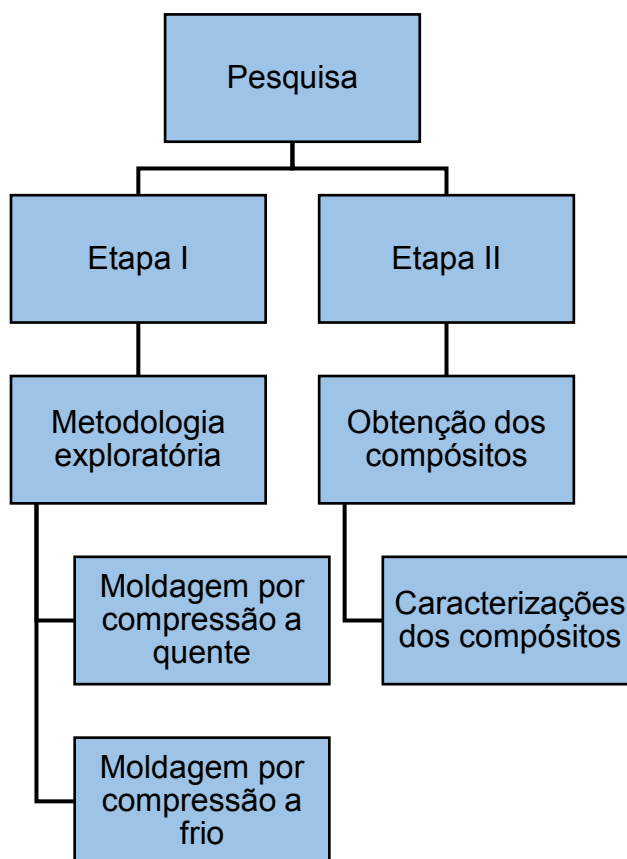


Figura 6 - Fluxograma das metodologias utilizadas. **Fonte:** Própria (2017).

### 3.2.1 Metodologia Exploratória

A pesquisa foi desenvolvida a partir da metodologia exploratória que será explanada a seguir. Inicialmente, a pesquisa exploratória foi conduzida apenas com o PEEK puro, para que se chegasse aos parâmetros que seriam escolhidos para a reprodução das amostras dos compósitos.

Nas Etapas I e II foi utilizada uma prensa uniaxial para a técnica moldagem por compressão e um molde cilíndrico metálico com 12 mm de diâmetro.

Na Etapa I, foi utilizada duas técnicas de moldagem por compressão, uma compressão a quente e outra a frio. Na técnica por compressão a quente, o molde utilizado no processamento possuía uma resistência acoplada em sua volta, e um display medidor de temperatura que marcava, no máximo, 330 °C. Uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do PEEK, pois a resistência não atingia a temperatura de fusão do polímero.

O material polimérico foi pesado (0,5g) e em seguida adicionado na cavidade do molde. A carga e aquecimento aconteciam de forma simultânea. O tempo de

aquecimento das amostras foram variados de acordo com a temperatura que era utilizada, seguindo o protocolo descrito na Tabela 2. À medida que se utilizava uma temperatura mais baixa as amostras de PEEK foram submetidas a um aquecimento da superfície superior e inferior, que eram variadas entre 280 °C e aumentada até uma temperatura de 340 °C, em tempos iguais de aquecimento para a superfície inferior e superior para que fossem fundidas completamente. O tempo foi variado de 45 até 180 minutos.

Outros testes foram realizados, e as amostras foram submetidas a temperaturas iniciais mais baixas que iam sendo elevadas até se obter a temperatura máxima do molde de 340 °C. Dessa forma, as amostras não eram mais retiradas para um aquecimento da superfície inferior. Nessa Etapa foram avaliados tempo, carga e temperatura. A Tabela 2, mostra os parâmetros obtidos durante o processamento da Etapa I.

Tabela 2 - Parâmetros das amostras do molde com resistência.

<b>Carga (Toneladas)</b>	<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Quantidade de amostras</b>
2	45 (Superfície superior)	280	2
	45 (Superfície inferior)		
3	60 (Superfície superior)	280	2
	60 (Superfície inferior)		
4	120 (Superfície superior)	150/340	6
5	120 (Superfície superior)	150/340	4
7	180 (Superfície superior)	150/340	6
<b>Total</b>			<b>20</b>

**Fonte:** Própria (2017).



Ainda na Etapa I, no processamento por compressão a frio, foi utilizado o mesmo molde cilíndrico, no entanto a resistência foi retirada para realização de novos testes. Na cavidade do molde foi adicionado 0,5 g do material polimérico e levado a estufa por 3h, antes do processamento, posteriormente prensado e passado por um tratamento térmico de 360 °C e 390 °C em mufla. Na Etapa I também foram avaliados tempo, carga e temperatura. Os parâmetros obtidos na Etapa I foram listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros das amostras do molde sem resistência.

<b>Carga (Toneladas)</b>	<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Quantidade de amostras</b>
1	30	360	10
8	45	390	10
10	45	390	10
<b>Total</b>			<b>30</b>

Fonte: Própria (2017).

A partir dos resultados obtidos na Etapa I foram definidos os parâmetros para reproduzir amostras dos compósitos a serem utilizados. Após uma análise visual das amostras, foi observado que os parâmetros utilizados na compressão a frio, seguido de um tratamento térmico seria mais eficaz para esse trabalho. Os parâmetros selecionados estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros selecionados.

<b>Estufa (°C)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Força (toneladas)</b>	<b>Tempo (minutos)</b>	<b>T (°C)</b>
150	0,5	1	45	390

Fonte: Própria (2017).

Com os parâmetros definidos, foi possível preparar e reproduzir os compósitos.

### 3.2.2 Método de preparação e obtenção dos compósitos

O fluxograma contido na Figura 7, apresenta a metodologia utilizada para desenvolver os compósitos e descreve as etapas e sequência de desenvolvimento da pesquisa.

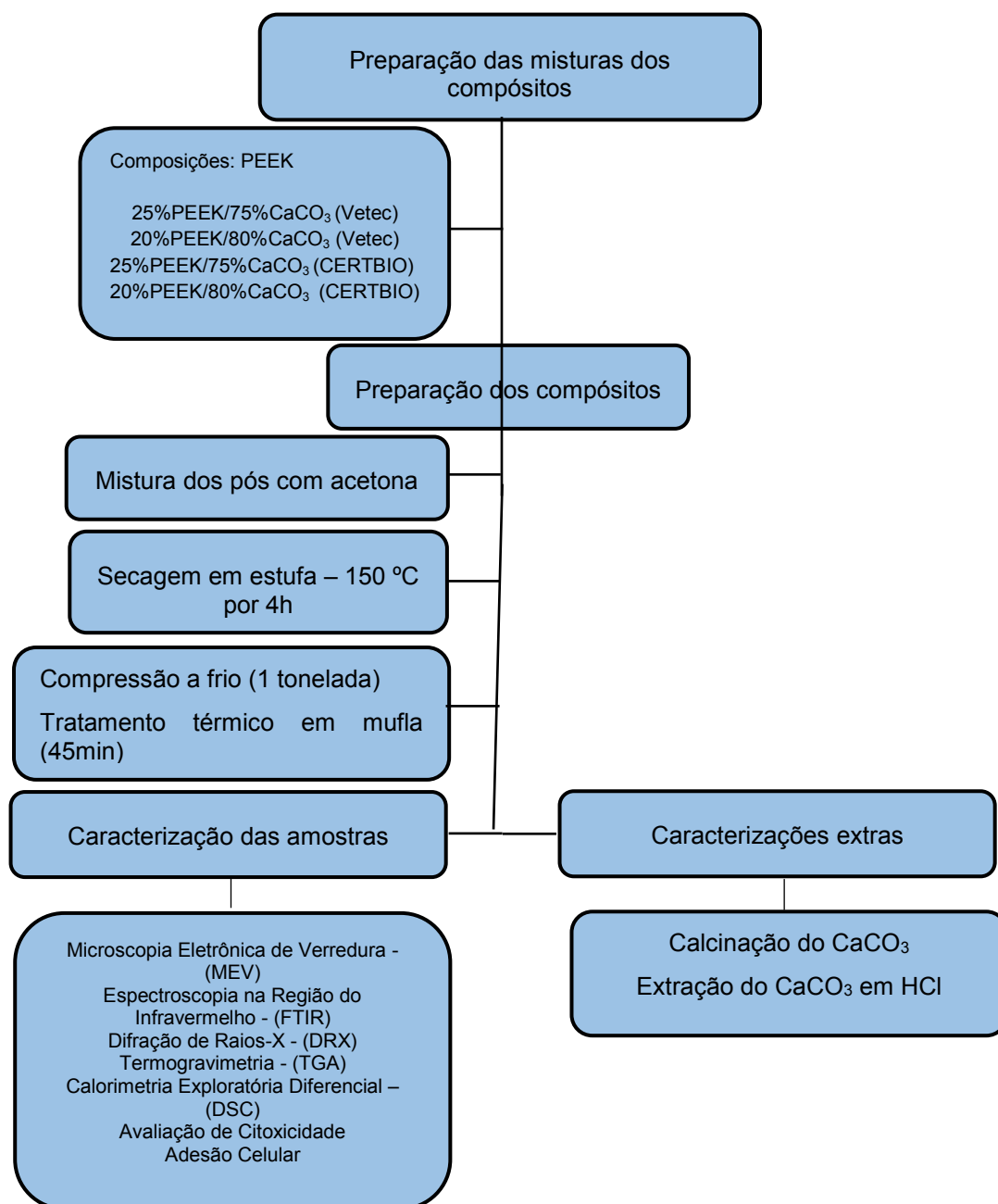


Figura 7 - Fluxograma da pesquisa. Fonte: Própria(2017).

Para se obter os compósitos, foi utilizado uma concentração de 25%PEEK/75%CaCO<sub>3</sub> (em peso) e 20%PEEK/80%CaCO<sub>3</sub> (em peso), para os dois tipos de carbonato de cálcio, uma vez que os materiais utilizados possuem densidades diferentes.

A razão da escolha dessas composições para o carbonato de cálcio deve-se a aplicação de compósito como será utilizado para substituir o osso, e o osso é um compósito. A fase cerâmica deve estar entre 30% a 80% para atender uma composição semelhante fase mineral presente no tecido ósseo (Leeuwenburgh, Ana e Jansen, 2010).

Para melhor compreensão da leitura do trabalho, os compósitos foram codificados conforme observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Codificações dos compósitos.

<b>Compósitos PEEK/CaCO<sub>3</sub></b>	<b>Codificações</b>
25%PEEK/75%CaCO <sub>3</sub> (Vetec)	Compósito A
20%PEEK/80%CaCO <sub>3</sub> (Vetec)	Compósito B
25%PEEK/75%CaCO <sub>3</sub> (CERTBIO)	Compósito C
20%PEEK/80%CaCO <sub>3</sub> (CERTBIO)	Compósito D

**Fonte:** Própria (2017).

Inicialmente, os pó do CaCO<sub>3</sub> foram peneirados para obter uma granulometria <325 mesh em torno de 0,044 mm . Os pós de PEEK e CaCO<sub>3</sub> foram dispersos em acetona até se obter uma mistura homogênea (Goyal, Tiwari e Negi, 2008). Após este procedimento, a mistura foi seca em estufa a 150 °C por 4h. Em seguida, 0,5 g da amostra foi colocada em um molde metálico cilíndrico com 12mm de diâmetro, representado na Figura 8, e levado à prensa hidráulica uniaxial, sem aquecimento, sob uma carga de 1 tonelada. Posteriormente, os compósitos passaram por um tratamento térmico a 390 °C durante 45 minutos. O arrefecimento dos compósitos ocorreu à temperatura ambiente e em seguida desmoldados. O processo ocorreu nas mesmas condições para todos os compósitos.



Figura 8 - Molde utilizado para conformar os corpos de provas. **Fonte:** Própria (2017).

Um esquema representativo da obtenção dos compósitos é representado na Figura 9.

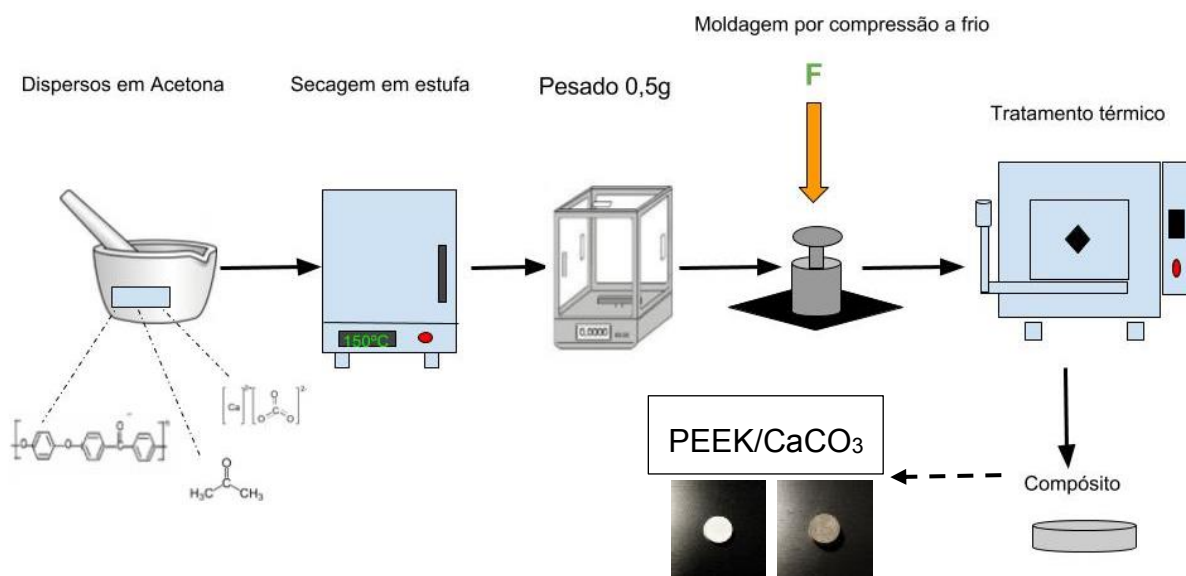


Figura 9 - Esquema representativo da obtenção dos compósitos PEEK/CaCO<sub>3</sub>. **Fonte:** Própria (2017).

### **3.3 Método de caracterização das amostras**

#### **3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica extremamente eficaz que produz imagens de alta resolução, que analisa a morfologia da superfície. Através dessa técnica foi avaliada a microestrutura dos compósitos de PEEK/CaCO<sub>3</sub>. Os compósitos foram caracterizados com microscópio eletrônico de varredura modelo TM-1000, fabricante Hitachi, 15 KV, baixo vácuo. A distribuição de partículas de PEEK, CaCO<sub>3</sub> Vetec e Certbio foram obtidas com um aumento de 1000X. As amostras de compósitos foram obtidas com aumento de 1000x e 2000x para uma visão geral da distribuição do PEEK no CaCO<sub>3</sub>. A análise de MEV também foi realizada após a extração do CaCO<sub>3</sub>, essas imagens foram obtidas com um aumento de 1000X.

#### **3.3.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica FTIR foi utilizada para identificar as vibrações das bandas características dos grupos funcionais presentes nos pós do PEEK, CaCO<sub>3</sub> e dos compósitos de PEEK/CaCO<sub>3</sub>, e avaliar informações físicas e químicas. Os espectros foram obtidos por absorvância na faixa de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As análises utilizando essa técnica foram realizadas em temperatura ambiente no equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer.

#### **3.3.3 Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X foi realizada com o objetivo de visualizar as fases presentes nos compósitos. A análise foi realizada em um difratômetro da SHIMADZU (XRD 7000) com varredura angular 5°<2θ<70° e 5°<2θ<60°, tensão de 40 Kv e corrente de 30 mA, utilizando-se radiação de Kα do Cobre (λ=1,418).

### 3.3.4 Termogravimetria (TG)

A análise de termogravimétrica foi realizada nos carbonatos de cálcio (Vetec e CERTBIO) com o objetivo de estimar a estabilidade térmica e avaliar a possível presença de matéria orgânica. Foi utilizada uma taxa de aquecimento lenta de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  para poder observar a presença de picos que possivelmente não seriam observados em uma taxa de aquecimento maior. As massas das amostras foram de aproximadamente de 4 mg, atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando cadinho de alumina, no equipamento TGA 50H, SHIMADZU.

### 3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial avaliou a influência térmica do PEEK no carbonato de cálcio. Para a análise foi utilizado o sistema DSCQ20– TA *Instruments*, com atmosfera controlada de nitrogênio líquido. As massas das amostras foram de aproximadamente 5mg e colocadas em suporte de alumina hermeticamente fechadas. Foi analisada a faixa de temperatura de 30 até  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio ( $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

### 3.3.6 Avaliação de Citotoxicidade

Os testes de citotoxicidade foram realizados com a finalidade de avaliar a resposta celular dos compósitos A, B, C e D segundo a norma ISSO 10993-5 2013, através da determinação da porcentagem da viabilidade celular, utilizando o método da redução do MTT [brometo de 3-(4,5-dimetiliazol-2,5-difeniltetrazólio)], em meio de cultura RPMI - *Roswell Park Memorial Institute*, que estabelece uma correlação entre a atividade metabólica celular e o número de células viáveis em cultura *in vitro*.

Neste ensaio, o MTT é acumulado pelas células por endocitose e a redução do anel tetrazólico deste sal resulta na formação de cristais de formazan de cor azul que se acumulam em compartimentos endossomais e/ou lisossomais, sendo depois transportados para fora das células por exocitose. Sendo a endocitose um mecanismo fundamental das células vivas, o ensaio do MTT tem sido frequentemente como ensaio de viabilidade celular.

Para avaliação da citotoxicidade dos compósitos estudados, foram utilizados a linha celular L929 fibroblastos, sendo utilizado o método direto de contato entre o substrato do material e as células. Estas últimas foram adquiridas através do Banco de Células do Rio de Janeiro e preservadas no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO. Foi utilizada uma concentração de  $1 \times 10^5$  células.mL<sup>-1</sup> em meio de cultura RPMI 1640-C e adicionadas as amostras e mais 100 µL por poço em uma placa com 96 poços.

A placa foi transferida para a estufa em uma atmosfera CO<sub>2</sub> (5%) a 37 °C por 24h. Após este período, é removido os 100µL e adicionadas 200µL de RPMI 1640-C novos, juntamente com as amostras. RPMI 1640-C foi utilizado como controle negativo. A placa foi incubada novamente em estufa com atmosfera de CO<sub>2</sub> (5%) a 37 °C por 24h. Após 24h, foram adicionados 100 µL de solução MTT (1 mg.mL<sup>-1</sup>) em PBS. Novamente, as placas foram incubadas em estufa em atmosfera CO<sub>2</sub> (5%), a 37 °C por 3h. Após, o sobrenadante foi descartado e adicionada 100 µL de álcool isopropílico.

A leitura da densidade ótica foi determinada em um leitor de microplacas (Victor3- Perkin Elmer), com filtro de 570 nm com referência 650 nm. A viabilidade celular foi calculada em porcentagem, considerando o controle negativo com 100% de viabilidade.

### **3.3.7 Adesão Celular**

Para a realização do ensaio celular, os compósitos A, B, C e D foram mantidos em etanol 70%, durante 24h e, posteriormente, lavados em PBS estéril três vezes. Em seguida, as amostras foram colocadas em placas com 48 poços e mantidos em estufa a 40 °C por 24h. Em seguida, as células OFCOL II, da linhagem osteoblastos foram plaqueadas diretamente sobre os compósitos 1 mL do meio de cultura celular e levados a uma incubadora por 7 dias. Após esse período de cultivo, as amostras foram lavadas com PBS. Em cada poço foi adicionado formaldeído durante 10 minutos para fixação celular. Após isto, o formaldeído foi removido e as amostras foram lavadas com PBS e foram secas em estufa a 40 °C durante 24 horas.

A adesão celular foi avaliada através das superfícies das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As células cultivadas diretamente na

superfície da placa de cultura celular foram utilizadas como referência. Em sequência, as amostras metalizadas com ouro.

### **3.4 Método de caracterização extra das amostras**

#### **3.4.1 Calcinação do $\text{CaCO}_3$**

O teste foi realizado a fim de identificar matéria orgânica no  $\text{CaCO}_3$ . Após a obtenção dos compósitos foi possível observar uma variação na cor entre os diferentes  $\text{CaCO}_3$  utilizados. Além da análise Termogravimétrica, também foi realizado um teste para identificar a presença de matéria orgânica no  $\text{CaCO}_3$ .

Os dois tipos de  $\text{CaCO}_3$  utilizados foram colocados em cadinhos e levados a mufla. A temperatura inicial utilizada foi de 100 °C, a media que se atingia a temperatura setada, os cadinhos eram retirados e fotografados, como forma de avaliação visual. A temperatura foi aumentada a cada 200 °C até 900 °C.

#### **3.4.2 Extração do $\text{CaCO}_3$ com HCl**

O  $\text{CaCO}_3$  tem papel importante no compósito PEEK/ $\text{CaCO}_3$ . A escolha da concentração que foi utilizada foi essencial para que não ocorresse a percolação do PEEK com as partículas da biocerâmica. A solubilidade e desintegração do  $\text{CaCO}_3$  no HCl permitirá o aparecimento de vazios evidenciando que PEEK não percolou o  $\text{CaCO}_3$ . Para observar este fenômeno, foi realizado o ensaio de extração do  $\text{CaCO}_3$  com a posterior observação do mesmo no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), além de esboçar uma curva de extração do  $\text{CaCO}_3$ .

Para a realização deste ensaio, foi preparada uma solução de 1% de HCl e colocadas em *becker* a temperatura ambiente. As amostras foram colocadas dentro da solução do HCl e acompanhadas por um período de 8 dias, sendo medido o pH da solução e pesada a massa das amostras (que foram secas em estufas). Este processo foi repetido para as amostras A, B, C e D com composições diferentes.

Com os valores obtidos foram calculadas as variações de massa das amostras antes do ácido e após o contato com o HCl. Após serem retiradas do ácido clorídrico as amostras eram secas em estufas por 1h em seguida pesadas.



Para melhor compressão da leitura dos resultados obtidos as amostras foram codificadas como A1, A4, A8, B1, B4, B8, C1, C4, C8, D1, D4 e D8. A letra indica o compósito utilizado e o número representa a quantidade de dias em que a amostra ficou na solução.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados Obtidos na Metodologia Exploratória

Após o processamento na Etapa I foi possível observar, visualmente, que as amostras apresentavam uma coloração esbranquiçada, típica do PEEK não fundido, além de estarem frágeis e quebradiças.

A temperatura de processamento setada no display medidor de temperatura não era confiável, uma vez que marcava 340 °C e, a essa temperatura, o polímero fundia. A utilização do molde com resistência foi descartada, utilizando apenas o molde cilíndrico. As peças produzidas utilizando o molde cilíndrico com resistência acoplada podem ser vistas na Figura 10.



Figura 10- Peças de PEEK produzidas utilizando molde com resistência acoplada. **Fonte:** Própria (2017).

Na Etapa I, a técnica de compressão não foi descartada, realizando assim a compressão a frio seguida de um tratamento térmico em mufla. Foi realizada uma melhoria no processamento para que os parâmetros fossem ajustados e, assim, reproduzir os compósitos. Os primeiros corpos de provas produzidos podem ser observados na Figura 11.



Figura 11-Corpos de prova obtidos pelo molde sem resistência. **Fonte:** Própria (2017).

#### 4.2 Microscopia Eletônica de Varredura (MEV)

A Figura 12, ilustra as micrografias das partículas de PEEK,  $\text{CaCO}_3$  – Vetec e CERTBIO. Essas micrografias foram obtidas a fim de avaliar a morfologia dos pós das matérias primas utilizados.

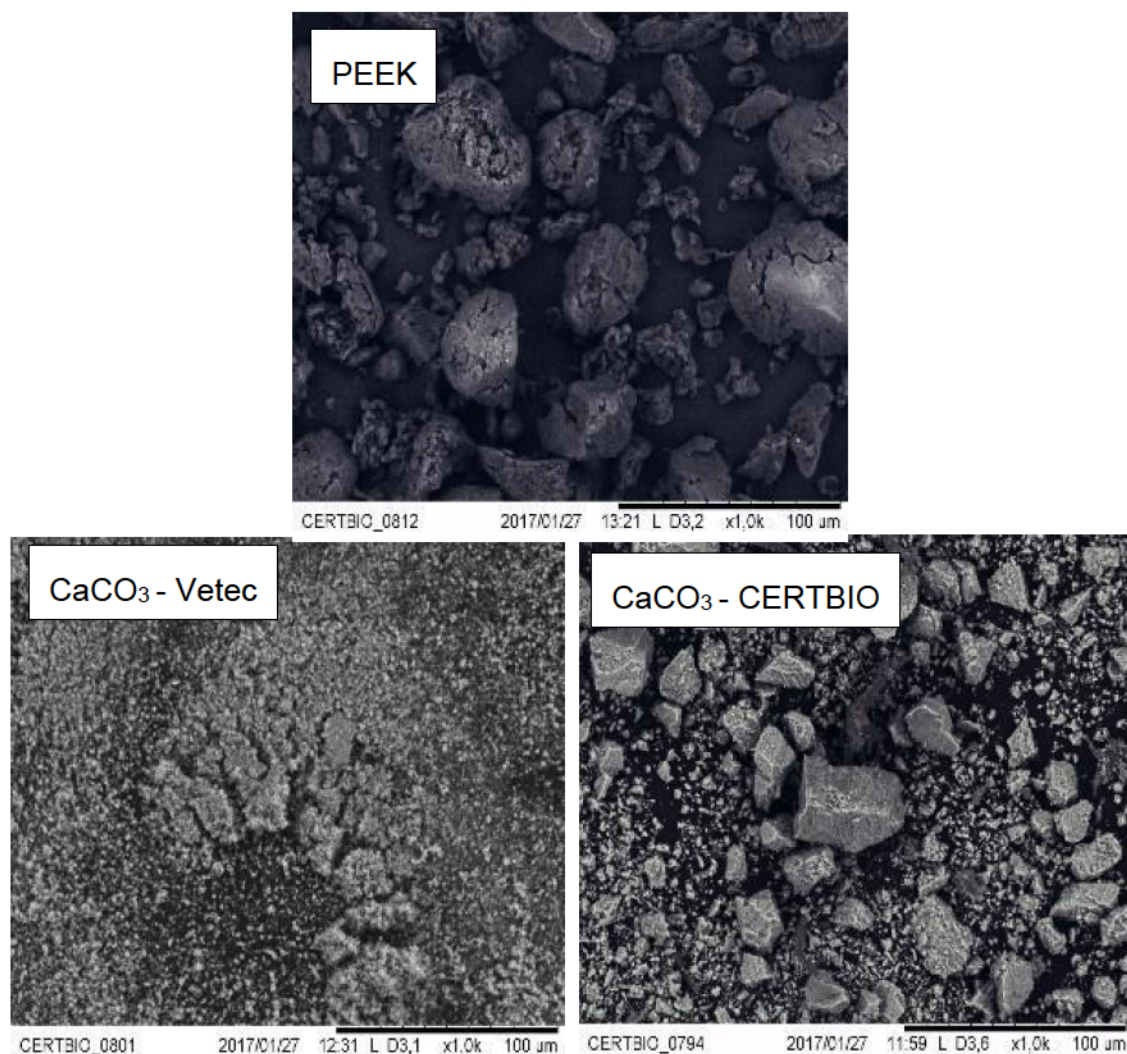


Figura 12 - Distribuição das partículas de PEEK 1000x, CaCO<sub>3</sub> – Vetec 1000x e CaCO<sub>3</sub> – CERTBIO 1000x.

Mesmo não sendo utilizada uma técnica para medir os tamanhos das partículas é possível observar pela micrografia do pó de PEEK que as partículas possuem tamanhos variados com formato esférico.

O CaCO<sub>3</sub> – Vetec, apresenta uma granulometria mais finas e com presença de aglomerados.

O CaCO<sub>3</sub> – CERTBIO apresenta tamanhos de partículas variados, porém com formato cúbico. Resultado semelhante também foi encontrado por (Hoque, Shehryar e Islam, 2013).



As morfologias superficiais dos compósitos (A), (B), (C) e (D) após tratamento térmico podem ser observadas na Figura 13.

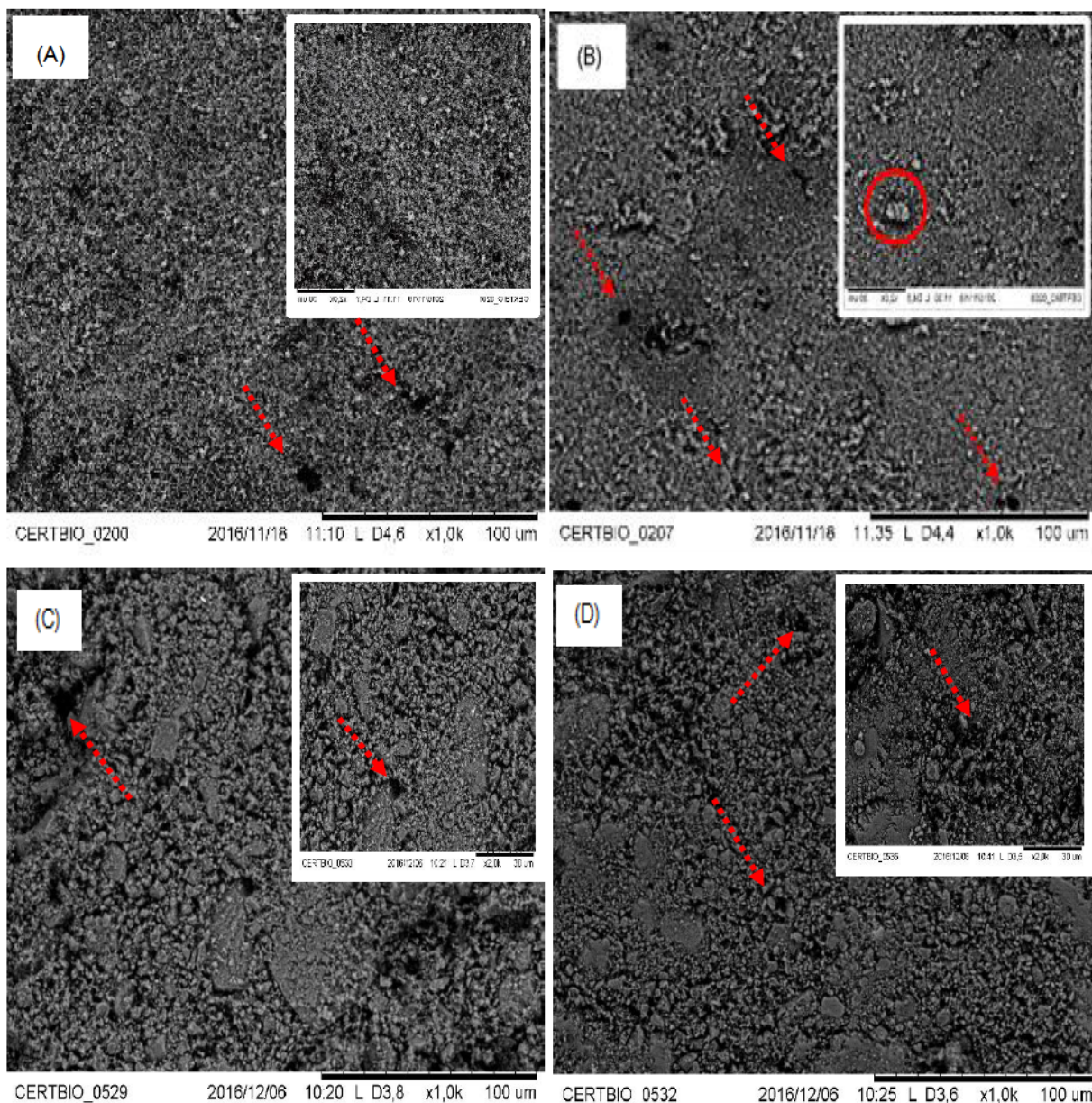


Figura 13 - Distribuição das partículas de  $\text{CaCO}_3$  na matriz de PEEK após o tratamento térmico: Composto (A) com aumento de 1000x e 2000x e composto (B) com aumento de 1000x e 2000x. As setas tracejadas indicam os vazios e os círculos indicam os aglomerados.

Através da morfologia das superfícies dos compósitos foi possível observar que os compósitos apresentaram-se bem distribuídas.

Ainda foi identificada a presença de pequenos vazios que, possivelmente, foram gerados durante o processo de prensagem, os quais estão presentes em todos

os compósitos variando no tamanho e quantidade. Uma maior quantidade de vazios esteve presente nos compósito (C) e (D), devido aos variados tamanhos de partículas do carbonato de cálcio utilizado.

Os compósitos (A) e (B) apresentaram uma maior compactação, uma vez que, o  $\text{CaCO}_3$  apresentou uma granulometria mais fina, favorecendo uma melhor compactação, nos compósito (C) e (D), foi possível constatar que em algumas áreas obtiveram compactação. Isso ocorre devido ao  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO apresentar partículas com tamanhos maiores do que aqueles encontrados no  $\text{CaCO}_3$  – Vetec.

As micrografias obtidas por MEV para a extração do  $\text{CaCO}_3$  estão apresentadas na Figura 14.

As micrografias obtidas após a extração do  $\text{CaCO}_3$  na solução de HCl foi possível constatar a porosidade nos compósitos A, B, C e D com a extração do  $\text{CaCO}_3$  em um dia (A1,B1, C1 e D1), com 4 dias (A4,B4, C4 e D4) e oito dias (A8,B8, C8 e D8).



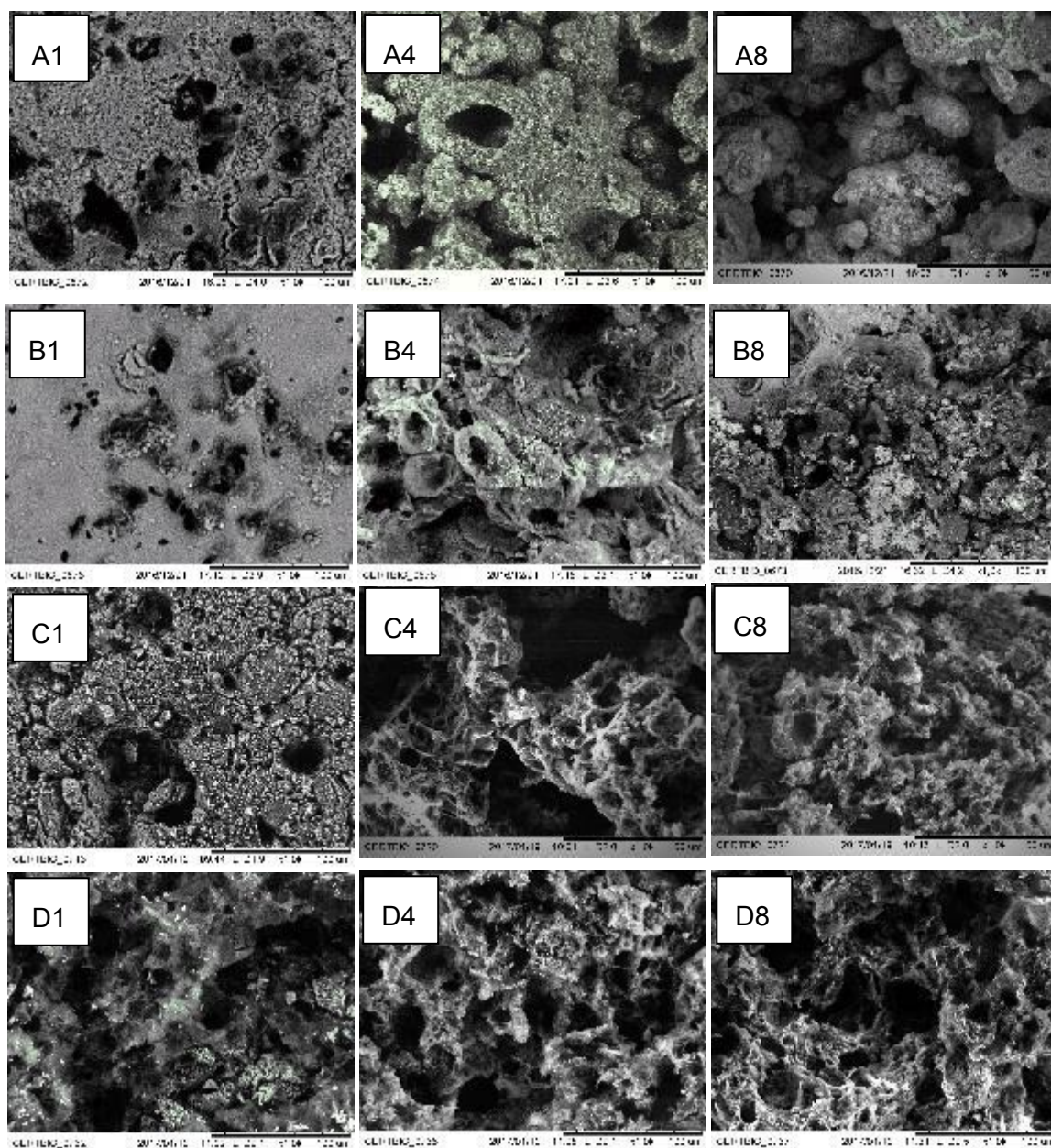


Figura 14 - Micrografias das superfícies após a extração do  $\text{CaCO}_3$  para os compósitos A, B, C e D com aumento de 1000X para todas as amostras.

Observou-se que os compósitos ficaram porosos à medida que se aumentavam os dias. No compósito A1, inicialmente, surgiram pequenos vazios e pouca quantidade. No quarto dia a amostra (A4), os poros começaram a se formar com presença de aglomerados em sua volta. No oitavo dia (A8), é possível observar apenas grandes quantidades de aglomerados com grandes vazios entre os aglomerados.

No compósito B1, é possível observar que, com o aumento do  $\text{CaCO}_3$ , a quantidade de vazios formado, primeiramente, foi menor em tamanho e quantidade. Analisando a amostra B4, os poros começaram a se desenvolver sem a formação de aglomerados. Na amostra B8, a amostra apresentou uma grande quantidade de poros. O tamanho de poros obtidos nos compósitos A e B, foi influenciado pela granulometria do  $\text{CaCO}_3$  utilizada.

Analisando a amostra C1, é possível constatar uma pequena quantidade de poros que é inicialmente formada. Na amostra C4, o número de poros é aumentado, formando poros interconectados. Na amostra C8, essa quantidade de poros é aumentada.

No compósito D, com o aumento do  $\text{CaCO}_3$ , a amostra D1, já inicia com a formação de poros, diferentemente das amostras anteriores. Na amostra D4, há uma maior formação de poros interconectados e, na amostra D8, esses poros são aumentados significativamente, formando poros interconectados.

É possível observar que, o tipo de  $\text{CaCO}_3$  utilizado e a concentração utilizada, influenciou na extração do  $\text{CaCO}_3$ . O compósito C e D, apresentaram maior formação de poros, mais definidos, maiores e interconectados. Isso pode ser justificado pelo maior tamanho de partículas do  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO, que foi utilizado.

A curva de extração do  $\text{CaCO}_3$ , foi realizada com a finalidade de comprovar que ocorreu uma extração da biocerâmica do compósito obtido. Os compósitos A e B, teve uma perda gradual da biocerâmica enquanto esteve na solução do HCl durante os 8 dias. O mesmo fenômeno ocorreu para os compósitos C e D.

A curva de extração do  $\text{CaCO}_3$  em massa perdida por horas está apresentada na Figura 15.



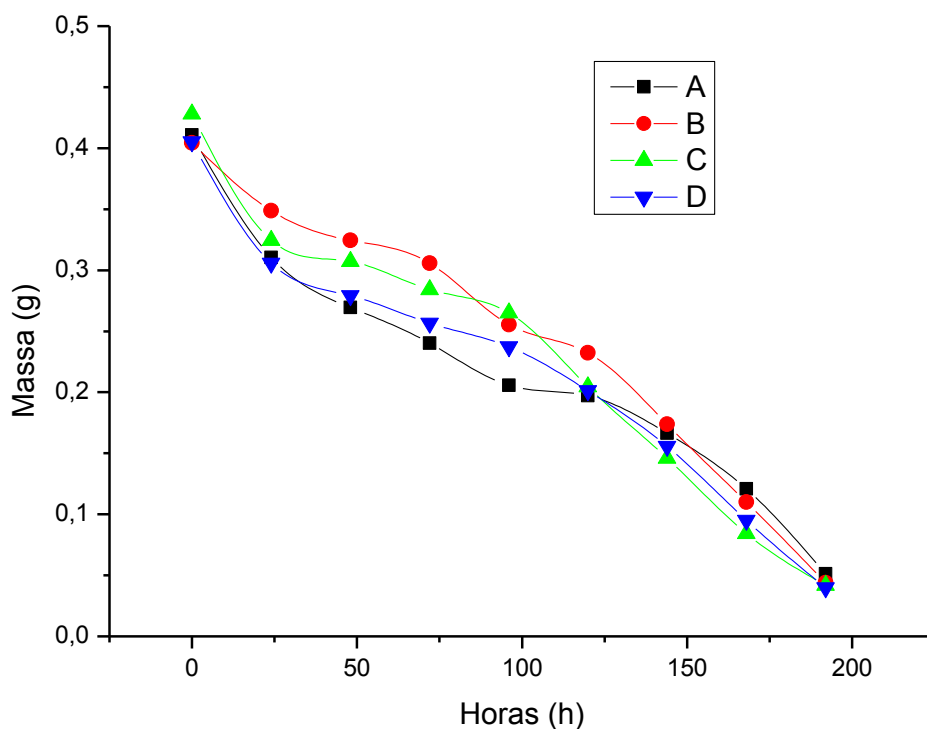


Figura 15 - Curva de extração do  $\text{CaCO}_3$  dos compostos A, B, C e D.

Através do gráfico obtido, é possível observar uma perda significativa de massa em todos os compostos. A perda de massa por dia foi de aproximadamente 0,05 g. As amostras com maior perda de massa foram C e D.

#### 4.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 16, estão apresentados os espectros na região do infravermelho para as amostras de PEEK, do carbonato de cálcio Vetec e CERTBIO e dos compostos A, B, C e D.

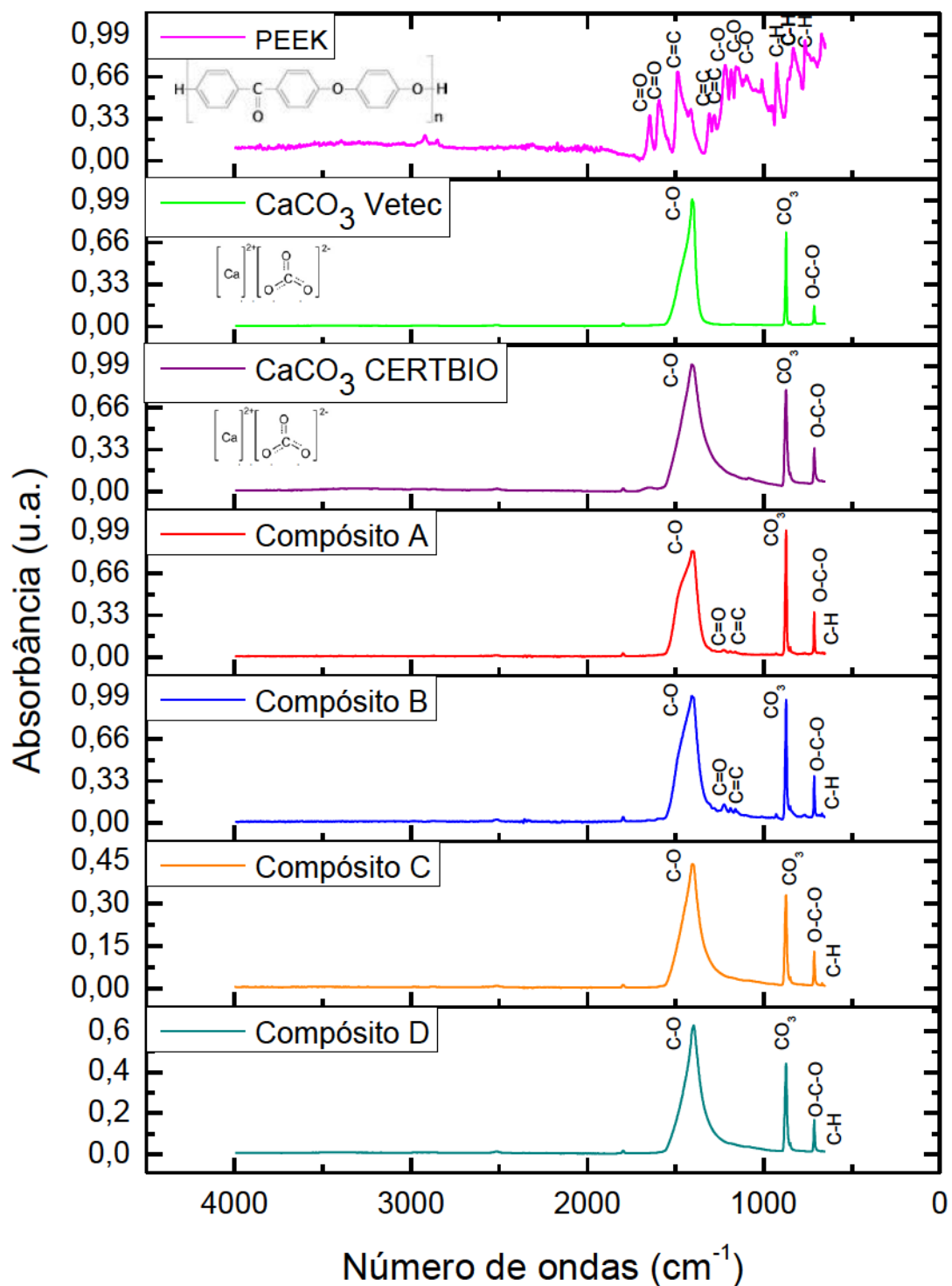


Figura 16 - FTIR do PEEK, CaCO<sub>3</sub> - Vetec, CaCO<sub>3</sub> - CERTBIO, compósito A, compósito B, compósito C e compósito D.

Pelos espectros de FTIR foi possível observar grupos característicos do PEEK, com a presença de grupos aromáticos C-H nas vibrações 766, 834 e 925  $\text{cm}^{-1}$

referente à deformação angular. Nos comprimentos 1011, 1155, 1183 e a 1215  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas ao estiramento assimétrico do grupo éter C-O, corroborando com os resultados de Kurtz (2012).

Outras bandas em 1183, 1275, 1306 e 1488  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a absorção nestas regiões que é associada as vibrações de deformação axial, referentes ao C=C associado ao grupo C-O éter aromático. As vibrações em 1594 e 1645  $\text{cm}^{-1}$  são referentes as bandas de estiramento da carbonila C=O.

Nas presentes bandas de absorção em 1306  $\text{cm}^{-1}$  e 1275  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com (Bessler, Rodrigues, 2008), são associadas com o grupo carbonila da ligação cetona e a ressonância do grupo di-fenil éter, respectivamente, apresentando bandas características do PEEK. Essas bandas podem ser visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Bandas de absorção no FTIR do PEEK.

<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>766</b>	C-H
<b>834</b>	C-H
<b>925</b>	C-H
<b>1011</b>	C-O
<b>1155</b>	C-O
<b>1183</b>	C-O
<b>1215</b>	C-O
<b>1275</b>	C=C
<b>1306</b>	C=C
<b>1488</b>	C=C
<b>1594</b>	C=O
<b>1645</b>	C=O

**Fonte:** Própria (2017).

Os picos identificados no espectro do carbonato de cálcio em 711 e 712  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes a uma deformação angular no plano O-C-O. Por outro lado em

870 e 871  $\text{cm}^{-1}$  foi observada uma deformação angular fora do plano  $\text{CO}_3$ . As ligações C-O a 1408 e 1406  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram um estiramento antissimétrico de acordo com os resultados também encontrado por (Barabosa, 2011; Freire e Holanda, 2007).

As bandas observadas no espectro do carbonato de cálcio do CERTBIO e da Vetec não apresentaram variação de absorção de bandas significativas. As mesmas seguem descritas nas Tabelas 7 e 8. Nas bandas 711 e 712  $\text{cm}^{-1}$  ocorreu uma deformação angular no plano O-C-O. Em 870 e 871  $\text{cm}^{-1}$  ocorreu uma deformação angular fora do plano  $\text{CO}_3$ . As ligações C-O estão presente em 1408 e 1406  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram um estiramento anti-simétrico (Bessler e Rodrigues, 2008).

Na banda 1406  $\text{cm}^{-1}$  do  $\text{CaCO}_3$  - CERTBIO ocorreu um alargamento do pico que pode ser proveniente da presença de matéria orgânica, além de uma maior absorção referente ao grupo C-O.

Tabela 7 - Bandas de absorção no FTIR do carbonato de cálcio do CERTBIO.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
712	O-C-O
871	$\text{CO}_3$
1408	C-O

**Fonte:** Própria (2017).

Tabela 8 - Bandas de absorção no FTIR do carbonato de cálcio da Vetec.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
712	O-C-O
871	$\text{CO}_3$
1406	C-O

**Fonte:** Própria (2017).

A partir dos resultados de FTIR, os compósitos A, B, C, e D apresentaram bandas semelhantes como O-C-O (711  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3$  (868  $\text{cm}^{-1}$ ), C-O (1218  $\text{cm}^{-1}$ ) típicas

do carbonato de cálcio, bem evidentes, uma vez que foi usado em altas concentrações. As bandas C=C ( $1488\text{ cm}^{-1}$ ) e  $1306\text{ cm}^{-1}$  associadas ao grupo C-O são bandas características do PEEK, não ocorrendo o surgimento de ondas diferentes das bandas observadas nos materiais analisados individualmente, sendo identificado apenas o deslocamento de bandas já existentes nos espectros do PEEK e aqueles comuns no carbonato de cálcio.

Analisando a Figura 16, foi possível perceber que, com o aumento da concentração de carbonato, há uma diminuição significativa na intensidade das bandas de absorção características do  $\text{CaCO}_3$ , além de um aumento visível nas bandas  $871\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao grupo  $\text{CO}_3$ . Apesar das bandas de absorção referente ao PEEK não estarem em evidências, observa-se essa diminuição nas bandas de absorção com a adição do PEEK. Esse resultado caracteriza interação física entre o PEEK e o carbonato de cálcio, pois não surgiram novas vibrações, bem como não houve deslocamento de bandas.

#### **4.4 Difração de raios X (DRX)**

Os difratogramas do PEEK,  $\text{CaCO}_3$  – Vetec e CERTBIO e dos compósitos A, B, C e D a fim de compreender a influência do  $\text{CaCO}_3$  estão ilustrados na Figura 17.

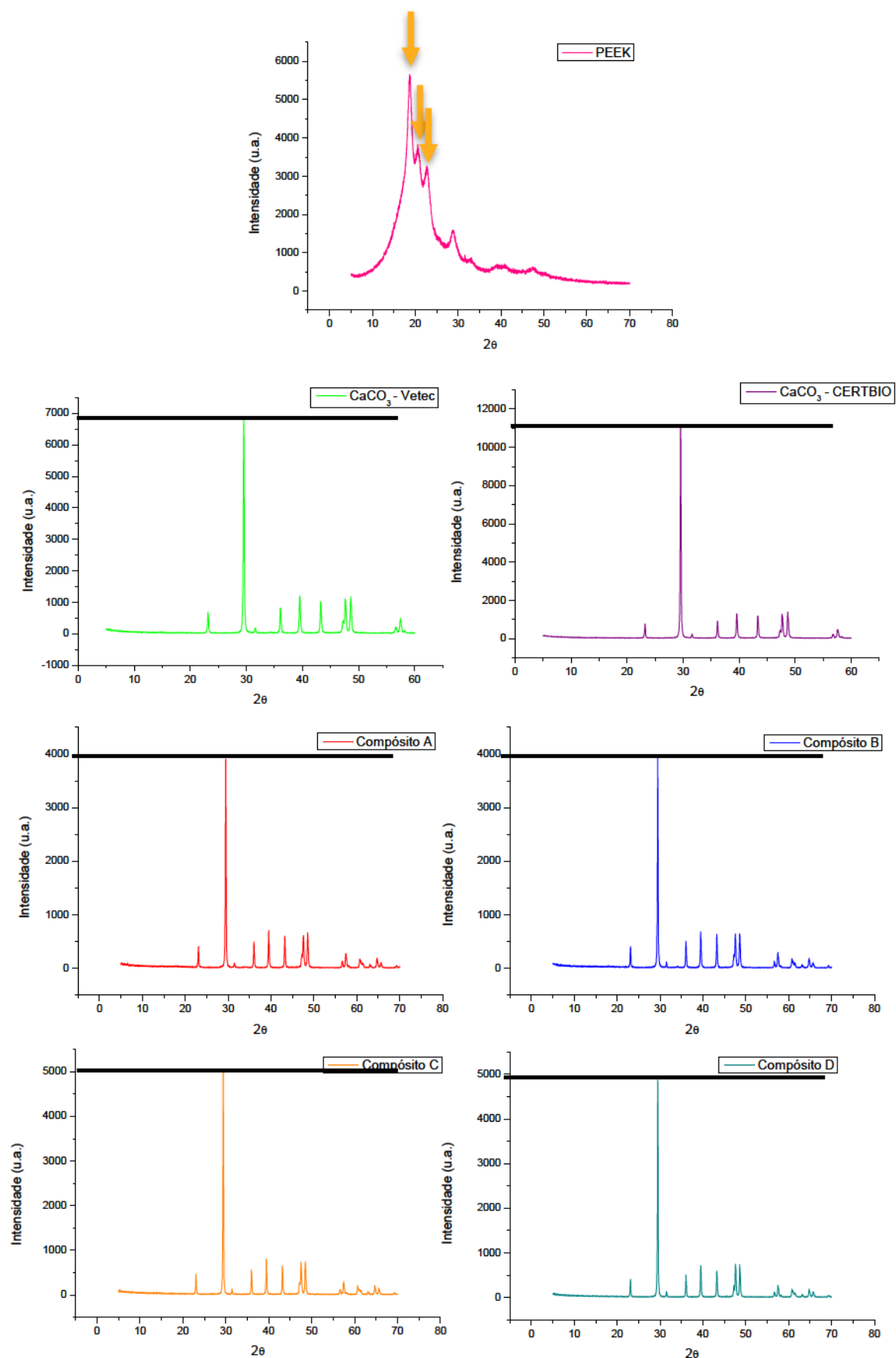


Figura 17 - Difratoograma do PEEK,  $\text{CaCO}_3$  - Vetec,  $\text{CaCO}_3$  - CERTBIO, Compósito A, Compósito B, Compósito C e Compósito D.

O difratograma do PEEK, na Figura 17, apresenta três picos de alta intensidade pertencente aos planos de difração (1 1 3), (2 0 0) e (2 1 3), sendo em

torno de 21°, 22,6° e outro por volta de 28,7°. Os resultados obtidos foram semelhantes a trabalhos anteriores (Almasi *et al.*, 2014). Logo, o difratograma do PEEK apresentou picos característicos de um polímero semicristalino.

O CaCO<sub>3</sub> – Vetec utilizado na pesquisa apresentou picos característicos do carbonato de cálcio na forma de calcita, corroborando com resultados de outros pesquisadores (Freire e Holanda, 2007), pois os cristais de calcita exibem morfologia romboédrica, típica para esta forma cristalina, orientadas predominantemente na direção cristalográfica (1 0 4), como mostra o pico intenso em 29,4°.

O CaCO<sub>3</sub> fornecido pelo CERTBIO, é também na forma de calcita, com morfologia romboédrica, com uma intensidade maior em 11217 no ângulo 29,5° logo os resultados dos dois CaCO<sub>3</sub> foram semelhantes. Os dois carbonatos apresentaram um perfil de material cristalino.

Portanto, os resultados obtidos no DRX mostraram que os dois tipos de carbonatos de cálcio que foram incorporados ao PEEK nos compósitos A, B, C e D, apresentaram uma diminuição nas intensidade dos picos característicos do carbonato em 29,4° e 29,5° nos quais apresentaram uma fase cristalina de menor intensidade.

Com o aumento da concentração do carbonato de cálcio no PEEK para obtenção dos compósitos B e D, pode-se observar que as fases cristalinas com maior intensidade foram obtidas no compósito com maior concentração de CaCO<sub>3</sub>.

Logo, os dois tipos de CaCO<sub>3</sub> utilizados apresentaram características semelhantes, bem como os compósitos, A, B, C e D também apresentaram semelhanças nos seus picos.

#### **4.5 Análise Termogravimétrica (TG)**

A curva de análise termogravimétrica do CaCO<sub>3</sub> – Vetec é ilustrado na Figura 18.

Foi possível observar que a decomposição ocorre em três etapas. A primeira etapa ocorre em uma temperatura 25 °C – 100 °C, referente a perda de umidade do material. A segunda etapa ocorre a decomposição de 200 - 400 °C com perda de massa em torno de 3,5%, não apresentando picos referentes a matéria orgânica.

Já na terceira etapa tem-se uma grande perda de massa em torno de 40%, referente ao  $\text{CaCO}_3$ , o que indica estabilidade térmica até 560 °C. Resultados semelhantes foram reportados por outros autores (Barbosa, 2011; Li *et al.*, 2013).

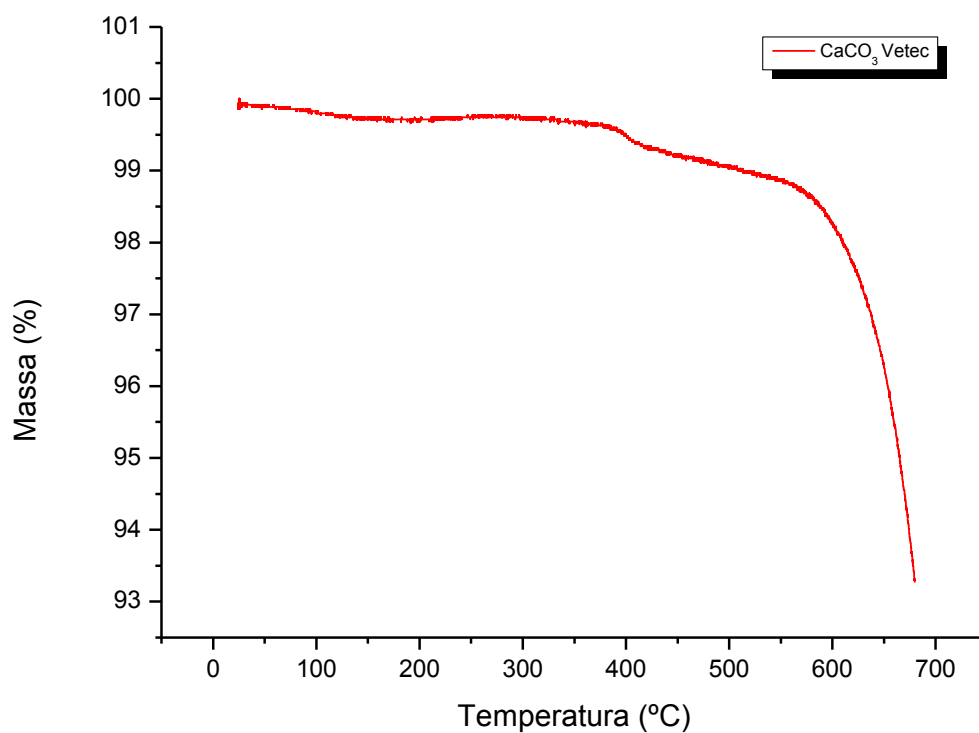


Figura 18 - Curva TG do  $\text{CaCO}_3$  – Vetec, sob razão de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio líquido. **Fonte:** Própria (2017).

A curva de perda de massa obtida para o  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO é ilustrada na Figura 19.



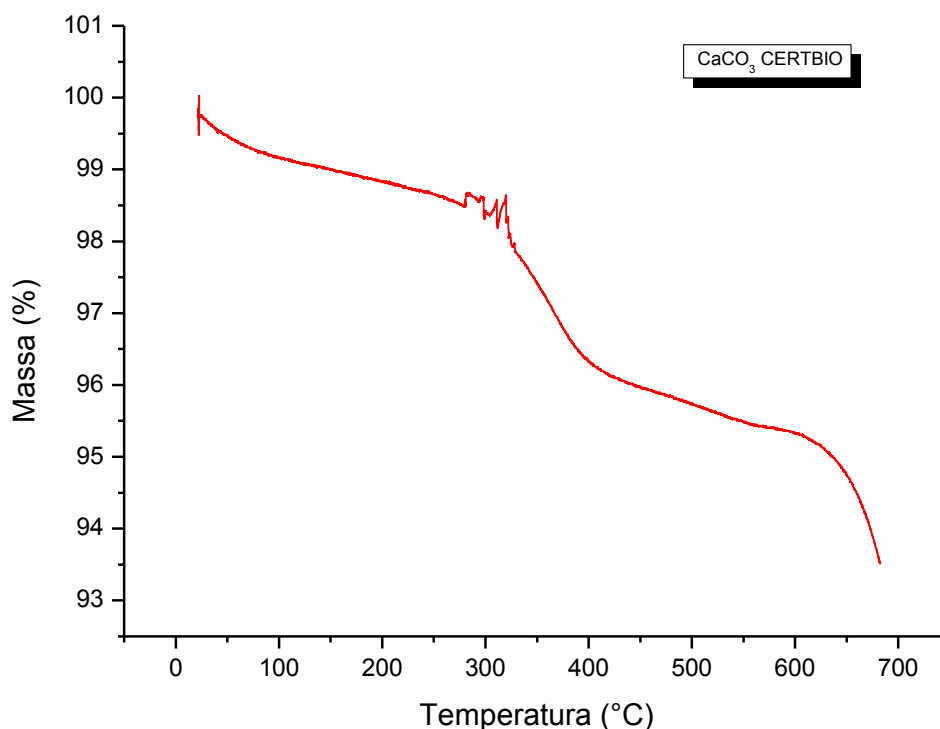


Figura 19 - Curva TG do CaCO<sub>3</sub> – CERTBIO sob razão de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio líquido. **Fonte:** Própria (2017).

Para a curva TG do CaCO<sub>3</sub> a decomposição ocorre em três etapas. Na primeira etapa acontece a remoção de água com perda de massa entre 25 e 100 °C, em torno de 1,3%. A seguir, observa-se a segunda etapa que se verifica com a decomposição da matéria orgânica, em um intervalo de temperatura de 200-400 °C, comprovando que a coloração escura dos compósitos C e D, são provenientes da matéria orgânica no CaCO<sub>3</sub> – CERTBIO com perda de 3,15%. Em uma terceira etapa entre 590 e 700 °C, estaria relacionada à liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da decomposição do CaCO<sub>3</sub> com perda de 47,5%. Acima de 700 °C, a amostra apresenta um resíduo referente a óxido de cálcio com uma perda de 50,7%. Etapas semelhantes também foram obtidos por (Pereira *et al.*, 2009).

#### 4.5.1 Calcinação do CaCO<sub>3</sub>

A variação na coloração dos CaCO<sub>3</sub> obtidos pela calcinação está representado na Figura 20.

Através das imagens obtidas, a variação na cor do  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO é perceptível à medida que se aumenta a temperatura. Essa variação pode ser justificada pela presença de matéria orgânica, como foi comprovado pela análise termogravimétrica. Já o  $\text{CaCO}_3$  – Vetec, manteve a coloração branca mesmo quando a temperatura era aumentada, isso é explicado pela obtenção de um carbonato mais puro. O  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO retornou a coloração branca quando foi submetido a uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , pois, a essa temperatura, ele torna-se óxido de cálcio.

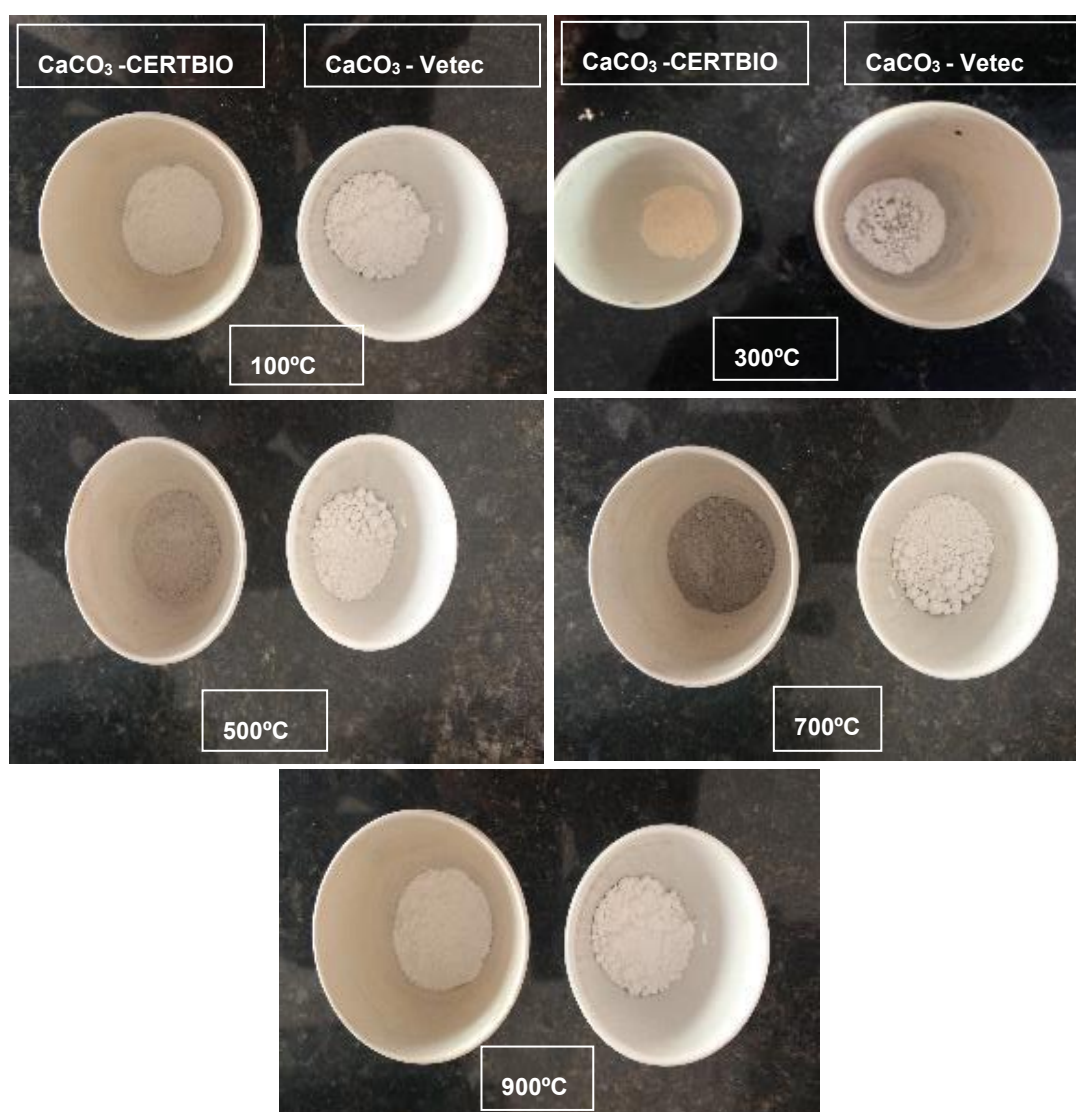


Figura 20-Variação de cor do carbonato de cálcio. **Fonte:** Própria (2017).

A Tabela 9 mostra os resultados da pesagem do material durante o teste para identificação da presença de matéria orgânica com a massa em (g) e (%), para uma melhor compreensão.

Além da análise de cor, foi realizado um acompanhamento da pesagem do material para comparar com a perda de massa obtida na análise termogravimétrica. Os resultados obtidos na pesagem do material em cada temperatura utilizada no teste, foram aproximados aos obtidos na análise termogravimétrica. Com o teste em mufla dos carbonatos, o  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO foi o que apresentou maior perda, com 63,7%, corroborando com os resultados obtidos no TGA. O  $\text{CaCO}_3$  – Vetec, apresentou uma perda 38,4%.

Tabela 9 - Perda de massa (g) do  $\text{CaCO}_3$  em forno mufla.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Massa (g) do <math>\text{CaCO}_3</math> - Vetec</b>	<b>Massa (%) do <math>\text{CaCO}_3</math> - Vetec</b>	<b>Massa (g) <math>\text{CaCO}_3</math> - CERTBIO</b>	<b>Massa (%) <math>\text{CaCO}_3</math> - CERTBIO</b>
<b>100</b>	1,01	0,2	1,01	0,4
<b>300</b>	1,01	0,98	1,00	2,54
<b>500</b>	1,00	2,94	0,96	5,88
<b>700</b>	0,98	4,90	0,94	7,84
<b>900</b>	0,86	29,41	0,54	47,06
<b>Total</b>		<b>38,43</b>		<b>63,72</b>

**Fonte:** Própria (2017).

#### **4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Os resultados obtidos pela análise de Calorimetria Exploratória Diferencial do PEEK,  $\text{CaCO}_3$  – Vetec,  $\text{CaCO}_3$  – CERTBIO, Compósito A, Compósito B, Compósito C e Compósito D estão representado na Figura 21.

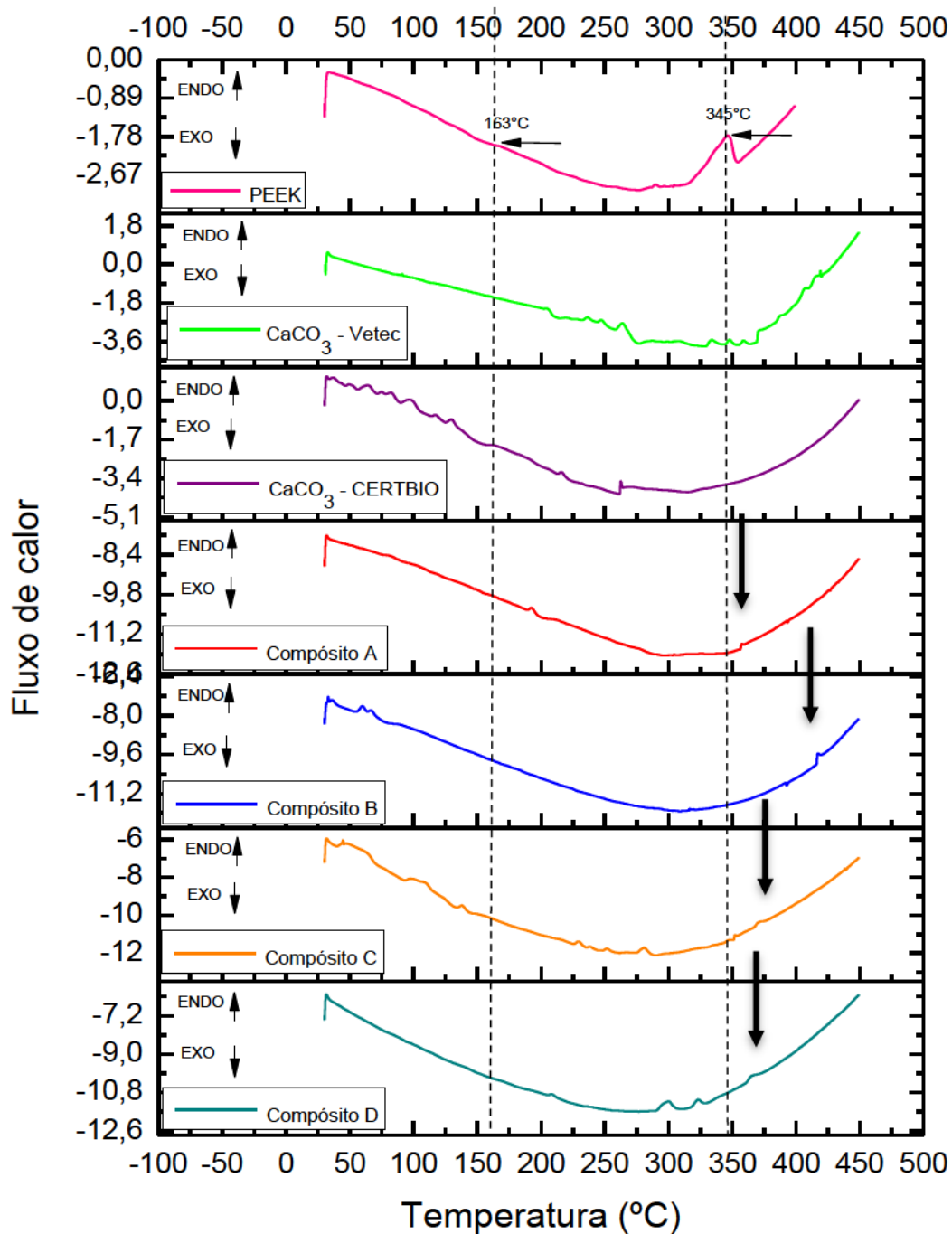


Figura 21 - Termograma do PEEK, CaCO<sub>3</sub> - Vetec, CaCO<sub>3</sub> - CERTBIO, Compósito A, Compósito B, Compósito C e Compósito D.

As propriedades do PEEK e seus compósitos podem ser influenciados pelas condições do tratamento térmico. A análise por DSC do PEEK e dos compósitos A, B, C e D foi realizada a fim de avaliar as possíveis alterações dos picos.

Analisando a curva do DSC referente ao PEEK, observou-se que o material possui ( $T_g$ ) entre 125 -165 °C e a ( $T_m$ ) entre 320 e 360 °C. O pico da ( $T_g$ ) identificado foi em 163°C e a ( $T_m$ ) foi em 345 °C. Segundo (Krishna *et al.*, 2006), a degradação da cadeia principal do PEEK ocorre por volta de 490°C.

As curvas dos CaCO<sub>3</sub> - Vetec, não se observou eventos, uma vez que a temperatura utilizada foi insuficiente para acompanhar possíveis transições de fases. Na curva do CaCO<sub>3</sub> – CERTBIO, apresenta de matéria orgânica presente na faixa de temperatura de 200 – 250 °C, corroborando com resultados do FTIR e TGA.

As curvas obtidas para os compósitos apresentaram foi observado um deslocamento do pico referente a  $T_m$  do PEEK. Isso foi observado em todos os compósitos.

Para os compósitos A, B, C e D, as curvas características do CaCO<sub>3</sub> se mantiveram. À medida que se aumentou a concentração do CaCO<sub>3</sub>, para os compósitos B e D, as curvas se aproximaram ainda mais da curva referente ao CaCO<sub>3</sub>.

Os resultados obtidos no DSC da Figura 21 mostraram que a resistência térmica do PEEK foi influenciada ao ser adicionado no carbonato de cálcio.

#### **4.7 Citotoxicidade**

A biocompatibilidade é de fundamental importância para que um material seja aplicado como biomaterial, pois essas matérias não devem conter substância tóxica e nem desencadear reações adversas.

O gráfico de avaliação citológica, a partir das células L929, de todos os compósitos obtidos está representado na Figura 22. Estes resultados estão apresentados com erro padrão.

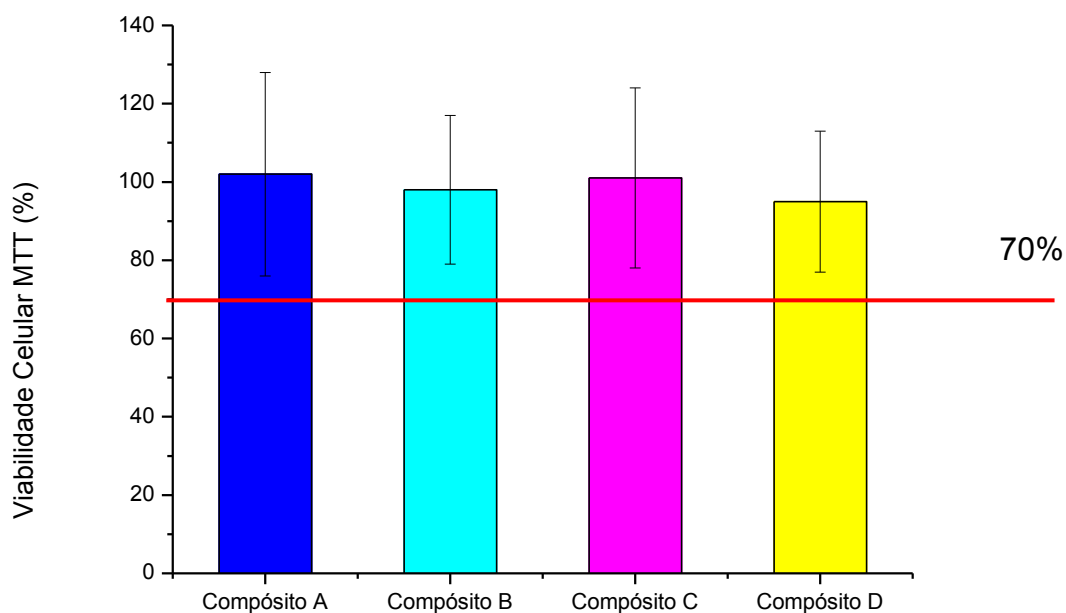


Figura 22 -Gráfico de avaliação citologica com células L929, dos compósitos A, B, C e D.

Através da Figura 22, é possível observar que as atividades metabólicas celulares dos compósitos foram  $102\% \pm 26$  para o compósito A,  $98\% \pm 19$  para o compósito B,  $101\% \pm 23$  para o compósito C e  $95\% \pm 18$  para o compósito D. Quando a viabilidade celular do material for maior que 70%, ele é considerado não citotóxico.

Portanto, têm-se que toda as amostras de compósitos avaliadas apresentaram viabilidade celular acima do índice de citotoxicidade 70%, determinando que estas amostras não apresentam efeitos citotóxicos em contato com a linha celular L929.

#### 4.8 Adesão Celular

A morfologia dos compósitos A, B, C e D após o ensaios de adesão celular *in vitro* e analisada por MEV está apresentada na Figura 23

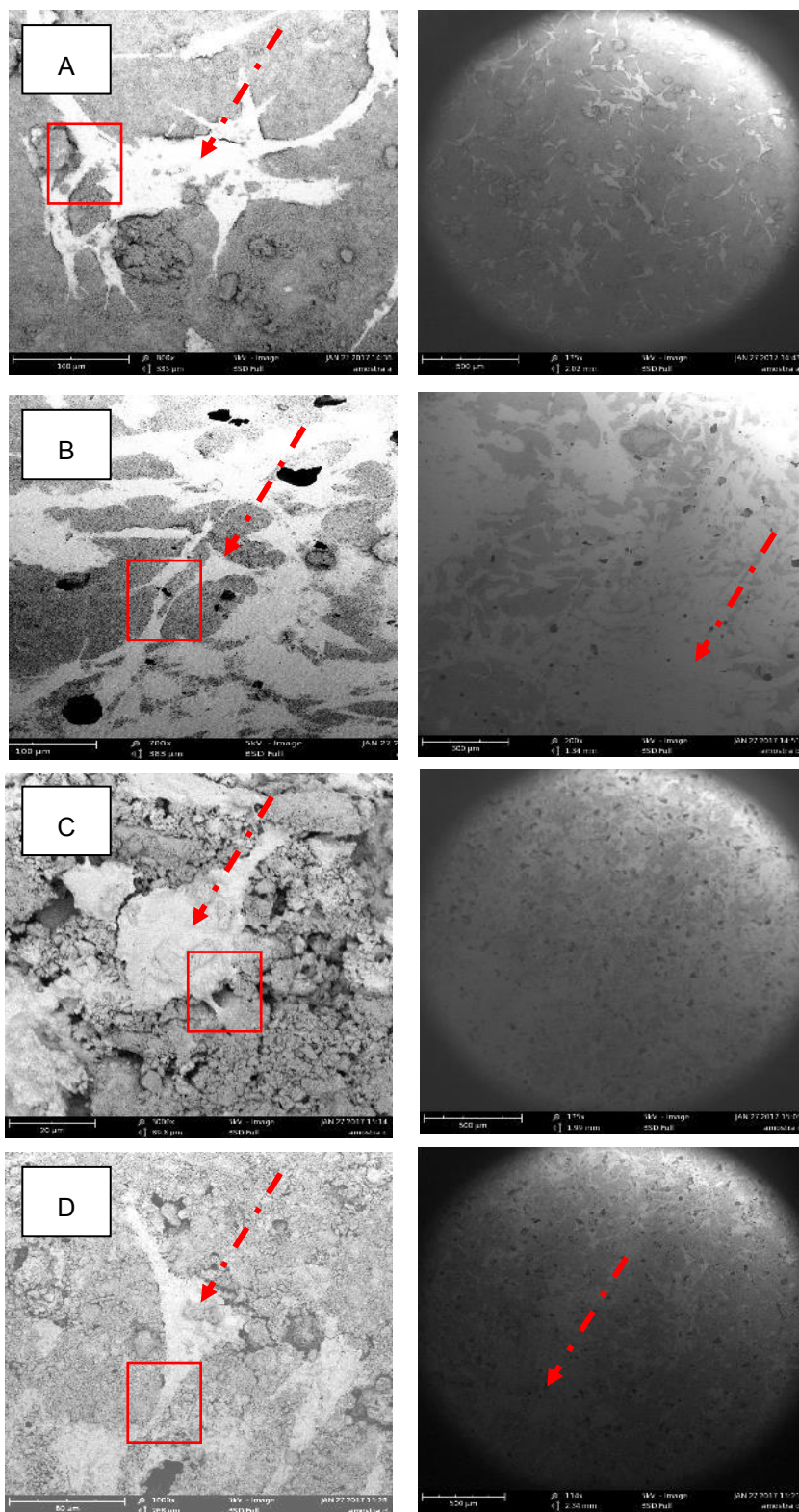


Figura 23 - Micrografias por MEV dos compósitos A, B, C e D. (A) 800x e 135x (B) 700x e 200x (C)3000x e 135x (D) 1000x e 114x.

As imagens foram obtidas em diferentes regiões dos compósitos.

Com base nas micrografias obtidas foi possível observar que após 7 dias de cultivo celular, as células demonstraram capacidade para aderir a todas as superfícies dos compósitos. As células aderidas se apresentaram de forma cilíndrica e achatadas ao longo dos compósitos.

Além disso, essas exibiram prolongamentos celulares mais densos formando um tapete celular, os quais são característicos de seu desenvolvimento e viabilidade.

As diferenças mais evidentes entre as superfícies analisadas, se observa a quantificação no desenvolvimento celular. Neste estudos os compósitos B e D se apresentaram com maior crescimento celular nas superfícies analisadas, indicando que a resposta biológica para esses compósitos ocorreram de forma mais rápida. Nesta etapa de experimento *in vitro* é evidente a influência da concentração do  $\text{CaCO}_3$ . Os compósitos A e C também apresentaram crescimento, as com uma velocidade de desenvolvimento celular menor.

Desta forma, os compósitos desenvolvidos mostraram um bom substrato para aderência e desenvolvimento celular.



## 5 CONCLUSÃO

A partir do objetivo da pesquisa, os compósitos de PEEK/CaCO<sub>3</sub> em diferentes concentrações, foram obtidos de forma eficaz com a metodologia utilizada.

Através da caracterização por MEV foi possível observar que os tamanhos das partículas do CaCO<sub>3</sub> influenciaram na compactação, além de aumentar o número de vazios das amostras. Isso foi identificado nos compósitos 25%PEEK/75%CaCO<sub>3</sub> e 20%PEEK/80%CaCO<sub>3</sub> – CERTBIO. A concentração do carbonato de cálcio também influenciou no aparecimento de vazios.

Todos os compósitos foram analisados por FTIR, DSC e DRX, evidenciando a presença do PEEK e CaCO<sub>3</sub>, sem a presença de novas bandas, picos ou transições de fases. Esses resultados demonstram que não ocorreu interações químicas entre eles.

No que diz respeito aos compósitos, pode ser um indicativo para aplicação como biomaterial, dado que os ensaios biológicos *in vitro* de citotoxicidade e adesão celular indicaram que o material se mostrou favorável para adesão e desenvolvimento celular, principalmente para as amostras que possuíam maior concentração de CaCO<sub>3</sub>, compósitos 20%PEEK/80%CaCO<sub>3</sub> – Vetec e 20%PEEK/80%CaCO<sub>3</sub> - CERTBIO.

Portanto, verifica que os compósitos obtidos pela técnica de compressão a frio seguida de um tratamento térmico, são promissores para o estudo de suporte ósseo, uma vez que o compósito combina principalmente as propriedades mecânicas do polímero PEEK com a biodegradabilidade do carbonato de cálcio.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento da pesquisa surgiram algumas ideias e possíveis avanços referente a melhoria no processo de obtenção dos compósitos. Logo, sugere-se:

- Avaliar uma nova rota para obtenção de PEEK poroso com a extração do  $\text{CaCO}_3$  em HCl.
- Utilizar concentrações menores de carbonato de cálcio, como por exemplo 60%PEEK/40% $\text{CaCO}_3$ .
- Utilizar diferentes tempos de tratamento térmico, para avaliar as propriedades térmicas.
- Utilizar a técnica de extrusão para processar os compósitos e comparar com os compósitos obtidos pela técnica de moldagem por compressão a frio e posterior tratamento térmico
- Variar os parâmetros como carga e tempo na moldagem por compressão a frio, com o objetivo de diminuir os vazios existentes nos compósitos.
- Realizar Análise Termogravimétrica (TGA) para os compósitos para comparar com os resultados obtidos do TGA dos  $\text{CaCO}_3$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMASI, D.; IZMAN, S.; ASSADIAN, M.; GHANBARI, M.; KADIR, A. M. Crystalline há coating on PEEK via chemical deposition. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 1034-1040, 2014.

ARCOS, D.; REGÍ, M. V-. Bioceramics for drug delivery. **Acta Materialia**, v. 6 n° 3, p. 890-911, 2013.

ASTM F2778 – 09: Standart Test Method for Measurement of Percent Crystallinity of Polyetheretherketone (PEEK) Polymers by Means of Specular Rflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (R-FTIR) (2015).

ASTM D3418 – 15: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (2015)

ASTM D695 – 15: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics (2015).

ASTM D7774-12. Standard Test Method for flexural Fatigue Properties of Rigid Plastics (2012).

BARBOSA, R. C. **Compósitos Quitosana/Carbonato de Cálcio para Utilização em Cânulas de Fístula Ruminal**. 2011. 119f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande-PB.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. **Os Polimorfos de Carbonato de Cálcio – Uma Síntese Fácil de Aragonita**. **Quimica Nova**, v. 31, n. 1, 178-180, 2008.

BERRETTA, S.; EVANS, K. E.; GHITA, O. Processability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS). **European Polymer Journal**, v. 68, p. 243–266, 2015.

BITTENCOURT, B. A. **Moldagem por Compressão a Frio do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular**. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande-PB.

BRIEN, F. J. O. Biomaterials and scaffolds for tissue engineering. **Materials Today**, v. 14, n. 3, 2011.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 7º ed., 2008.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 8º ed., 2009.

DOROZHKIN, S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates. **Biomaterials**. v. 31, n. 7, p. 1465-1485, 2010.

FAN, J. P.; TSUI, C. P; TANG, C. Y.; CHOW, C. L. Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite. **Biomaterials**. v. 25, n. 23, p. 5363–5373, 2004.

FAN, J. P.; TSUI, C. P; TANG, C. Y. Modeling of the mechanical behavior of HA/PEEK biocomposite under quasi-static. **Materials Science and Engineering**. v. 382. p. 341-350, 2004.

FOCATIIS, D. S. A. DE. Tooling for near net-shape compression molding of polymer specimens. **Polymer Testing**. v. 31, n. 4, p. 550-556, 2012.

FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Reciclagem de resíduo casca de ovo em massa cerâmica para revestimento poroso, In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2007. Salvador, BA. **Anais**.

FU, S. Y.; FENG, X. Q; LAUKE, B. MAI, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, 2008.

GATTI, M. C. A; SILVA, R. V. da; TARPANI, J. R. Análise Térmica do Laminado PEEK/Carbono Submetido a Diferentes Rotas de Processamento. **Revista Matéria**. v. 11, n. 3, p. 332 – 339, 2006.

GARAY, A. C. **Efeito da Adição de Carbonato de Cálcio em Compósitos Poliméricos Moldados por RTM e RTM Light**. 2010. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre-RGS.

GOMES, L. C.; LELLO, B. C.; CAMPOS, J. B.; SAMPAIO, M. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**. v. 58, p. 448–452, 2012.

GOYAL, R. K, TIWARI, A. N., NEGI, Y. S. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites: Correlation with Halpin–Tsai model Halpin-Tsai. **Materials Science and Engineering**, v 491, p.230-236, 2008.

HE, F.; ZHANG, J.; TIAN, X.; WU, S.; CHEN, X. A facile magnesium-containing calcium carbonate biomaterial as potential bone graft. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 136, n. 1, p. 845-852, 2015.

HOQUE, MD. E.; SHEHRYAR, M.; ISLAM, K. MD. Processing and characterization of cockle shell calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) bioceramic for potential application in bone tissue engineering. **Materials Science & Engineering**. v.2, 2013.

IVEKOVIĆ, A.; NOVAK, S.; LUKEK, M.; KALIN, M. Aqueous electrophoretic deposition of bulk polyether ether ketone (PEEK). **Journal of Materials Processing Technology**. v. 223, p. 58-60, 2015.

JONES, R. M. **Mechanics of composite materials Mechanics of Composite Materials**. 1999. ISBN 1-56032-712-X.

KRISHNA, P.; PARK, J. S.; YANG, T. H.; LEE, Y. -W; KIM, C. S. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**. v 163, p.2-8, 2006.

KURTZ, S. M.; DEVINE, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**, v. 28, n. 32, p. 4845–69, 2007.

**KURTZ, S. M.** PEEK Biomaterials Handbook. **Plastic Desing Library, 2012**. ISBN 13: 978-1-4377-4463-7

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518–522, 2000.

LA CROIX, S. P.; JÓAO, M.; NÓBREGA, M. C. Prensagem Uniaxial de Cerâmica Dental. 1998.

LEEUWENBURGH, S. C. G.; ANA, I. D.; JANSEN, J. A. Sodium citrate as an effective dispersant for the synthesis of inorganic-organic composites with a nanodispersed mineral phase. **Acta Biomaterialia**. v. 6, p 836-844, 2010.

LI, X-G.; LV, Y.; MA, B-G.; WANG, W-Q.; JIAN, S-W. Decomposition kinetic characteristic of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**. 2013.

LI, J.; CHEN, Y.; YIN, Y.; YAO, F.; YAO, K. Modulation of nano-hydroxyapatite size via formation on chitosan–gelatin network film in situ. **Biomaterials**. V. 28, p. 781-790, 2007.

MAZUR, R. L.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Avaliações térmica e reológica da matriz termoplástica PEKK utilizada em compósitos aeronáuticos. **Polímeros**, v. 18, p. 237–243, 2008.

MONICH, P. R.; HENRIQUES, B.; DE OLIVEIRA, N. P. A.; SOUZA, M. C. J.; FREDEL, C. M. Mechanical and biological behavior of biomedical PEEK matrix composites: A focused review. **Materials Letters**, v. 185, p. 593-597, 2016.

NAJEEB, S. ZAFAR, M. S.; KHURSHID, Z.; SIDDIQUI, F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 60, n. 1, p. 12–19, 2015.

ORÉFICE, R. L.; HENCH, L. L.; BRENNAN, A. B. Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences**, v. 23, n. 1, p. 1–8, 2001.

PARK, C.H. **Compression molding in polymer matrix composites**. Woodhead Publishing Limited, 2012.

PEEK. Polyetheretherketone. 2014. Disponível em <<http://www.sdplastics.com/peek.html>>.

PEREIRA, J. G.; OKUMURA, F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T.G. Termogravimetria: Um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**, v.32, p. 1661-1666, 2009.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. CK; MORAES, A. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

QUEIROZ, R. A. S. **Compósito de Policaprolactona e Carbonato de Cálcio (PCLC): Um Novo Biomaterial para Enxerto**. 2006. 115f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife – PE.

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., & LEMONS, J. E. Biomaterials science: a multidisciplinary endeavor. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**, p. 1-9, 2004.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Introduction-biomaterials science: An evolving, multidisciplinary endeavor. **Biomaterials Science**, p. 1-20, 2013.

REGO, B. T. **Avaliação do Comportamento Mecânico de Nanocompósito de PEEK/nHA Sob Curta e Longa Duração Para Aplicação Como Biomaterial**. 2012. 168f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP.

RUBERT, S. C. G.; CALAS, M. D. M.; BARBERÁ, A. G. Analysis of the feeding system in the injection process of peek in fixed partial dentures. **Procedia Engineering**, v. 132, p. 1021-1028, 2015.

SANTOS, G. A . **Produção de compósito à base de polihidroxitirato e hidroxiapatita para aplicação como biomateriais**. 2013. 115f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco. Juazeiro - BA.

SILVA, I. L. A.; **Propriedades e Estruturas de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas de Juta**. 2014. 110f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes-RJ.

SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na Odontologia : panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da Associação Paulista de Cirurgios Dentistas**, v. 67, n. 3, p. 178–183, 2013.

SOUTO, E. C. S. **Estudo de Condições Operacionais para Obtenção de Carbonato de Cálcio Precipitado**. 2008. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG.

SU, J. LIANG, X.; ZHOU, Q.; ZHANG, G. WANG, H.; XIE, L.; ZHANG, R. Structural characterization of amorphous calcium carbonate-binding protein: an insight into the

mechanism of amorphous calcium carbonate formation. **The Biochemical Journal**, v. 453, n. 2, p. 179–186, 2013.

VECHTA, I. K. **Bewertung des Belastungs- und Verformungsverhaltens ausgewählter PEEK-Compounds für zahnärztliche Anwendungen**. 2015. 123f. Tese (Doutorado em Medicina Dentária). Programa de Pós-graduação em Medicina, Faculdade de Medicina Charité - Centro de Odontologia, Berlim-Germany.

ZHANG, G.; LI, W. -Y.; CHERIGUI, M.; ZHANG, C. Structures and tribological performances of PEEK (poly-ether-ether-ketone)-based coatings designed for tribological application. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 1, p. 39–44, 2007.

ZAVAGLIA, C.; DA SILVA, M.P.; **Feature Article: Biomaterials**. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016. ISBN 9780128035818.

YARLAGADDA, P. K.; CHANDRASEKHARAN, M.; SHYAN, J. Y. M. Recent advances and current developments in tissue scaffolding. **Bio-medical Materials and Engineering**, v. 15, n. 3, p. 159–177, 2005.

WANG, L., ELE, S., LIANG, S., MU, Z., WEI, J., DENG, F., DENG, Y., WEI, S. Polyetheretherketone/nano-fluorohydroxyapatite composite with antimicrobial activity and osseointegration properties. **Biomaterials**, v.35, p. 6758-6775, 2014.