

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

Flavia Suzany Ferreira dos Santos

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ESTRUTURAS DE PEEK

Campina Grande – PB

2017

Flavia Suzany Ferreira dos Santos

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ESTRUTURAS DE PEEK

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

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237m Santos, Flavia Suzany Ferreira dos.
Modificação da superfície de estruturas de PEEK / Flavia Suzany
Ferreira dos Santos. – Campina Grande, 2017.
72 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 Vinicius Lia Fook".
Referências.

1. Polímeros. 2. Polímero Poli (éter-éter-cetona) - PEEK. 3.
Biomateriais. 4. Modificação de Superfície. 5. Partículas – Lixiviação. I.
Fook, Marcus Vinicius Lia. II. Título.

CDU 678.7 (043)

VITAE DO CANDIDATO

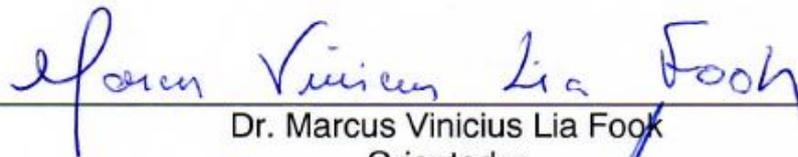
- Química Industrial pela UEPB (2014).
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2017).

Flavia Suzany Ferreira dos Santos

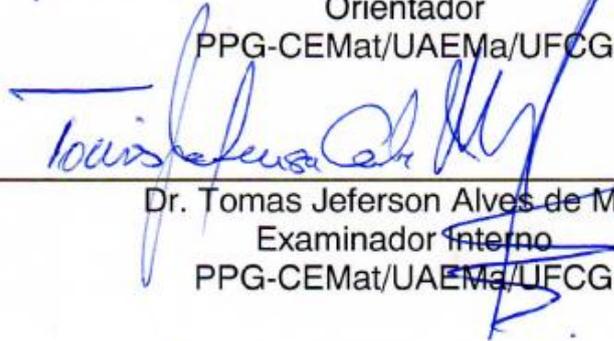
MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ESTRUTURAS DE PEEK

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**.

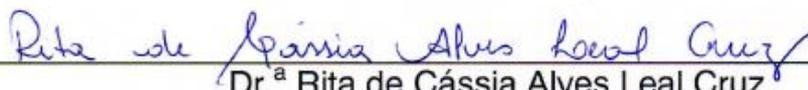
Aprovado em: 23/02/2017



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.ª Rita de Cássia Alves Leal Cruz
Examinadora Externa
CERTBIO

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Marco Antonio dos Santos e Elaine
Ferreira dos Santos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda força que tem me dado e por tudo que tem feito ao longo dos meus dias em cada amanhecer, por sempre estar presente em minha vida buscando me mostrar o melhor caminho a ser seguido através do meu guia espiritual.

Agradeço a minha família, por toda a torcida e incentivo. A minha mãe Elaine por toda educação que me deu mesmo passando por diversas dificuldades nunca deixou de demonstrar o seu cuidado diário com seus filhos, por ter me ensinado os melhores caminhos a serem seguidos baseados nos ensinamentos de Deus. Ao meu pai Marco Antonio, pilar de sustentação de toda nossa a família, sempre muito batalhador e dedicado a sua profissão, pelo incentivo diário, dicas, pela ajuda sempre que precisei, pelos conselhos e ensinamentos de uma pessoa experiente.

Agradeço ao meu amigo, namorado, companheiro de todos os momentos Dhiego por toda sua ajuda nos momentos fáceis e principalmente nos difíceis, por todo incentivo e motivação, você foi uma das pessoas com a qual eu mais partilhei deste momento e sou extremamente grata por te ter ao meu lado.

Ao meu orientador, Professor Dr. Marcus Vinicius Lia Fook, por todo apoio e confiança. Pelo esforço em estruturar e disponibilizar o laboratório CERTBIO, tornando os nossos dias mais agradáveis.

Ao Pós-Doc. Thiago Fideles, e Rita de Cássia meu agradecimento por todo apoio, amizade, por toda a ajuda e contribuição científica, por todas suas correções e observações.

Aos professores Dr. Rômulo Navarro e Miguel Ángel Rodríguez Barbero e Dr.^a Maria Roberta pela contribuição científica e ajuda.

As minhas duas companheiras de jornada Valéria e Mayelli, por toda amizade construída, parceria e por dividir comigo as angústias e alegrias, sem a ajuda de vocês tudo seria mais difícil.

Aos meus colegas do CERTBIO, Keyt, Hugo, Klaidson, Marcio, Otto, Gloria, Imara, Baú, Willian, Glauber, Kleilton, Evelle, Jucélia, Gislaine, Daniel, Samuel, Felipe, Josué, por toda a amizade construída, toda diversão e por todo o apoio.

Em especial a, Lívia, Cris e Milena, por serem sempre solícitas, por todas as ideias, ajuda e contribuições no aperfeiçoamento deste trabalho.

A Raphael, doutorando do programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, por toda a ajuda prestada.

A todo o pessoal no NGI, em especial a, Toninho, Pedro, Tânia, Suyana. Meus agradecimentos também a Sr. Sérgio e Antônio, que estão sempre a disposição para ajudar a todos sem medir esforços.

A Paulinha, por ser essa pessoa alegre que contagia a todos e por todas as mensagens de tranquilidade, paz e harmonia.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) pela oportunidade e estrutura concedida.

A todos os Docentes do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Ao coordenador da pós-graduação professor Dr. Romualdo, e aos funcionários da coordenação de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, a André e Márcia por toda colaboração, ajuda e paciência.

Ao laboratório de ensaios mecânicos da unidade acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo suporte financeiro.

RESUMO

O polímero poli (éter-éter-cetona) – (PEEK) é conhecido como um biomaterial alternativo para a substituição de materiais metálicos implantáveis. No entanto, para aplicações biomédicas ele é biologicamente inerte, impedindo uma interação entre o implante e os tecidos ósseos adjacentes. Uma das maneiras de superar o caráter inerte do PEEK é a modificação física da sua superfície pelo método de lixiviação de partículas. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo modificar a superfície do PEEK pelo processo de lixiviação de partículas. Foi utilizada a técnica de deposição de uma camada de NaCl sobre o polímero. Esse material foi submetido a uma carga de 6 toneladas seguido de tratamento térmico a 390 °C durante três diferentes tempos. Após o resfriamento, as amostras foram submetidas ao processo de lixiviação de partículas de NaCl e em seguida, caracterizadas por: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR), microscopia ótica (MO), distribuição das cavidades, retineidade, resistência a compressão e citotoxicidade. Nas análises de FTIR foram encontradas vibrações típicas do polímero PEEK. Foi observado também que o aumento excessivo do tempo de exposição ao tratamento térmico provocou uma possível redução da carbonila à hidroxila. No MO foi observado que este aumento no tempo de tratamento térmico conduziu as amostras a uma melhor conformação, como consequência de uma melhor fusão do polímero, porém provocou uma menor efetividade na lixiviação das partículas de NaCl. A amostra com tempo intermediário de tratamento térmico foi a que apresentou maior remoção de NaCl no processo de lixiviação, apresentando cavidades com tamanhos ideais para promover uma regeneração óssea adequada e maior rugosidade na superfície modificada. Sendo esta escolhida para realização do ensaio biológico de citotoxicidade e ensaio mecânico de resistência à compressão. Concluindo-se então que a mesma apresentou viabilidade celular acima do previsto pela norma ISO 10993-5 2009, contudo, foi observado que em relação as propriedades mecânicas, alguns ajustes devem ser realizados no processamento. Pois a modificação da superfície do PEEK, e o método de processamento ocasionaram alterações nas propriedades mecânicas da amostra. A técnica desenvolvida neste estudo demonstrou-se efetiva para a obtenção das amostras de PEEK com superfície modificada com diferentes tempos de tratamento térmico, considerando os aspectos de processamento. Podendo, então concluir que o mecanismo de lixiviação

promoveu a modificação da superfície do PEEK.

Palavras-chave: PEEK. Modificação de superfície. Lixiviação de partículas.

ABSTRACT

The poly (ether-ether-ketone) polymer (PEEK) is known as an alternative biomaterial for the replacement of implantable metal. However, for biomedical applications it is biologically inert, preventing good interaction between the implant and adjacent bone tissues. One way to overcome the inert character of PEEK is the physical modification of its surface by the method of particle leaching. Thus, this work aimed to develop and characterize PEEK structures with modified surface. The technique of deposition of a layer of NaCl on the polymer was used. This material was subjected to a load of 6 tons followed by heat treatment at 390 ° C for three different times. The samples were submitted to the leaching process of NaCl particles and then characterized by FTIR, optical microscopy (MO), cavity distribution, rectilinearity, compressive strength, and cytotoxicity. Typical PEEK polymer vibrations was found, and it was observed that the excessive increase of the exposure time to the heat treatment occurred a possible reduction of the carbonyl to hydroxyl. Once the times was increases, the heat treatment led the samples to a better conformation. This behavior could be explain by a better melting. However, caused less effectiveness in the leaching of NaCl particles. The sample with intermediate heat treatment time was the one with the highest removal of NaCl in the leaching process, cavities with ideal sizes to promote adequate bone regeneration and greater roughness on the modified surface. This being chosen for the accomplishment of the biological test of cytotoxicity and mechanical test of resistance to compression. It was concluded that it presented cellular viability higher than that predicted by ISO 10993-5 2009, however, it was observed that in relation to the mechanical properties, some adjustments must be made in the processing. Because the modification of the surface of the PEEK, as well as the processing method caused changes in the mechanical properties of the sample. Considering the processing aspects, the technique developed in this research was effective to obtain PEEK samples with modified surface with different thermal treatment times, and it can be concluded that the leaching mechanism promoted the modification of PEEK surface morphology.

Keywords: PEEK. Surface modification. Leaching.

PUBLICAÇÕES

Artigos aceitos em periódicos

SANTOS, F.S.F.; FERREIRA, V.P.; SA, M. D.; FOOK, M. V. L. Modificação da superfície do poli (éter-éter-cetona). **Matéria**, 2017.

SA, M. D.; **SANTOS**, F.S.F.; FERREIRA, V.P.; FOOK, M. V. L. Análise química, térmica e morfológica de compostos de PEEK/CaCO₃. **REMAP**, 2017.

FERREIRA, V.P; **SANTOS**, F.S.F.; DANTAS, M.Sá.; FOOK, M. V. L. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poli (éter-éter-cetona)(PEEK)/Hidroxiapatita(HA). **REMAP**, 2017.

Resumos publicados em anais de congressos

PIMENTEL, C.A.; REZENDE, R.A.; OLIVEIRA, M.F.; INFORCATTI N. P.; **SANTOS**, F.S.F.; SA, M. D.; FERREIRA, V. P.; SILVA, J. V. L.; FOOK, M. V. L. **3D structuring of PEEK by means of Additive Manufacturing SLS Process**. In: SBPMat, 2016, Campinas. XV Brazil MRS Meeting, 2016. São Paulo.

NASCIMENTO, I.V.S.R.; SOUZA, M.K.; FIDELES, T. B.; BARBOSA, W.T.; FERREIRA, V.P.; **SANTOS**, F.S.F.; FOOK, M.V.L. **Avaliação do efeito da reticulação em membranas de quitosana/piperina para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada**. In: 4^a Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015, Campina Grande. 4^a Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015. p. 68-68. Paraíba.

SA, M.D.; OLIVEIRA, H.M.L.; FIDELES, T.B.; **SANTOS**, F.S.F.; DANTAS, M.J.; FERREIRA, V.P.; FOOK, M.V.L. **Fio de sutura multifilamentado a base de quitosana: Uma revisão**. In: 4^a Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015, Campina Grande. 4^a Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais, 2015. Paraíba.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação entre implantes de PEEK puro, PEEK com adição de aditivos e implante metálico	21
Figura 2 - Estrutura molecular do poli-éter-éter cetona (PEEK)	22
Figura 3 - Representação esquemática da microestrutura de PEEK, que consiste em regiões amorfas e cristalinas.....	23
Figura 4 - Célula unitária ortorrômbica do PEEK	24
Figura 5 - Representação esquemática de várias técnicas de modificação de superfície: (a) superfície original, (b) superfície revestida, (c) superfície gravada, (d) superfície ativada quimicamente, (e) superfície grafitada, (f) superfície com monocamadas.....	27
Figura 6 - Fluxograma experimental.....	35
Figura 7 - Ensaio de compressão: (a) material dúctil; (b) material	37
Figura 8 - Imagens do corpo de prova prensado, antes do tratamento térmico. Fig.a: parte frontal do corpo de prova, b) parte lateral do corpo de prova com a camada de NaCl e camada de PEEK.	41
Figura 9 - FTIR para amostra controle e amostras A, B, e C (10, 25 e 50) minutos..	43
Figura 10 - Micrografias referentes à superfície lisa com diferentes tempos de tratamento térmico das amostras A(10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos)	45
Figura 11 - Micrografias referentes à secção transversal com diferentes tempos de tratamento térmico das amostras A(10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos)	47
Figura 12 - Micrografias referentes à superfície rugosa com diferentes tempos de tratamento térmico das amostras A(10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos)	48
Figura 13 - Micrografia ótica do NaCl.....	49
Figura 14 – Histograma da distribuição granulométrica no NaCl medidos no software ImageJ	50
Figura 15 - Histograma da distribuição das cavidades para as amostras A (10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos), medidos com o software ImageJ.	51
Figura 16 - Gráficos representativos do ensaio de retineidade, com limite de tolerância de 0,5mm das amostras com diferentes tempos de tratamento térmico: (A) 10 minutos, (B) 25 minutos, (C) 50 minutos	53
Figura 17 – Curva tensão x deformação para amostra B.....	55
Figura 18 - Curva tensão x deformação para amostra B e zona elástica com 5% de deformação.	56
Figura 19 - Curva tensão x deformação e MEV da secção transversal da amostra B'.	59
Figura 20 – Média da viabilidade celular para amostra B(25 minutos) de PEEK com superfície modificada.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre o módulo de elasticidade e resistência a tração de metais, cerâmicas e polímeros com os tecidos rígidos.	20
Tabela 2-Principais propriedades do PEEK	21
Tabela 3 - Principais propriedades do PEEK Vicote 702	33
Tabela 4 – Variação de tempo, carga e temperatura no processamento	40
Tabela 5 - Variação do tempo de processamento para seleção das amostras	41
Tabela 6 - Corpos de prova após o processamento e lixiviação de partículas. Superfície lisa e rugosa nos tempos de 10, 20, 25, 35, 45, 50 minutos, respectivamente	42
Tabela 7 - Número de pontos das amostras com diferentes tempos de processamento	54
Tabela 8 – Média da viabilidade celular para amostra B(25 minutos) de PEEK com superfície modificada	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM - American Society for Testing and Materials

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

ISO - Organização Internacional de Normalização

KBr – Brometo de Potássio

PEEK – Poli (éte- éter-cetona)

RPMI – Roswell Park Memorial Institute

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MTT – Brometo de 3-(4,5-dimetiliazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio

NaCl – Cloreto de Sódio

PBS – Tampão Fosfato Salino

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Biomateriais Poliméricos.....	17
2.2 Polímero poli (éter-éter-cetona)	19
2.3 Modificação da Superfície.....	26
2.4 Moldagem por Compressão.....	30
2.4.1 Moldagem por Compressão a Frio.....	31
2.4.2 Combinação da Técnica de Moldagem por Compressão a Frio e Lixiviação de Partículas para Modificação de Superfície.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais	33
3.2 Metodologia	33
3.2.1 Preparação das Amostras	33
3.2.2 Caracterização das Amostras	35
3.2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	35
3.2.2.2 Microscopia Ótica (MO)	36
3.2.2.3 Distribuição do Tamanho de Cavidades	36
3.2.2.4 Retilidade	36
3.2.2.5 Ensaio Mecânico de Resistência a Compressão.....	37
3.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.2.2.7 Citotoxicidade	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Investigação Exploratória.....	40
4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	43
4.3 Microscopia Ótica	44
4.4 Distribuição das Cavidades	49
4.5 Retilidade	52
4.6 Resistência a Compressão	55
4.7 Citotoxicidade	60
5. CONCLUSÃO	62
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXO	72

1. INTRODUÇÃO

O poli(éter-éter-cetona) - PEEK, é um polímero poliaromático, semicristalino, de cadeia linear, o qual exibe boa resistência mecânica e química, rigidez e durabilidade. Devido a estas propriedades, cerca de duas décadas após a confirmação de sua biocompatibilidade, começou-se a investigar o seu uso como um biomaterial para implantes ortopédicos, traumatológicos e espinhais (Kim et al., 2009).

Os avanços científicos e tecnológicos têm influência direta no aumento da expectativa de vida da população mundial, esses avanços acabam refletindo em diversas áreas, particularmente na medicina, o uso dos biomateriais tem desempenhado um papel cada vez mais importante para o sucesso de dispositivos biomédicos e no desenvolvimento da engenharia de tecidos para restaurar ou reestabelecer a função normal do corpo. A fratura óssea é uma das evidências clínicas de maior demanda nessa área, que pode se agravar com o envelhecimento humano ou até mesmo devido a traumas de acidentes e/ou quedas resultando em perdas ósseas (Silva, 2011; Rodrigues, 2013; Pires et al., 2015).

A perda de um órgão ou uma parte do corpo gera, além da perda da função social, também distúrbios psicológicos, logo, nesta perspectiva, tem-se utilizado vários tipos de implantes como substituto parcial ou total de qualquer tecido, órgão ou função do corpo, com a finalidade de manter e/ou alterar a qualidade de vida do paciente. Nos implantes frequentemente são utilizados materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos (Rodrigues, 2013; Chen, Liu, 2015; Ma, Tang, 2015; Zavaglia, Silva, 2016).

O desenvolvimento de materiais poliméricos tem impulsionado cada vez mais o uso de polímeros como biomateriais, sendo assim, a sua utilização desde aplicações temporárias até aplicações de caráter permanente. O polímero PEEK é bastante conhecido como um biomaterial alternativo para materiais metálicos implantáveis. No entanto, para aplicações biomédicas ele é biologicamente inerte, impedindo uma boa interação entre o implante e os tecidos ósseos adjacentes, dificultando assim sua aplicação na área biomédica. Sem a osteointegração, os implantes podem afrouxar ou migrar, causando dor, deformidade ou deficiência ao paciente. No entanto, várias abordagens têm se centrado para superar o caráter inerte do PEEK. Uma alternativa é a modificação física da sua superfície pelo método de lixiviação de partículas.

Estudos anteriores mostraram resultados satisfatórios a respeito da modificação morfológica deste polímero (Evans et al., 2015; Schwitalla et al., 2015; Siddiq, Kennedy, 2015; Ma, Tang, 2015; Deng et al., 2015; Walsh, et al., 2015; Brydone et al., 2015).

Na literatura existem estudos utilizando o PEEK como biomaterial, porém em poucos são encontrados o desenvolvimento de estruturas de PEEK com a superfície modificada pelo processo de lixiviação de partículas. A modificação física da superfície além de diminuir o caráter inerte deste material, irá propiciar uma melhor acomodação celular na região modificada promovendo uma melhor interação e proporcionando uma conduta adequada para o crescimento ósseo. Além desta modificação possuir como vantagem a restrição da rugosidade apenas na superfície do PEEK mantendo as propriedades mecânicas do material, sendo estes, considerados fatores importante para aplicações na área médica (Siddiq, Kennedy, 2015; Evans et al., 2015).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo modificar a superfície do PEEK pelo processo de lixiviação de partículas, avaliando suas propriedades físico-químicas, morfológicas, biológicas e correlacionando com o estudo do comportamento mecânico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais Poliméricos

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, em 1982, como sendo “Qualquer substância” (outra que não droga) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural que possa ser usada por um período de tempo como parte de um sistema que trate completamente ou parcialmente, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo, para isto é importante à compreensão das relações entre as propriedades, funções e estruturas dos materiais biológicos, com o objetivo de manter ou melhorar a qualidade de vida do indivíduo. Assim, os biomateriais compreendem os materiais que são empregados em implantes de qualquer tipo, até os utilizados na fabricação de instrumentos médicos e cirúrgicos que entram em contato com o organismo. Os materiais sintéticos utilizados para este fim incluem metais, polímeros e cerâmicas e também a combinação destes, chamados compósitos (Biomateriales, 2005; Park, Lakes, 2007; Lima, 2010; Zavaglia, Silva, 2016).

Quando se analisa as possibilidades de utilização de um produto como biomaterial, este deve apresentar biofuncionalidade e biocompatibilidade, assim também como bioatividade e ser bioinerte. Para que um material seja aceito em uma aplicação como biomaterial, ele deve ser submetido a uma série de ensaios, que exigem o cumprimento de normas relacionadas com o caráter não tóxico, não carcinogênico, biocompatível e não gerador de efeitos adversos no organismo. (Biomateriales, 2005; Meyers et al., 2009).

A biofuncionalidade é o conjunto de propriedades que permite ao material desempenhar a função desejada, já a biocompatibilidade descreve a resposta do sistema vivo para o material introduzido no corpo (Aparecida, 2009; Zavaglia, Silva, 2016).

A definição de biocompatibilidade foi apresentada por Williams, 2012, no Dictionary of Biomaterials:

“Capacidade de um biomaterial de desempenhar a sua função desejada no que diz respeito a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos locais ou

sistêmicos indesejáveis no destinatário ou beneficiário, e gerar uma resposta celular ou tecidual benéfica mais adequada para essa situação específica”.

Dentre esse último aspecto, a interação dos tecidos vivos com o biomaterial, associada com o tipo de resposta do organismo à presença do material, é o ponto mais desafiador no desenvolvimento de biomateriais. Os tipos de interação entre tecido-implante são fundamentalmente dependentes do tipo de material e podem ser reunidos nos seguintes grupos: tóxico, não tóxico (muitas vezes chamado de bioinerte), bioativo e biodegradável. O desenvolvimento de materiais considerados bioativos e biodegradáveis além de substituir os tecidos traumatizados também pode propiciar a recuperação do tecido danificado através da atuação em metabolismo intra e extracelular e são responsáveis pela reprodução celular e propagação dos tecidos em crescimento. O conceito de bioatividade está relacionado com a interação entre o implante e o tecido ósseo, no geral, tecidos naturais, provocam reações que favoreçam o desenvolvimento de processos como: fixação de implantes, regeneração de tecidos ou biodegradação do material. Quando essa interação não acontece, o biomaterial é dito bioinerte (Pereira et al., 1999, Rego 2012).

Com relação ao material ser bioinerte, o termo biologicamente inerte remota ao material que não tem bioatividade, impedindo boa interação com os tecidos ósseos adjacentes após a implantação, não ocorrendo nenhuma reação química entre o tecido e o implante. Exemplos de materiais bioinertes são: alumina, zircônia, titânio, polietileno, poliéterétercetona, poliuretano, polipropileno, elastômeros de silicone (Park, Bronzino, 2003; Ma, Tang, 2015).

Polímeros, tais como o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) politetrafluoroetileno (PTFE), polimetacrilato de metilo (PMMA), de poli ácido láctico (PLA), poliglicólido (PGA) e polihidroxibutirato (PHB), são amplamente utilizados em várias aplicações biomédicas. No entanto, apenas um número limitado de polímeros têm sido usados para fins de substituição óssea, devido a estes, serem flexíveis e de baixa resistência para satisfazer as exigências mecânicas como implantes ortopédicos. Ao longo dos últimos anos o PEEK e seus compostos têm atraído grande interesse por parte de cientistas e médicos, para o desenvolvimento de novos materiais bioativos. Particularmente, o PEEK tem sido amplamente promovido como possível material para aplicação ortopédica, apresentando biocompatibilidade além de possuir boa durabilidade no ambiente fisiológico (Rego 2012; Ma, Tang

2015).

2.2 Polímero poli (éter-éter-cetona)

O poli (éter-éter-cetona) pertence a maior família dos polímeros poliariletercetona (PEAK), e foi originalmente desenvolvido no final de 1970 pela indústria aeroespacial nos Estados Unidos da América (EUA). Historicamente, a disponibilidade do PEEK chegou num momento em que havia um interesse crescente no desenvolvimento de hastes e placas de fixação de fratura, com rigidez comparável a do osso. No final de 1990, o PEEK com grau de elevada pureza e implantável conhecido como PEEK-OPTIMA[®] Invibio, foi comercializado e, posteriormente aceito pela indústria de dispositivos médicos como o principal candidato termoplástico de alto desempenho para substituir os componentes de implantes de metal, especialmente em ortopedia e traumatologia (Kurtz, Devine, 2007; Kurtz, 2010; Kurtz, 2011).

O PEEK acabou ganhando aceitação generalizada como um polímero de alta resistência, biocompatibilidade, e propriedades mecânicas semelhantes às de ossos humanos quando comparados aos metais (Tabela 1). Este polímero também evita picos de tensão elevada durante a transferência de carga na interface osso-implante e em comparação com implantes metálicos tradicionais, há menos risco do efeito blindagem causado por incompatibilidade da rigidez do material entre o implante e o tecido biológico, além de possuir características radiolúcidas, ou seja, os implantes fabricados a partir do PEEK são compatíveis com diagnósticos de imagem, ao contrário dos implantes metálicos. Para aplicações como próteses e implantes de fixação a radioluscência é uma característica necessariamente crítica neste material. A sua resistência ao calor e compatibilidade química com várias técnicas de esterilização, juntamente com técnicas de moldagem de baixo custo, fazem do PEEK um material prático e econômico para a fabricação de dispositivos médicos (Toth et al., 2006; Kurtz, Devine, 2007; Kurtz 2012; Schwitalla et al., 2015; Evans et al., 2015; Durham, Rabiei 2015; Wiacek et al., 2016).

Tabela 1 - Comparação entre o módulo de elasticidade e resistência a tração de metais, cerâmicas e polímeros com os tecidos rígidos.

		Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a Tração (MPa)
Tecidos rígidos	Osso cortical(direção longitudinal)	17.7	113
	Osso cortical(direção transversal)	12.8	52
	Osso trabecular	0,02-0,5	7,4
	Esmalte	83,3	10
	Dentina	11	39,3
Metais	Titânio	100	550
	Liga Ti	116	965
	Liga Co-Cr	280	1085
	Aço inoxidável	190	600-1500
Cerâmicas	Alumina	360	300
	Zircônia	220	820
	Biovidro	35	42
	Hidroxiapatita(HÁ)	95	50
Polímeros	Polietileno de ultra alto peso molecular(PEUAPM)	0,88	35
	Poliuretano(PU)	0,02	35
	Poliamida(PA)	2,1	67
	Poliéterétercetona(PEEK)	3,7	100
	Polimetilmetacrilato (PMMA)	2,55	59

Fonte: Fook, 2005; Bellabarba, Chapman, 2007; Fontes, 2010; Kurtz, 2012; Souza, 2012. Adaptado.

O uso do PEEK causa menos interferência na qualidade da imagem em exames de tomografia e ressonância magnética em comparação com titânio. Além de permitir a visualização de fraturas ósseas em qualquer articulação do corpo (Kersten et al., 2015).

A Figura 1 ilustra a comparação da imagem de raios-X em implantes de coluna de um paciente. Nesta imagem observa-se o efeito radiolúcido de implantes de PEEK em comparação com um implante metálico, onde a Figura.1a apresenta um implante de PEEK puro, a Figura.1b PEEK com 6% de aditivo, Figura1.c PEEK com 20% de aditivo e a Figura.1d um implante metálico.

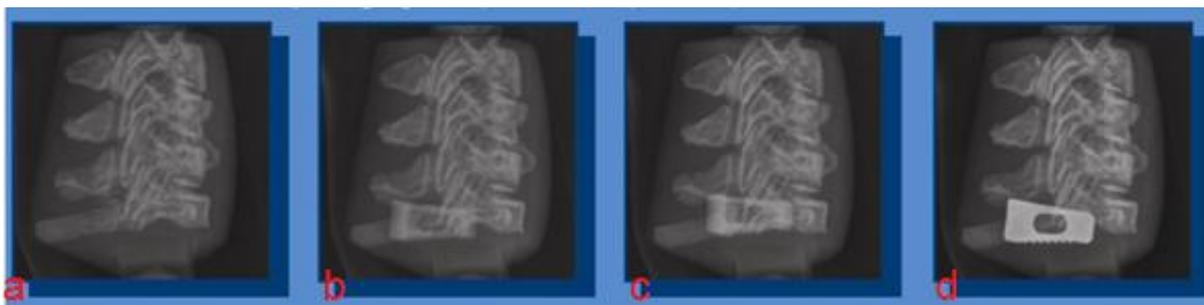


Figura 1 – Comparação entre implantes de PEEK puro, PEEK com adição de aditivos e implante metálico. Adaptado Kurtz, 2012.

No contexto de aplicações de biomateriais, em que o ambiente térmico esperado é de 37 °C (temperatura do corpo), o comportamento elástico de PEEK se torna relativamente indiferente à temperatura (Kurtz, Devine, 2007). Na tabela 2 estão apresentadas as principais propriedades do PEEK.

Tabela 2-Principais propriedades do PEEK

Propriedades do PEEK	
Densidade (ASTM D792)	1,32 g/cm ³
Modulo de Young (E)	3,7 GPa
Elongação da Ruptura	50%
Resistência a Compressão (10%def.) (D695)	125 MPa
Temperatura de Transição Vítreia	143°C
Temperatura de Fusão	343°C
Temperatura de Deflexão (1.8 N/mm ²)	160 °C
Resistência Dielétrica	24 KV/mm
Resistividade Volumétrica (ASTM D257)	4.90 x 10 ¹⁶ . Ohm.cm
Condutividade Térmica (ASTM C177)	0.25 W/m.K
Absorção de água, 24 horas (ASTM D570)	0.45 %

Fonte: Kurtz, 2012; Victrex®, 2015.

Além do PEEK possuir boas propriedades, o mesmo pode ser processado através de técnicas de processamento convencionas, tais como moldagem por injeção, extrusão e compressão. (Kurtz, 2012).

O PEEK trata-se de uma resina polimérica termoplástica de cadeia linear aromática interconectadas por grupos cetona (C=O) e éter (-O-), localizados na

posição *para* do anel e a sua estrutura se estabiliza por ressonância, resultando em deslocalização dos elétrons de maior orbital ao longo de toda macromolécula, tornando-a extremamente não reativa e inerentemente resistente à degradação química, térmica e por radiação, além disso, o PEEK não pode ser deteriorado pela exposição a solventes, exceto ao ácido sulfúrico concentrado. Essa característica de inércia química da estrutura do PEEK explica sua biocompatibilidade. O polímero PEEK é obtido por policondensação, é semicristalino e possui uma cadeia linear de 100 unidades monoméricas, com um peso molecular médio de 80.000 – 120.000 g/mol. A sua estrutura química lhe confere estabilidade a altas temperaturas (superiores a 300 °C), e a sua elevada resistência química é complementada pela sua elevada resistência mecânica, produto de seu caráter semicristalino e da alta rigidez molecular de sua unidade de repetição (Gatti, et al., 2006; Kurtz, Devine, 2007; Kurtz, 2012; Rego, 2012).

A molécula deste polímero é relativamente rígida, devido à presença do anel aromático (benzeno) ao longo da cadeia, no entanto, a molécula tem a liberdade para girar axialmente sobre o éter (Figura 2). O benzeno é volumoso e estável e esta estabilidade se dá devido à insaturação não ser fixa, presente nas ligações duplas do anel aromático. A estabilidade do benzeno influencia também no elevado ponto de processamento do mesmo. Devido à presença do anel aromático a sua cadeia irá apresentar uma maior rigidez e menor mobilidade (Kurtz, 2012).

A rigidez da cadeia ocasionada pela presença do anel aromático ocasiona uma alta temperatura de transição vítrea (T_g). A presença dos grupos cetona é evidenciado no PEEK e a flexibilidade e capacidade de cristalização são fornecidas pela ligação do par de éter (-O-) (Lima, 2012).

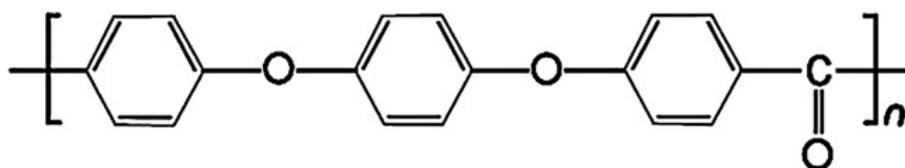


Figura 2 – Estrutura molecular do poli-éter-éter cetona (PEEK) (Kurtz, 2012).

A molécula do PEEK apresenta regiões amorfas (desordenadas) e regiões cristalinas (ordenadas) formando duas fases na microestrutura (Figura 3), a mesma, pode ser visualizada como um fio emaranhado. A cadeia molecular não é estática,

mas vibra e gira devido à energia térmica ou em resposta a uma deformação aplicada externamente. Quando arrefecida lentamente a partir do seu estado fundido, a cadeia molecular pode rodar sobre si mesma para formar dobras de cadeia e organizar-se em domínios ordenados, conhecidos como cristais. Os cristais de PEEK são incorporados no interior das regiões amorfas e formam essa microestrutura de duas fases (Kurtz, 2012).

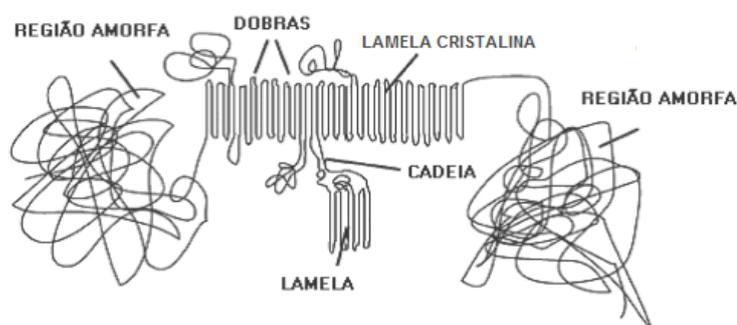


Figura 3 – Representação esquemática da microestrutura de PEEK, que consiste em regiões amorfas e cristalinas. Adaptado (Kurtz, 2012).

A organização do PEEK se desenvolve a partir de cadeias que se alinham em uma forma de repetição simétrica que é descrito pela célula unitária do cristal (Figura 3). As cadeias se dobram em forma de lamelas, que crescem em três dimensões. O número e tamanho dos esferulitos dependem dos processos de nucleação e crescimento que afetam as propriedades físicas do material (Kasemo, Lausmaa, 1994; Mrksich, 2000; Rego, 2012; Kurtz, 2012)..

No PEEK, a relação das unidades de repetição éter/cetona é de 2 para 1, como mostrado na Figura 4.a e ele cristaliza-se em uma célula unitária ortorrômbica, cujos parâmetros de rede a , b , c , variam entre 7,75 e 7,78 Å; 5,89 e 5,92 Å; 9,88 e 10,06 Å, respectivamente (Figura 4.b) (Kurtz, 2012).

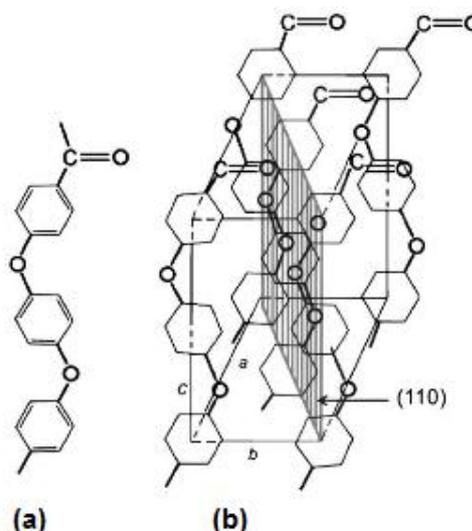


Figura 4 – Célula unitária ortorrômbica do PEEK (Kurtz, Devine 2007).

As atividades mais importantes no uso do PEEK em implantes baseiam-se em aplicações ortopédicas para implantes estruturais: em conjunto de substituição para cirurgia da coluna vertebral. Outros desenvolvimentos estão em estudos em aplicações cardiovasculares, como válvulas cardíacas e marca-passos, na área da odontologia, implantes para fixação de dentes artificiais, como também caixas para dispositivos eletrônicos, caixas de sensores e outros (Green, Schlegel, 2001; Kurtz, 2011). Experiências clínicas mostraram que o uso do PEEK em seres humanos não revelou até o momento nenhuma preocupação quanto a reações carcinogênicas. (Toht et al.,2006).

No Brasil já existem diversos implantes de PEEK registrados pela ANVISA, para a sua utilização em diferentes aplicações, dos fabricantes Baumer e Bioteck.

Toth et al., 2006 estudando o PEEK como um biomaterial para aplicações espinhais, com base em seus resultados, concluiu que o biomaterial polimérico PEEK pode ser útil para aplicações espinhais de fusão intersomática devido ao aumento da radiolucidez do polímero, excelente biocompatibilidade, e diminuição da rigidez.

Durham e Rabiei 2015, destacaram que o PEEK tornou-se um material popular para as aplicações em coluna vertebral, onde os procedimentos cirúrgicos para o tratamento de dor nas costas, tais como a fusão espinhal intersomática são frequentemente acompanhadas de implantes à base de PEEK, onde eles são utilizados como um espaçador entre as vértebras adjacentes.

Por mais que o PEEK seja biocompatível, quimicamente estável, radioluciente e tenha um módulo elástico semelhante ao do osso humano normal (quando comparado ao titânio), com relação às aplicações biomédicas como próteses e implantes, ele é biologicamente inerte, ou seja, não tem bioatividade impedindo boa integração com os tecidos ósseos adjacentes após a implantação, o que acaba limitando a sua aplicação na área biomédica. O PEEK tem fracas propriedades adesivas, pois como muitos outros polímeros possui uma baixa energia livre de superfície o que resulta em uma má aderência entre o implante e o tecido circundante. A energia de superfície relativamente baixa do PEEK também pode limitar a osseointegração, levando potencialmente a encapsulação fibrosa e diminuindo a cicatrização de feridas nas aplicações que exigem a integração. Embora as propriedades físicas e mecânicas do PEEK oferecerem vantagens para dispositivos de implante, a sua superfície hidrofóbica e quimicamente inerte limitam a fixação óssea local. Sem a osseointegração, os implantes podem afrouxar ou migrar, causando dor, deformidade ou deficiência ao paciente (Walsh, et al., 2015; Ma, Tang, 2015; Brydone et al., 2015; Durham, Rabiei 2015; Wiacek et al., 2016).

A osteointegração é fundamental para a regeneração óssea. Atualmente várias abordagens de pesquisas têm-se centrado no aumento da bioatividade do PEEK para melhorar a interface osso-implante. Algumas estratégias têm sido utilizadas para superar o carácter inerte do PEEK. Uma abordagem é a modificação da superfície deste polímero como também na fabricação de um dispositivo completamente poroso. Implantes porosos aumentam a osseointegração porém acabam diminuindo em sua resistência devido a elevada fração total de porosidade. No entanto a modificação da superfície acaba limitando a porosidade apenas na superfície do PEEK promovendo assim a osteointegração e mantendo as propriedades mecânicas do material. Além disso, uma estrutura completamente porosa pode não ser necessária para a integração funcional. Em contrapartida uma camada superficial porosa poderia reter a força implante, proporcionando uma conduta adequada para o crescimento ósseo. A modificação por meio de técnicas químicas ou físicas pode aumentar energias superficiais e encorajar a ligação de moléculas biológicas deste polímero inerte, a fim de melhorar a adesão celular e biocompatibilidade (Ma, Tang, 2015; Evans et al., 2015 Durham 2015; Deng et al., 2015; Wiacek et al., 2016).

2.3 Modificação da Superfície

Com o aumento do uso de procedimentos de reconstrução em ortopedia, devido a deformidades, trauma, tumor e envelhecimento da população, tem-se buscado o desenvolvimento de implantes que possam ser substitutos ósseos ou parte deles. As estruturas sintéticas tradicionais modificadas morfológicamente são feitas de metais, polímeros, cerâmicas ou mesmo biomateriais compostos, porém, estas estruturas sintéticas muitas vezes mal integram-se com as células e tecidos, resultando em resultados cirúrgicos insatisfatórios devido a desgaste, corrosão, incompatibilidade mecânica, e outras propriedades desfavoráveis (Wu et.al, 2014).

Os revestimentos de superfícies têm uma longa história em produtos médicos, começaram como identificadores em pílulas e mais tarde tornaram-se modos de modificação das propriedades dos dispositivos médicos e implantes. Um recente desenvolvimento foi à modificação dos invólucros ou próprios medicamentos de modo a tornar a entrega do fármaco, no organismo, direcionada. A seleção de materiais, para a construção da grande maioria dos dispositivos biomédicos, é baseada nas propriedades mássicas e nas propriedades da superfície que determinam o sucesso ou fracasso do dispositivo. Existe, assim, uma crescente necessidade de métodos eficientes de modificação de superfícies para aplicações biomédicas (Matias, 2007).

Uma modificação de superfície caracteriza-se por alterar as características da superfície de um material para uma aplicação específica sem afetar prejudicialmente as propriedades mássicas. É de extrema importância a escolha da técnica de modificação certa para uma aplicação, pois nem todas as técnicas de modificação são adequadas para uma determinada aplicação. Existem diversas maneiras de mudar a energia de superfície, e estas podem ser amplamente divididas em duas categorias, a primeira categoria trata-se da modificação da atual superfície, ou modificação química que altera a química de estruturas da superfície, e a segunda categoria é a modificação física ou técnica de deposição, onde envolve a deposição de uma camada externa adicional para a superfície do substrato com um material diferente, por exemplo, deposição por plasma ou enxerto de polímeros ou cerâmicas. Estas modificações podem ser usadas afetando uma vasta gama de propriedades: humedecimento, permeabilidade, bioestabilidade, inércia química,

adesão, biocompatibilidade, topografia, características elétricas, ópticas e de fricção (Kurtz, 2012; Matias, 2015).

Ambas as categorias de modificação de superfície envolvem a alteração da superfície em escala atômica e molecular. A Figura 5 mostra exemplos do efeito das técnicas de modificação da superfície na estrutura. A Figura 5a mostra a superfície original (não tratada), a Figura 5b mostra uma superfície que resultaria da adsorção de proteínas, revestimento por rotação, revestimento por imersão, ou deposição por plasma, a Figura 5c descreve uma superfície que tenha sido gravada, A Figura 5d representa uma superfície que tenha sido ativada quimicamente, por exemplo, por um tratamento com plasma, a Figura 5e mostra uma superfície grafitada, e por fim a Figura 5f descreve uma superfície com monocamadas (Kurtz, 2012).

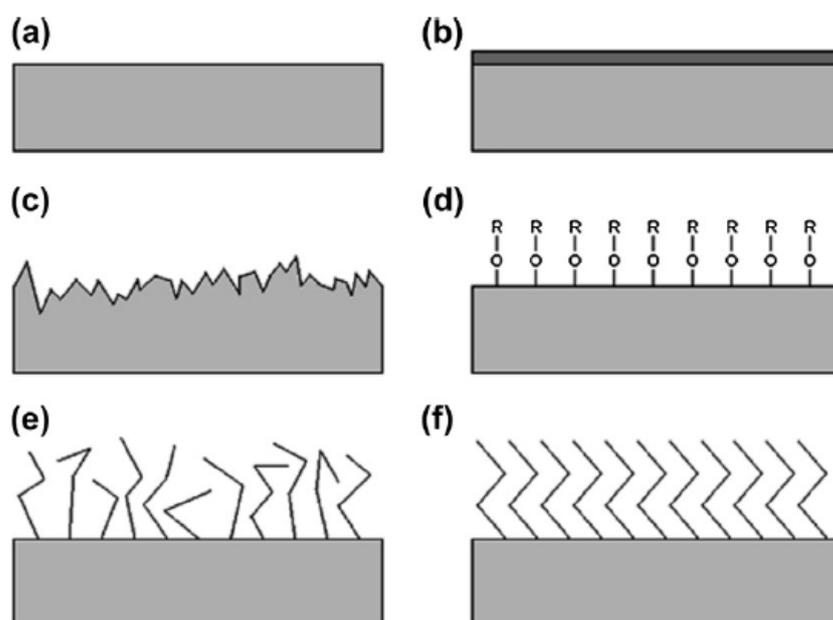


Figura 5 – Representação esquemática de várias técnicas de modificação de superfície: (a) superfície original, (b) superfície revestida, (c) superfície gravada, (d) superfície ativada quimicamente, (e) superfície grafitada, (f) superfície com monocamadas (Kurtz, 2012).

A fim de adaptar as características da superfície de PEEK, tratamentos a laser são uma alternativa promissora devido a sua alta resolução, alta velocidade de operação, baixo custo e mantendo inalteradas as propriedades do material. Estes tratamentos podem modificar a química da superfície do PEEK (Riveiro et al., 2012). Durham e colaboradores (2015) constataram uma maneira de melhorar a bioatividade de implantes de PEEK consiste em modificar a composição química da

superfície deste polímero através de um revestimento bioativo.

As reações dos ambientes biológicos para a superfície do polímero podem causar uma reação de corpo estranho, por sua vez, podendo até promover efeitos adversos como o afrouxamento do implante como resultado, ocorrendo o encapsulamento do implante. O implante quando em contato com o sangue, muitas vezes leva a adsorção de proteínas, a adesão de plaquetas e a ativação concomitante do sistema de defesa do corpo. As interações entre proteínas e biomateriais são determinadas pelas propriedades da superfície e pode reger se um implante vai ter sucesso ou falhar em uma determinada aplicação. Estas interações são influenciadas pela química superficial, carga superficial, e estrutura de superfície, os quais também afetam a molhabilidade da superfície. Por sua vez, esta camada da proteína adsorvida influencia interações celulares. A superfície de um material é, portanto, parte integrante em controlar as interações célula superfície. Assim, uma concepção de superfície adequada é crucial para a aplicação de biomateriais mais bem sucedida, porque as superfícies estão em contato direto com o meio biológico. Muitos estudos confirmam que tanto a estrutura química da superfície influenciam o comportamento das células iniciais, tais como adesão, migração, proliferação e diferenciação em biomateriais (Kurtz, 2012; Zhou et al., 2016).

Kurtz, 2012 em sua pesquisa relata que existem critérios biológicos e químicos específicos que devem ser tomados em consideração ao modificar superfícies para aplicações em biomateriais.

Com relação aos critérios biológicos, quando se introduz um material ou dispositivo em ambientes biológicos, a interface entre o tecido e o dispositivo é um fato muito importante a ser levado em consideração. O ambiente biológico que está em volta do implante é muitas vezes de solução salina com abundância de proteínas. A temperatura será cerca de 37 °C, com um pH em torno de 7,4, dependendo da área de implante. Um material para aplicação como implante, de preferência, deve ser bioinerte, bioativo, ou seja, provocar uma resposta inflamatória mínima, permitindo a integração do tecido a fim de proporcionar fixação. A superfície do implante, se não for degradável, deve ser resistente ao desgaste para reduzir a quantidade de partículas de detritos que entram na corrente sanguínea. Se qualquer material em partículas a partir do implante é libertado *in situ*, isto deve ser tolerado pelo ambiente biológico e biodegradado ou então excretado, para evitar

acumulação. O implante não deve inchar devido às limitações anatômicas do local do implante e também não deve ser tóxico (Kurtz, 2012).

Com relação aos critérios químicos, a camada da superfície modificada deve ser o mais fina possível, pois uma camada grossa modificada pode afetar as propriedades mecânicas e funcionais do material. Camadas mais espessas modificadas são desvantajosas, devido à diferença nas propriedades entre a camada modificada e a maior parte do material. A espessura de alguns revestimentos de superfície é ditado pelo comprimento de cadeia da molécula a ser depositado. A camada de superfície modificada deve ser resistente à delaminação em soluções, tais como fluidos biológicos. Para aplicações de biomateriais, o tratamento deve produzir uma camada uniforme independente da forma e geometria. O tratamento de superfície deve ser reproduzível, uniforme, estável e a deposição deve ser controlada, eficiente, e a um custo razoável (Kurtz, 2012).

Aparecida, 2009 em sua tese utilizou uma solução de H_2O_2 para modificar a superfície do PEUAPM e em suas pesquisas constatou que a utilização de solução de H_2O_2 30% em um período de 48 horas mostrou-se adequada como método de modificação da superfície do PEUAPM, pois possibilitou a formação de grupos funcionais hidrofílicos na superfície do polímero e resultou em menores alterações das propriedades mecânicas e elásticas do polímero.

Uma técnica simples considerada como uma modificação de superfície física é o método de lixiviação de partículas. O método de lixiviação de partículas envolve a lixiviação seletiva de um mineral, normalmente o sal de NaCl ou de um composto orgânico, como sacarose, para gerar os poros. As partículas do sal são incorporadas ao polímero em solução ou moldadas juntamente durante a fusão do polímero por meio de técnicas como compressão, extrusão, injeção. O processo de lixiviação do agente porogênico irá ocorrer após a eliminação do solvente ou resfriamento da mistura, onde as amostras serão imersas em água para promover a lixiviação do sal. De um modo geral, a grande vantagem deste método é o controle eficaz da porosidade e tamanho de poros (Reignier, Huneault, 2006).

Alguns trabalhos mostraram que a combinação do método de moldagem a altas temperaturas juntamente com a lixiviação de partículas obtiveram resultados satisfatórios afim de modificar a superfície de polímeros. Modificações de superfície, tais como o plasma ou o ataque químico e a adição de revestimentos bioativos e compósitos a base de PEEK tiveram um bom desempenho *in vitro* e *in vivo* (Bakar,

et al., 2010).

Smith e colaboradores (2010) citam que os implantes porosos de PEEK exibiram aumento da osseointegração; no entanto, eles também sofreram uma redução de até 86% na sua resistência, devido à elevada fração total de porosidade.

Evans et al., 2015, investigaram um novo método para desenvolver um material a base de PEEK onde o mesmo possuía uma parte porosa e outra densa que com regiões porosas e sólidas perfeitamente conectadas, resultando em excelentes propriedades mecânicas. As amostras são criadas utilizando a técnica de extrusão com lixiviação de partículas de NaCl para criar uma porosidade de superfície, atingindo assim porosidade de até 68% e um tamanho médio de poros de 280 μm .

2.4 Moldagem por Compressão

Dentre os processos de conformação disponíveis para a obtenção de matriz termoplásticos, a moldagem por compressão é bastante utilizada devido ao seu baixo custo (Costa et al., 2008).

Os compósitos termoplásticos obtidos via moldagem por compressão podem ser processados a partir do empilhamento intercalado de camadas de polímero e reforço (com orientação definida ou não), dentro de um molde metálico previamente preparado com desmoldante. Em seguida, faz-se o fechamento do molde pelo abaixamento da parte superior da prensa resultando na consolidação do material pela pressão aplicada. A espessura do material resultante é previamente calculada, levando-se em consideração o número de camadas empilhadas (Nogueira et al., 1999; Mazur, 2010).

O processamento via moldagem por compressão de matriz termoplástica encontra-se dividido, basicamente, em três etapas: aquecimento (ou fusão/amolecimento), consolidação e resfriamento (ou solidificação). Na primeira etapa, a temperatura do sistema é inicialmente elevada até um determinado ponto acima da temperatura de fusão ou amolecimento do polímero. Logo após esse período, na segunda etapa, ocorre a consolidação, onde a temperatura permanece constante por um determinado período, simultaneamente à aplicação da pressão, mantida constante por todo o período de tempo, denominado tempo de residência.

Na terceira etapa, durante a solidificação, o sistema é resfriado naturalmente mantendo-se a pressão constante até que se atinja a temperatura adequada para a desmoldagem do polímero. Após esse período, a pressão é retirada, o molde é aberto e o material é removido (Mazur, 2010).

2.4.1 Moldagem por Compressão a Frio

A tecnologia de processamento de pó é uma técnica bem estabelecida numa grande variedade de campos, tais como metais, cerâmicas, e farmácia. Esta técnica também está sendo usado para o processamento de polímeros de altas temperaturas de fusão, como o politetrafluoretileno (PTFE), poliamidas e o poli éter éter cetona(PEEK). É especialmente adequado para polímeros de peso molecular muito elevado, tais como polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e PTFE, para os quais os métodos de processamento convencionais não podem ser utilizados devido à sua elevada viscosidade quando processado. O processamento de pó de polímeros envolve a compactação a frio dos pós poliméricos seguidos por sinterização dos pré-moldes a temperaturas elevadas (Jog, 1993).

As propriedades destes materiais particulados são governadas pelo número de variáveis do processo empregadas durante a etapa de compactação e sinterização. A compactação envolve a aplicação de pressão no pó dentro de um molde fechado. Durante o processo de compactação ocorre o rearranjo das partículas dentro do molde, seguida da deformação elástica nos pontos de contato entre as partículas e, finalmente, a compressão do material tomando a forma do molde. Parâmetros importantes que influenciam as propriedades do produto compactado no estado sólido são: a pressão de compactação e a taxa de aplicação da pressão, além de parâmetros geométricos, tais como a altura e o diâmetro da matriz, e outros parâmetros, tais como a rugosidade da superfície da matriz, etc. Outro fator importante que afeta o desempenho destes produtos é a característica do pó que está relacionada com tamanho, distribuição, superfície e forma das partículas, como também a escoabilidade, densidade aparente, que podem afetar a densidade de empacotamento e compatibilidade (Jog, 1993; Bittencourt, 2008).

A etapa de compactação a frio do polímero é de extrema importância. O material moldado deve possuir uma boa resistência da pré-forma e estabilidade

dimensional, pois no seu transporte para prensa de aquecimento, a peça não pode perder sua forma original, quebrando-se ou se desmanchando. Assim o entendimento dessa etapa de prensagem e do processo de compactação do pó é de fundamental importância para se obter pré-formas que satisfaçam com excelência as características desejadas. Nesse contexto, faz-se necessário o conhecimento detalhado sobre o efeito dos parâmetros de prensagem (pressão, tempo e temperatura) e característica do pó polimérico (morfologia, tamanho e distribuição de partícula) (Bittencourt, 2008).

2.4.2 Combinação da Técnica de Moldagem por Compressão a Frio e Lixiviação de Partículas para Modificação de Superfície

A moldagem por compressão juntamente com o processo de lixiviação de partículas consiste na realização de uma pré-mistura do polímero juntamente com as partículas sólidas de sal de cloreto de sódio (NaCl) (agente porogênio) e posteriormente é realizada a prensagem a frio da mistura seguido de um tratamento térmico. Após o resfriamento as amostras, em seguida, são submetidas ao processo de lixiviação de partículas imergindo as mesmas em água para a remoção do sal e assim formando uma camada densa e outra porosa/rugosa no material (Reignier, Huneault, 2006).

Converse et al., 2007 preparou scaffolds de PEEK reforçado com hidroxiapatita utilizando a combinação de processamento de moldagem por compressão e método de lixiviação de partículas afim de se investigar os efeitos da porosidade, concluíram assim que o módulo de elasticidade do PEEK reforçado com hidroxiapatita foi capaz de ser adaptado para imitar o osso cortical humano.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Polímero Victrex® PEEK Vicote 702;
- Cloreto de Sódio (NaCl) P.A;
- Molde metálico de Aço Inox, com 30mm de diâmetro.

As principais características do PEEK Vicote 702, fornecidas pelo fornecedor estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais propriedades do PEEK Vicote 702

Propriedades do PEEK Vicote 702			
	Método	Unidade	Valor
Tamanho de partículas	Não indica	µm	10-50
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1.32
Temperatura de fusão	DSC	°C	343
Temperatura de transição Vítre	DSC	°C	143
Temperatura de processamento	-	°C	380-400

Fonte: Victrex®, 2015.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das Amostras

Foi utilizado o sal de NaCl que atuou como agente formador das cavidades presentes na superfície rugosa após o processo de lixiviação das partículas.

Antes de iniciar o processo de moldagem por compressão, o molde foi limpo internamente para evitar a contaminação das amostras durante a moldagem.

Para a confecção dos corpos de prova foi utilizado molde metálico com 30mm de diâmetro de fabricação própria, contendo aproximadamente 1g de NaCl seguido da adição de 2g de PEEK. Após este procedimento, o molde preenchido foi levado à prensa hidráulica sem aquecimento e submetido a uma carga de 6 toneladas (850 Kg/cm²), para que fosse realizado uma compressão a frio do

material.

Após a prensagem, o molde e a peça compactada foram levados a uma mufla para que ocorresse a sinterização do material a temperatura de 390°C. Foram confeccionados seis diferentes corpos de prova com variação no tempo de tratamento térmico de 10, 20, 25, 35, 50 minutos, definidos após uma investigação exploratória. Porém na abordagem dos resultados foram escolhidos apenas 3 variáveis de tempos para dar continuidade aos resultados. Em todas as amostras foram fixadas as variáveis de temperatura 390 °C e carga de 6 toneladas, variando assim apenas o tempo de processamento.

Após o resfriamento, as amostras foram submetidas ao processo de lixiviação de partículas, imergindo as mesmas em água para a remoção do NaCl por 24h, e posteriormente foram levadas a um becker com água com agitação magnética por mais 60 minutos e temperatura 100 °C. O processo de lixiviação das partículas ocorreu nas mesmas condições para todas as amostras. Após este procedimento, as amostras foram secas em estufa a 60°C por aproximadamente 2h para a realização das caracterizações. O fluxograma experimental pode ser observado na Figura 6.

3.2.1.2 Fluxograma Experimental

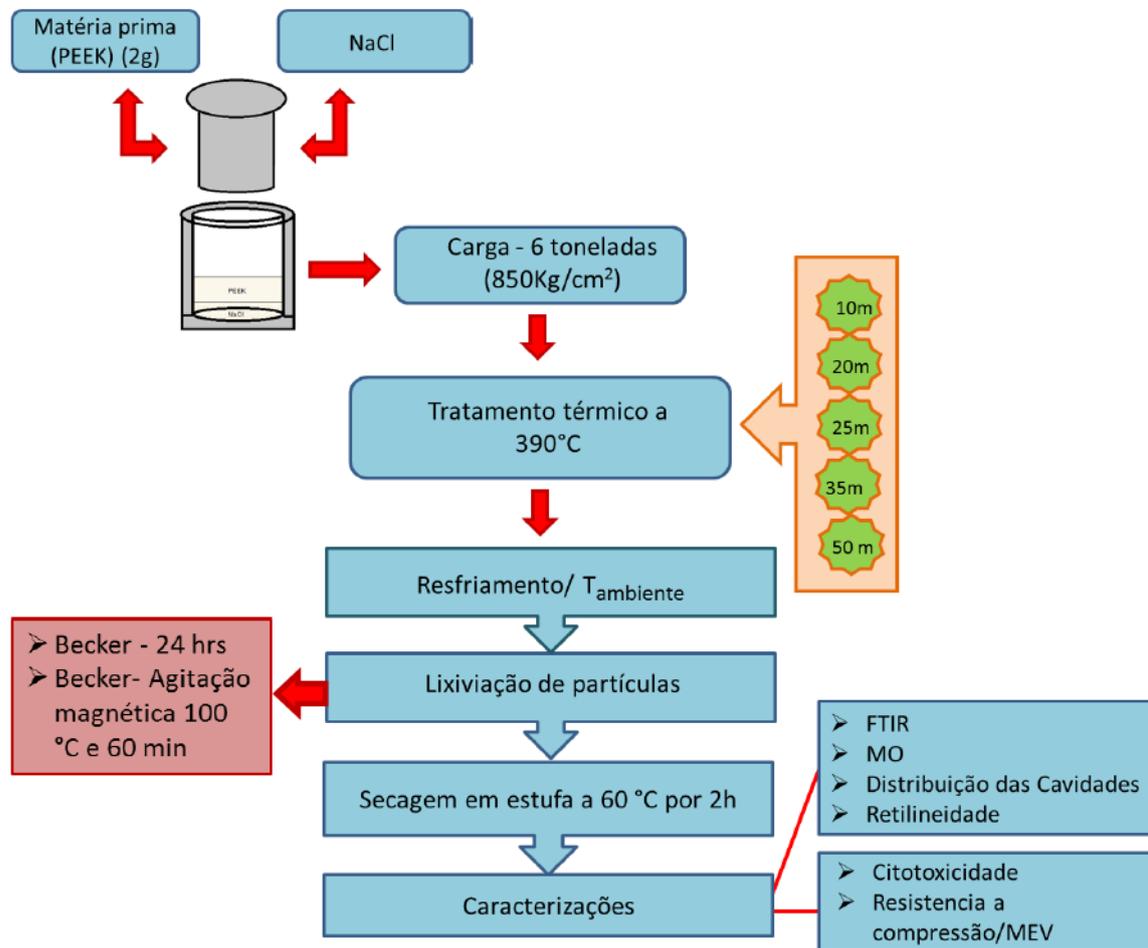


Figura 6 – Fluxograma experimental.

3.2.2 Caracterização das Amostras

3.2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras utilizadas nesta pesquisa, e também observar se houve alguma alteração no perfil das amostras entre os materiais, foi realizada a análise de espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), no equipamento da Perkin Elmer Spectrum 400, de acordo com a norma ASTM F2778-09 (2015). Foi utilizada uma faixa de varredura na região do

infravermelho médio de 4000 a 400 cm^{-1} . Para a realização deste ensaio foram preparadas de pastilhas de KBr (Brometo de Potássio). A matéria prima em pó do polímero PEEK foi denominada amostra controle.

3.2.2.2 Microscopia Ótica (MO)

Neste trabalho a técnica de microscopia ótica foi utilizada para a avaliação da morfologia da superfície lisa, rugosa e secção transversal das amostras com o auxílio de um Microscópio Advanced 3D Digital, Hirox – KH7700, que permite reflexão e transmissão com profundidade de campo estendida com medições 2D e 3D, estando acoplado a uma estação de análise de imagens. Para a aplicação desta técnica foram utilizados aumentos que variaram de 40x até 350X, sendo 40x na secção transversal, 60x na superfície rugosa e 350x na superfície lisa. É importante ressaltar que para a avaliação da MO na secção transversal as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido.

3.2.2.3 Distribuição do Tamanho de Cavidades

A distribuição do tamanho de cavidades foi caracterizada através das medidas dos diâmetros das cavidades das imagens de MO do NaCl e das amostras A, B e C, utilizando o software de análise ImageJ. Para cada análise, foi medido o diâmetro de pelo menos 80 cavidades.

3.2.2.4 Retilidade

A rugosidade é o conjunto de irregularidades (desvios microgeométricos), isto é, pequenas saliências (picos) e reentrâncias (vales) presentes em uma superfície. A rugosidade é medida de acordo com a quantidade de picos e vales apresentados pela superfície. Se esses picos e vales têm grandes desvios na profundidade e altura em relação à superfície média, ela é considerada rugosa; se têm poucos desvios, é considerada lisa. Essas irregularidades podem ser avaliadas com aparelhos eletrônicos, como por exemplo, o rugosímetro (Filho, 2011; Marchiori, 2013; Medeiros, 2015).

Como o laboratório não possui um rugosímetro, optou-se por utilizar um equipamento que vai avaliar a retilidade das amostras. Avaliação da retilidade foi realizada no equipamento de ensaio tridimensional da marca Mitutoyo Europe GmbH modelo Crysta-Apex S574 de velocidade de operação 5mm/s e alta precisão, associado ao sistema de compensação de temperatura, e ao controle numérico computadorizado. Após a varredura foram registrados os pontos dos picos e vales para que posteriormente fossem traçados os gráficos de retilidade de cada amostra.

3.2.2.5 Ensaio Mecânico de Resistência a Compressão

O estudo das propriedades mecânicas dos materiais é não só de reconhecida importância na moderna tecnologia como também apresenta perspectivas de grande incremento, visando satisfazer a demanda científica e os conhecimentos de novos materiais (Aparecida, 2006).

Os testes de compressão foram realizados de acordo com a norma ASTM D695-15, e teve como propósito avaliar a deformação máxima, tensão máxima, módulo de elasticidade, assim como alterações na resistência à compressão da amostra B com superfície modificada. Os testes foram realizados em uma máquina de ensaio universal servo hidráulica MTS com célula de carga de 100 kN e velocidade de 1,3 mm/min.

A Figura 7 apresenta a curva de tensão-deformação de compressão de um sólido celular.

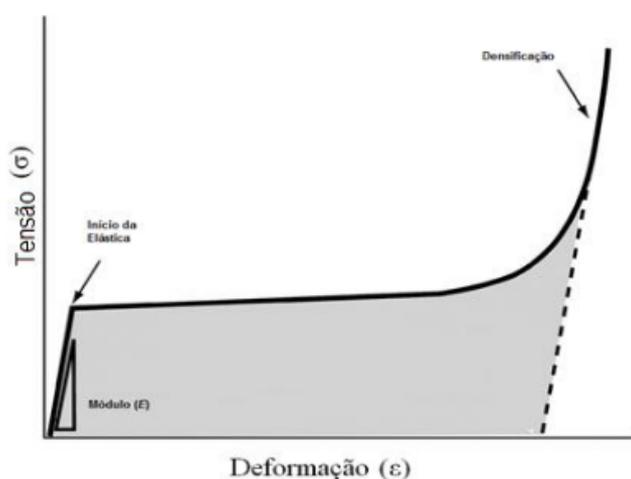


Figura 7 - Curva de tensão-deformação de compressão de um sólido celular (ASHBY, 2006).

De acordo com a Figura 7, é possível observar a região elástica linear, com um módulo (E) até o seu limite elástico no ponto em que as arestas do sólido celular deformam plasticamente, ou fraturam. Na região seguinte a estrutura continua a entrar em colapso com uma tensão quase constante (“tensão platô”) até que os lados opostos dos poros colidam. A última região é caracterizada pelo aumento acentuado da tensão (“região de densificação”) onde, todos os poros são completamente colapsados (ASHBY, 2006).

3.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de PEEK foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura de bancada, Phenom Prox, com aumento de até 4000x, profundidade de foco de 1 mm e tensão de 15KV, baixo vácuo e pressão variada (1 a 270Pa).

3.2.2.7 Citotoxicidade

Antes da realização do ensaio, as amostras foram esterelizadas no autoclave por 30 minutos para evitar qualquer tipo de contaminação externa durante o ensaio.

A citotoxicidade do corpo de prova será avaliada segundo a norma ISO 10993-5 2013 (Biological evaluation of medical devices – Part5: tests for cytotoxicity: in vitro methods”, através da determinação da porcentagem da viabilidade celular, utilizando o método de redução do MTT [brometo de 3-(4,5-dimetiliazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio], que estabelece uma correlação entre a atividade metabólica celular e o número de células viáveis em cultura in vivo. 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 de MTT tem sido utilizado como ensaio de viabilidade celular. As células utilizadas foram do tipo L929.

Para avaliação da citotoxicidade, foi utilizado o método de contato direto

entre o substrato do material e as células. As células L929 foram obtidas do banco de células do Rio de Janeiro e preservadas em nitrogênio líquido no CERTBIO.

Foi utilizada uma concentração de 1×10^5 células/mL em meio de cultura RPMI (Roswell Park Memorial Institute) Medium 1640 e adicionados 100 μ L em uma placa com 96 poços. A placa foi transferida para estufa de CO₂ a 37°C e incubadas por 24 hrs. Após este período, foi removido os 100 μ L e adicionados as amostras e mais 200 μ L de RPMI. O RPMI mais células foi utilizado como controle negativo. A placa foi incubada novamente em estufa de CO₂ a 37°C por mais 24 hrs, totalizando então 48 horas desde o início do ensaio.

Após estas 48 horas foi removido a amostra e o meio de cultura RPMI e foram adicionados 100 μ L de MTT (1mg/ml) em PBS (tampão fosfato salino). Novamente as placas foram incubadas em estufa de CO₂ a 37°C por 3 hrs. Depois disso, o sobrenadante foi descartado e adicionado 100 μ L de álcool isopropílico. A leitura da densidade ótica foi determinada em um leitor de microplacas (Victor3 – Perkin Elmer), a 570 nm com filtro de referência de 650 nm. A viabilidade celular foi calculada em porcentagem pelo teste de GRUBBS e o cálculo de incerteza, considerando o controle negativo 100 % de viabilidade.

O teste de GRUBBS é desenvolvido para verificar a presença de valores extremos em observações amostrais. E a incerteza do resultado de uma medição é composta por diversos componentes que devem ser agrupados em duas categorias, de acordo com o método utilizado para estimar seu valor numérico: O tipo A, são os que foram os desvios/erros determinados utilizando-se a análise estatística em uma série de observações, como por exemplo, desvio padrão da média, utilização dos mínimos quadrados para ajustar uma curva aos dados, efeitos aleatórios em alguns tipos de medições, erros instrumentais. E o tipo B, são os que foram determinados por quaisquer outros meios. É usualmente baseada em julgamentos científicos utilizando todas as informações disponíveis, que podem ser obtidas a partir de: dados de medições anteriores, dados provenientes de calibrações, especificações do fabricante, procedimentos operacionais, efeitos de condições ambientais, instabilidade durante a calibração de equipamentos.

De acordo com a classificação de citotoxicidade de materiais do documento ISO10993-5 2013, a viabilidade celular (%) determina a citotoxicidade do material de modo que, os resultados mais consideráveis são acima de 70%, abaixo disto, o material é considerado potencialmente citotóxico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Investigação Exploratória

Ao longo deste trabalho foram realizados testes com diferentes variações de parâmetros.

Devido ao PEEK possuir uma temperatura de fusão alta, isso acabou dificultando o andamento do trabalho e em decorrência disto, foi necessário à realização de alguns testes. Foi utilizado um molde cilíndrico e em sua cavidade, foi adicionado 2g de polímero. Posteriormente, prensado e levado a um forno que suportava temperaturas superiores a 600 °C. Nesta etapa foram avaliados tempo, carga exercida sobre o molde e temperatura, que estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Variação de tempo, carga e temperatura no processamento.

	Massa(g)	Carga (toneladas)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Amostras
	2g	3	30	340/360/ 380/390	4
	2g	3	40	340/360/ 380/390	4
	2g	3	45	340/360/ 380/390	4
	2g	6	30	340/360/ 380/390	4
	2g	6	40	340/360/ 380/390	4
	2g	6	45	340/360/ 380/390	4
	2g	9	30	340/360/ 380/390	4
	2g	9	40	340/360/ 380/390	4
	2g	9	45	340/360/ 380/390	4
Total					36

A partir desses resultados o processo de seleção dos parâmetros foi iniciado para dar continuidade a pesquisa e reprodução das amostras de PEEK com NaCl. A Figura 8 apresenta as imagens referentes ao corpo de prova prensado, antes do tratamento térmico.

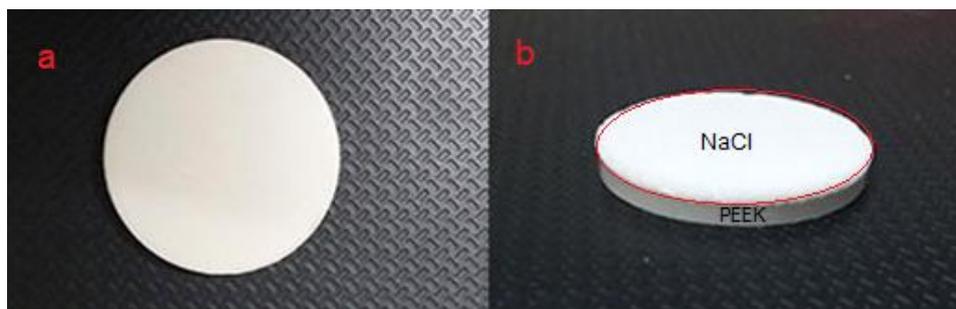


Figura 8 – Imagens do corpo de prova prensado, antes do tratamento térmico. Fig.a: parte frontal do corpo de prova, b) parte lateral do corpo de prova com a camada de NaCl e camada de PEEK.

A partir deste passo, foram fixados a temperatura, massa e carga, e foi avaliado diferentes tempos de processamento que estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variação do tempo de processamento para seleção das amostras

	Massa(g)	Carga (toneladas)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Amostras
	2g PEEK + 1g NaCl	6	10	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	15	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	20	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	25	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	30	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	35	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	40	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	45	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	50	390	4
	2g PEEK + 1g NaCl	6	55	390	4
Total					40

Por fim, a partir desse último estudo foi optado por trabalhar com os tempos de processamento de: 10, 20, 25, 35, 50 minutos, devido a estes apresentarem após uma análise visual maiores diferenças significativas entre uma amostra e outra.

A Tabela 6 apresenta as imagens referentes aos corpos de prova após o processamento e lixiviação de partículas da superfície lisa e rugosa.

Tabela 6 - Corpos de prova após o processamento e lixiviação de partículas. Superfície lisa e rugosa, nos tempos de 10, 20, 25, 35, 50 minutos, respectivamente.

	Superfície Lisa	Superfície Rugosa
(10 minutos)		
(20 minutos)		
(25 minutos)		
(35 minutos)		
(50 minutos)		

Após a análise de alguns resultados das amostras com esses tempos, foi selecionado para dar continuidade a discussão dos resultados as amostras com tempo de tratamento térmico de 10, 25, e 50 minutos, codificadas como amostra A, B e C.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 9 apresenta os espectros na região do infravermelho para amostra controle e amostras A, B, e C de PEEK com superfície modificada e com diferentes tempos de tratamento térmico.

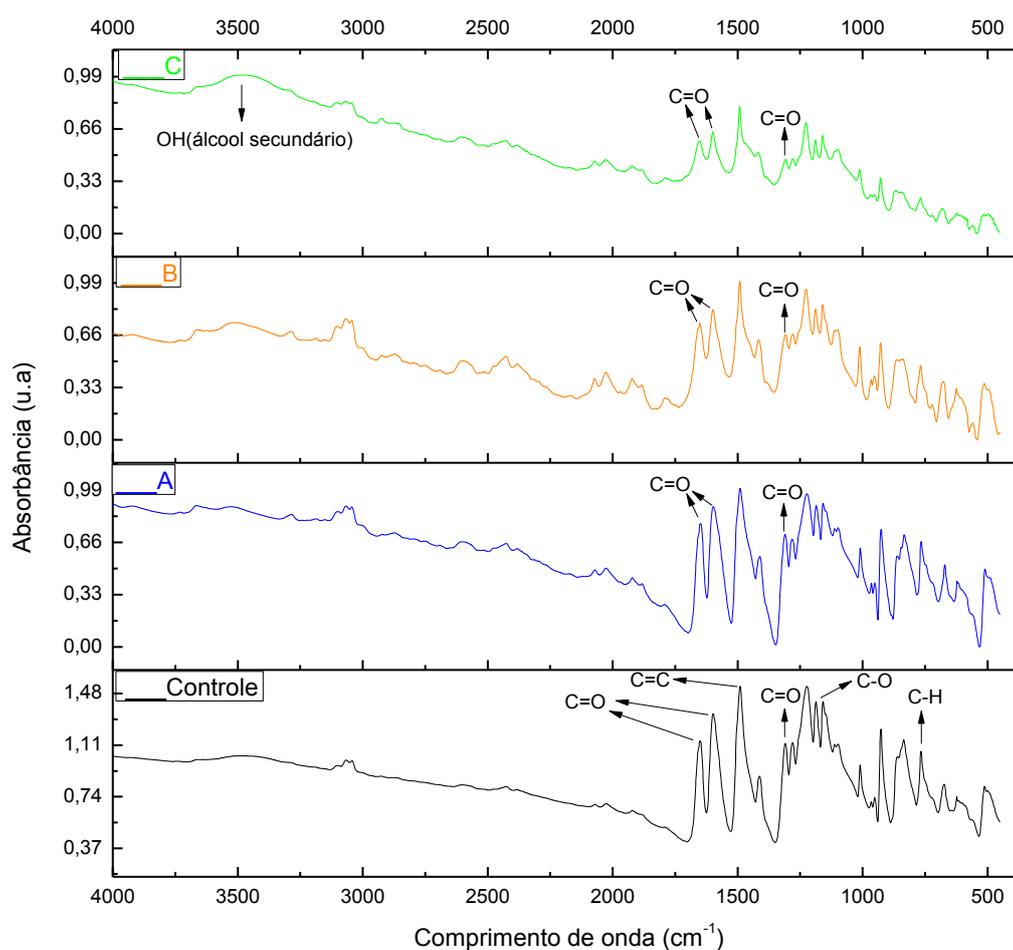


Figura 9 – FTIR para amostra controle e amostras A, B, e C (10, 25 e 50) minutos.

Analisando os espectros de FTIR (Figura 9), de maneira geral, em todas as amostras foram detectadas bandas típicas de absorção em 675, 765 e 835 cm^{-1} que representam a deformação angular dos grupos C-H aromáticos. Em 1157, 1185 e 1218 cm^{-1} estiramentos assimétrico do grupo éter C-O. São encontradas também, bandas em 1278 e 1489 cm^{-1} com vibrações de deformação axial referentes ao C=C associado ao grupo C-O éter aromático. As bandas de absorção em 1306 cm^{-1} e 1278 cm^{-1} são associadas ao grupo carbonila aromática da ligação cetona e a

ressonância do grupo di-fenil éter, respectivamente. As bandas em 1594 e 1648 cm^{-1} correspondem ao estiramento principal e secundário da carbonila aromática $\text{C}=\text{O}$ presente na cetona. Estes perfis de vibrações são típicos do polímero PEEK e resultados similares foram encontrados na literatura por Nakamura et al., 2006; Silverstein et al., 2006; Mazur, 2010; Silva, 2011 e Kutz, 2012.

Contudo, observando-se mais detalhadamente, constata-se que com a variação das condições do tratamento térmico (aumento do tempo de tratamento térmico) ocorreu o surgimento de dois fenômenos. O primeiro está relacionado a uma possível redução parcial da carbonila aromática presente na cadeia do polímero. Essa redução parcial fez com que as bandas referentes à carbonila aromática (1306 , 1594 e 1648 cm^{-1}), continuassem presentes, porém foi observado uma diminuição da absorção e intensidade das respectivas bandas. No segundo fenômeno, podemos perceber a presença e o aumento da banda de estiramento em 3485 cm^{-1} , referente à hidroxila. Ou seja, o tempo prolongado de exposição ao tratamento térmico foi o que possivelmente ocasionou a redução da carbonila aromática a hidroxila.

Esses efeitos ocasionados devido a uma possível degradação térmica podem causar uma diminuição nas propriedades do material (mecânicas, fissuramento superficial, amarelamento) causando efeitos moleculares, como por exemplo neste caso a alteração na estrutura química do polímero com o surgimento da hidroxila (Paoli, 2009).

4.3 Microscopia Ótica

As imagens referentes às Figuras 10, 11 e 12 denotam as micrografias das amostras A, B e C observadas através do microscópio ótico por três regiões: plana, secção transversal e superfície rugosa.

Na Figura 10 estão apresentadas as micrografias da superfície plana das amostras A, B, e C que foram obtidas com aumento de $350\times$. Na amostra A com tempo de tratamento térmico de 10 minutos, foi observado que possivelmente a superfície do polímero está apenas compactada devido ao insuficiente tempo no tratamento térmico. Na amostra B com tempo de tratamento térmico de 25 minutos, foi observado o surgimento de regiões com aglomerados de partículas de polímero e

a formação de regiões lisas referentes ao processo de fusão do polímero. Na micrografia da imagem C com tempo de tratamento térmico de 50 minutos, foi observado que quando comparada as micrografias das amostras anteriores essa superfície foi a que demonstrou uma camada mais densa e lisa. O aumento no tempo de tratamento térmico conduziu a um processo de fusão do material que teve etapas de fusão em regiões que foram aumentando gradativamente.

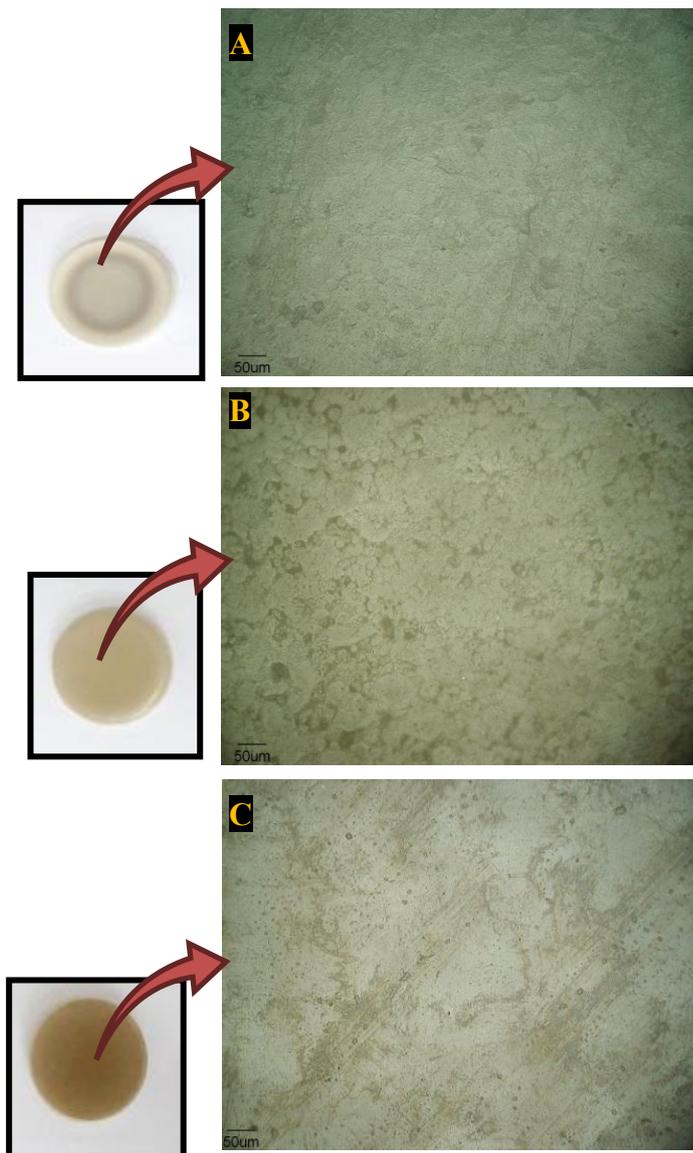


Figura 10 – Micrografias referentes à superfície lisa com diferentes tempos de tratamento térmico das amostras A(10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos).

Também foi observado (Figura 10) à alteração na cor da amostra C com tempo de tratamento térmico de 50 minutos, esta coloração diferente, possivelmente foi provocada devido a uma degradação termoxidativa que ocorreu em sua superfície que pode estar relacionada ao tempo prolongado no tratamento térmico, provocando a redução da carbonila á álcool, como mencionado anteriormente no ensaio de FTIR.

A degradação termoxidativa do PEEK inclui reações de cisão de cadeia e reticulação. Jones e colaboradores (1985) em seus estudo sobre a cristalização do PEEK por aquecimento durante tempo prolongado a temperatura acima de 400°C mostraram que tanto a nucleação como o crescimento de esferulitos são reduzidos, o que implica em uma diminuição da cristalinidade, favorecendo a formação de ligações cruzadas na estrutura. O estudo experimental de Jonas e Legras (1991) revelou que o processamento de PEEK a temperaturas relativamente altas "leva automaticamente a sua degradação". Sob atmosfera de oxigênio a degradação torna-se muito rápida, observando-se aumentos de 30% após 30 minutos de aquecimento a temperatura de 400°C.

Na Figura 11 estão apresentadas as micrografias da secção transversal das amostras A, B, e C. Todas as imagens referentes à secção transversal das amostras foram obtidas com aumento de 40x.

Com relação às micrografias da secção transversal, foi observado que a amostra A (tempo de tratamento térmico de 10 minutos) possivelmente apresentou um material com características de um polímero não fundido, visto que, após o processo de lixiviação de partículas de NaCl não houve apenas a remoção do NaCl mas também houve o arraste do polímero que pôde ser observado por análise visual. Este arraste do polímero foi devido ao tempo não ser suficiente para que ocorresse o processo de fusão do polímero, e quando a amostra entrou em contato com a água no processo de lixiviação, fez com o que não ocorresse apenas a remoção do NaCl mas também de parte das partículas do polímero.

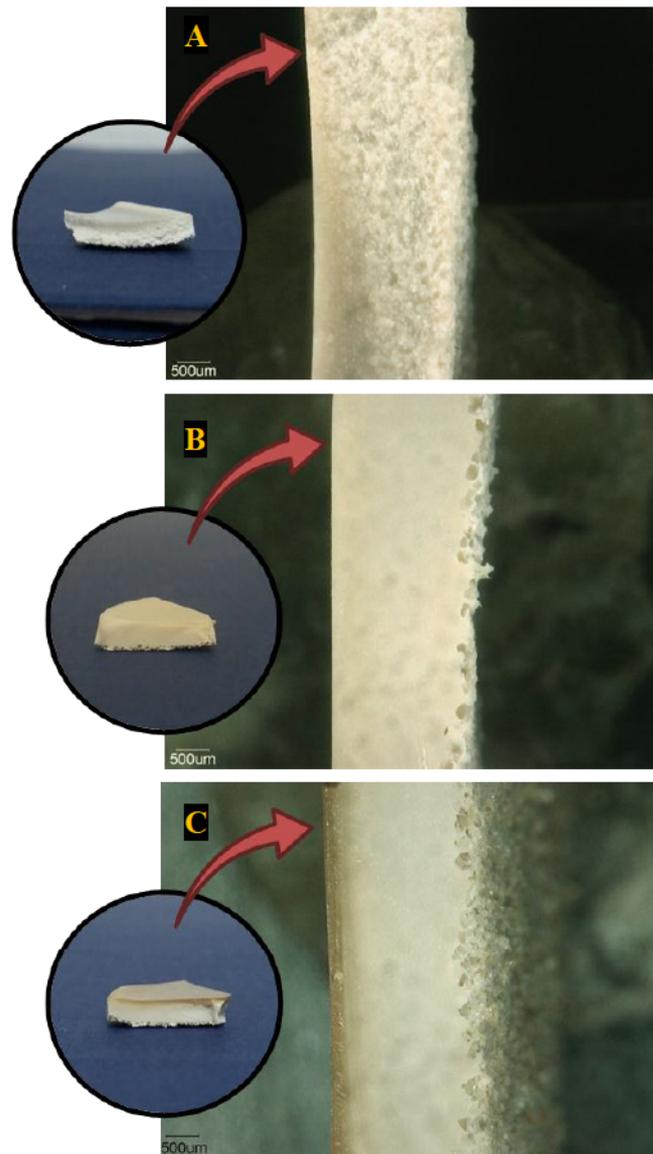


Figura 11 – Micrografias referentes à secção transversal com diferentes tempos de tratamento térmico das amostras A(10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos).

Na Figura 11 pode ser observado através de outra perspectiva à alteração na cor da amostra C, possivelmente devido ao processo de degradação termoxidativa na superfície lisa, como citado anteriormente. Comparando-se com o lado rugoso da mesma amostra não foi observado essa alteração tão intensa na coloração, possivelmente por que o NaCl atenuou o calor entre o polímero e o sal. De maneira geral, entre o polímero e o NaCl, o polímero conduz melhor o calor e o NaCl absorve melhor o calor, isso fez com o que o sal absorvesse calor do polímero evitando assim que a fase rugosa ficasse com essa coloração.

Na Figura 12 estão apresentadas as micrografias referentes à superfície

rugosa das amostras A, B, e C, que foram obtidas com aumento de 60x.

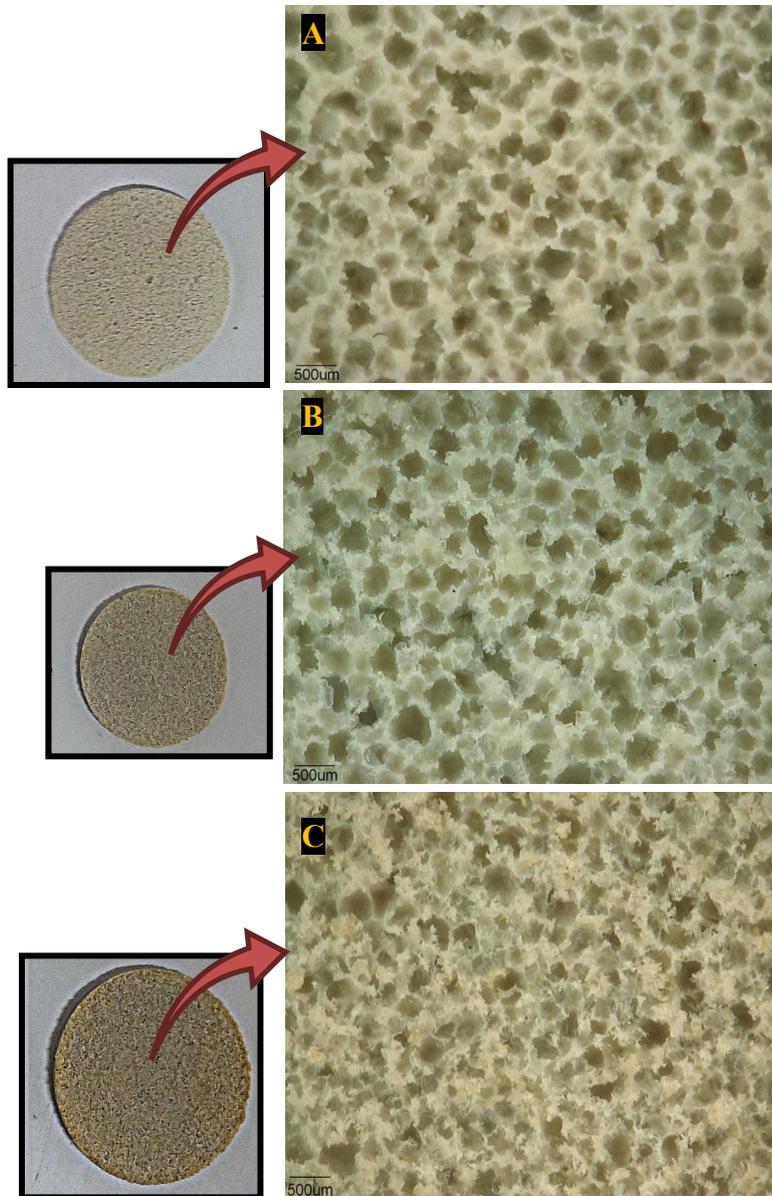


Figura 12 – Micrografias referentes à superfície rugosa com diferentes tempos de tratamento térmico das amostras A(10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos).

Foi observado na amostra B quando comparada com A, que o aumento no tempo de tratamento térmico conduziu a uma melhor conformação e preservação das cavidades presentes na superfície rugosa como consequência da fusão do polímero e lixiviação das partículas. Além disto, foi observado que com o aumento excessivo no tempo de tratamento térmico houve uma menor efetividade na lixiviação das partículas de NaCl, como pode ser observado na amostra C. Este

aumento no tempo fez com o que ocorresse a fusão do polímero, promovendo uma maior fluidez. Essa maior fluidez provavelmente foi o que ocasionou a percolação do polímero fundido pelo NaCl com maior facilidade, promovendo o encapsulamento das partículas de NaCl e dificultando assim na sua remoção no processo de lixiviação.

Este comportamento foi relatado por Kurtz (2012) que observou na combinação do método de moldagem por compressão do PEEK e lixiviação de partículas que pode ocorrer o encapsulamento das partículas de sal, impedindo a sua completa remoção no processo de lixiviação.

4.4 Distribuição das Cavidades

A distribuição do tamanho de cavidades foi caracterizado através das medidas dos diâmetros das cavidades das imagens de MO do NaCl e das amostras A, B e C, utilizando o software de análise ImageJ.

A imagem referente à Figura 13, trata-se da micrografia das partículas de NaCl. Nesta micrografia utilizou-se o aumento de 60x no modo transmitância e o feixe de luz foi potencializado para o modo transmissão.

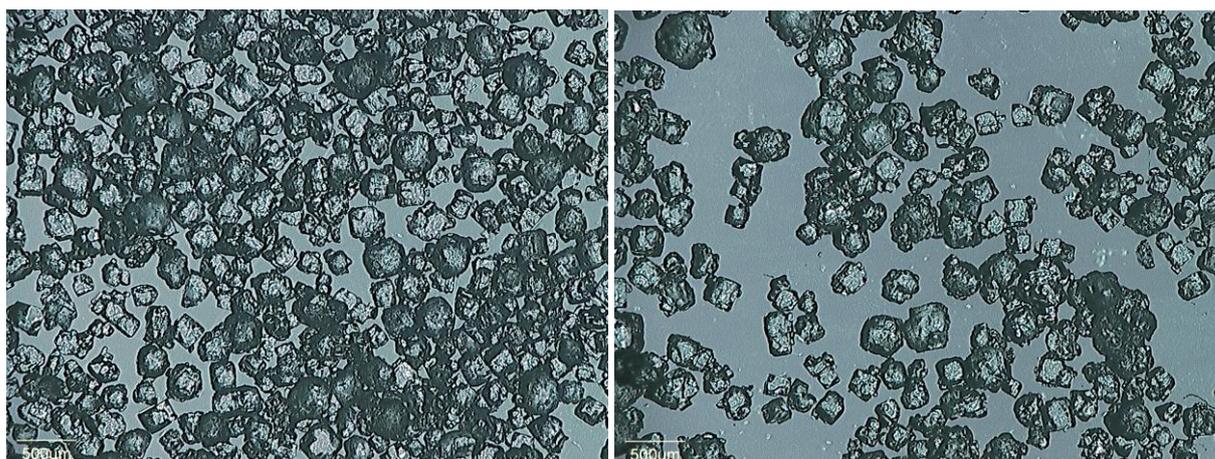


Figura 13 – Micrografia ótica do NaCl.

Na Figura 13 foram selecionados 80 partículas de NaCl de cada imagem para a realização da medições do tamanho das partículas.

O mecanismo de lixiviação do NaCl consiste na solubilização do agente

porogênico em água, através do arraste mecânico dessas partículas. A solubilização deste agente porogênico vai modificar a morfologia do material nos dando um diâmetro médio das cavidades de acordo com a granulometria do NaCl.

O tamanho das partículas do agente porogênico estão na faixa de 180-450 μm , com uma média de tamanho de partículas de 314 μm , e de acordo com a distribuição granulométrica realizada através do histograma (Figura 14) é possível observar que cerca de 78% das partículas de NaCl encontram-se na faixa de 200-400 μm .

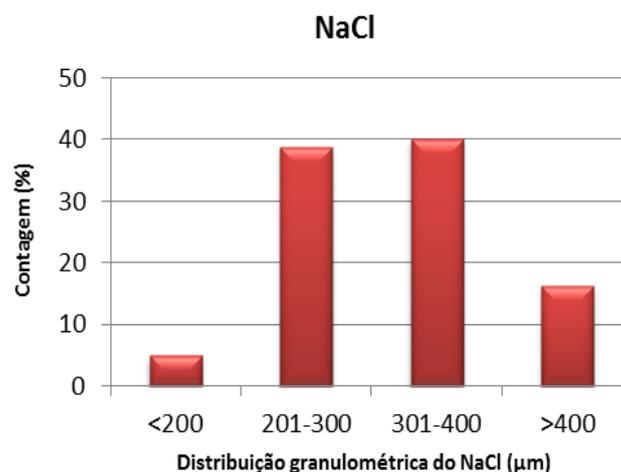


Figura 14: Histograma da distribuição granulométrica do NaCl medidos com o software ImageJ

De acordo com o cálculo do diâmetro médio das cavidades medidos na Figura 12, foi possível observar que as amostras A, B e C, apresentaram diâmetro médio de 397 μm , 333 μm e 234 μm , respectivamente. Analisando os histogramas apresentados na Figura 15 (A), 15(B) e 15(C), pode-se perceber que o perfil dos gráficos das amostras estudadas mudou com o aumento no tempo de tratamento térmico, refletindo assim no histograma. Como havia sido mencionado anteriormente, na microscopia ótica, a amostra A com menor tempo, apresentou cavidades maiores devido ao arraste do polímero no processo de lixiviação, isto é possível observar na Figura 15(A), onde, 46% das cavidades presentes na amostra possuem diâmetro acima de 400 μm , em contrapartida, a amostra C (Figura 15 C) foi a que apresentou um menor diâmetro nas cavidades devido ao encapsulamento do agente porogênico, dificultando a sua remoção no processo de lixiviação, possuindo 83% de cavidades com tamanhos <300 μm . Por fim, o diâmetro das cavidades da

amostra B (Figura 15 B) correlacionou-se de forma confiável ao diâmetro das partículas do agente porogênico, onde cerca de 71% de cavidades apresentaram diâmetro de 200-400 μm . Portanto, o mecanismo de lixiviação promoveu a modificação na morfologia da superfície do PEEK.

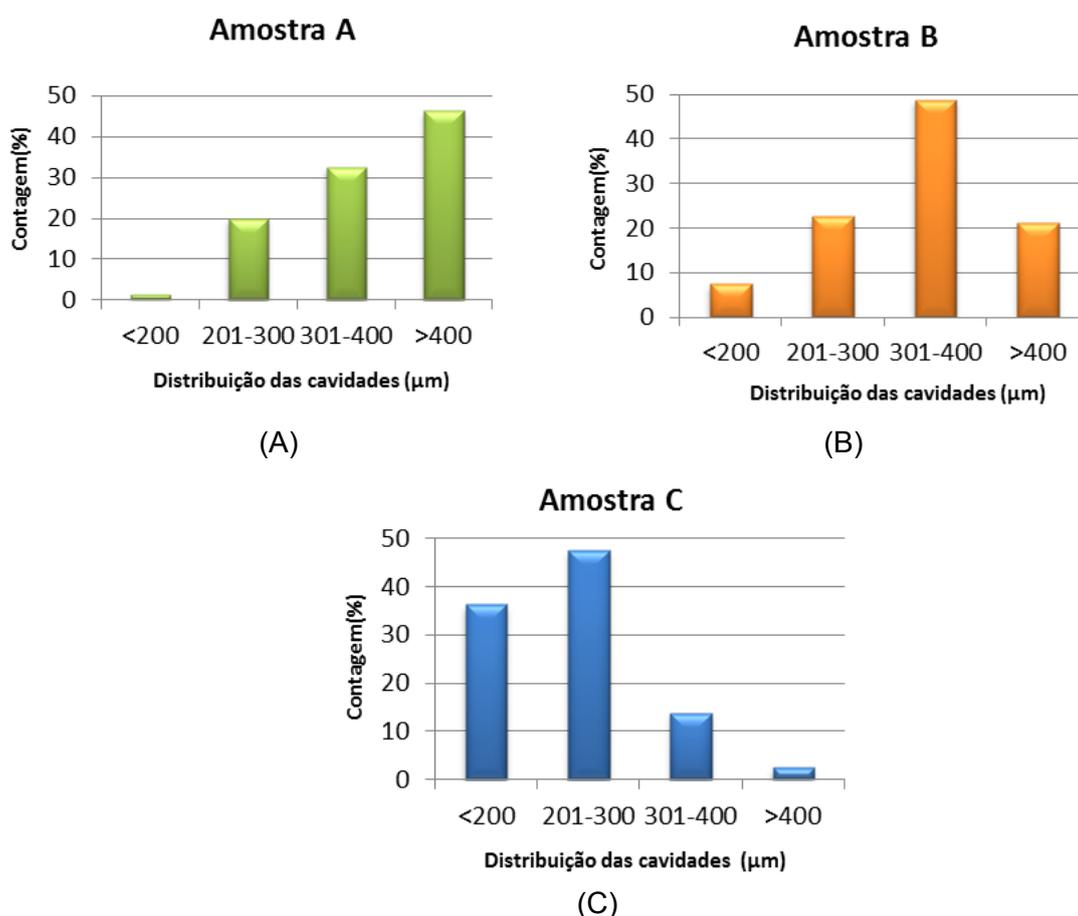


Figura 15 – Histograma da distribuição das cavidades para as amostras A (10 minutos), B(25 minutos) e C(50 minutos), medidos com o software ImageJ.

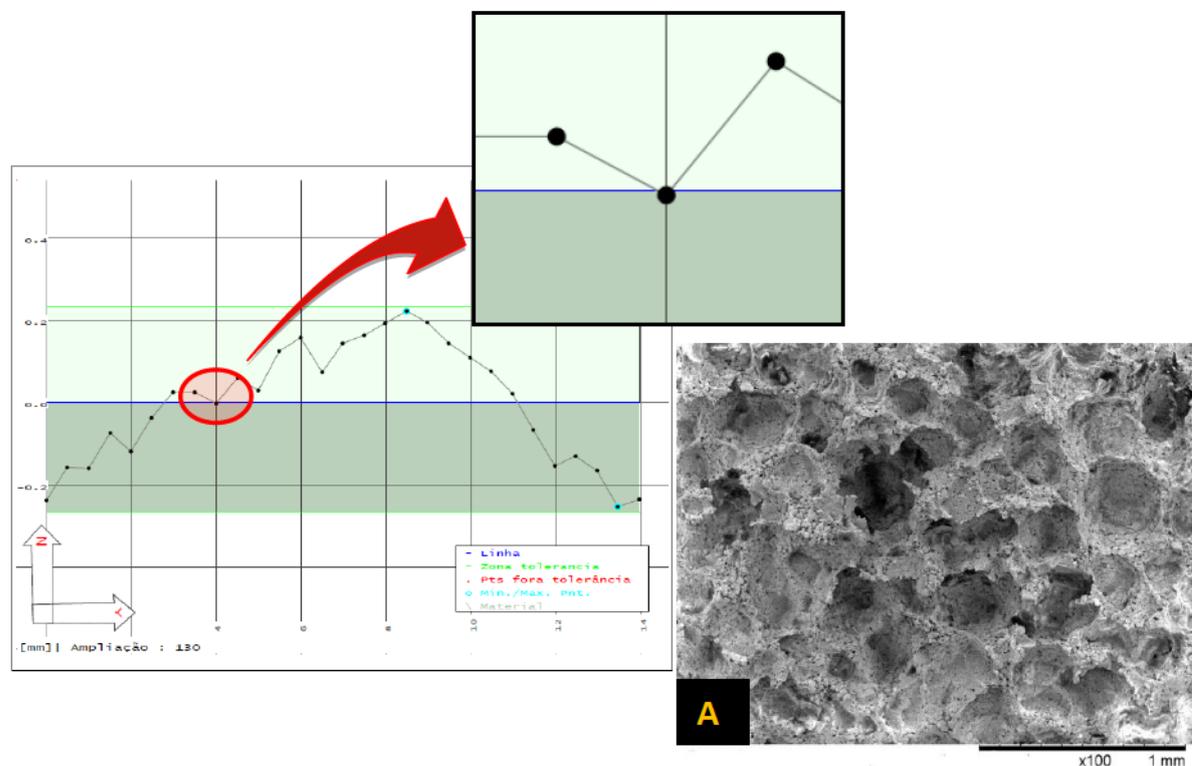
Os resultados encontrados no presente estudo com relação ao tamanho médio das cavidades nas amostras estão de acordo com a faixa de tamanho médio de poros estimado por Siddiq e Kennedy (2015) utilizaram a técnica de compressão e o método de lixiviação de partículas de NaCl para a produção de estruturas porosas de PEEK, com resultados de 85% de porosidade e diâmetro médio de poros estimado entre 250 e 350 μm . Evans e colaboradores (2015) investigaram um novo método para obter um material a base de PEEK com a superfície porosa com o objetivo de promover a osseointegração, utilizaram a técnica de compressão com

lixiviação de partículas de NaCl e alcançaram resultados com tamanho médio de poros de 280 μm .

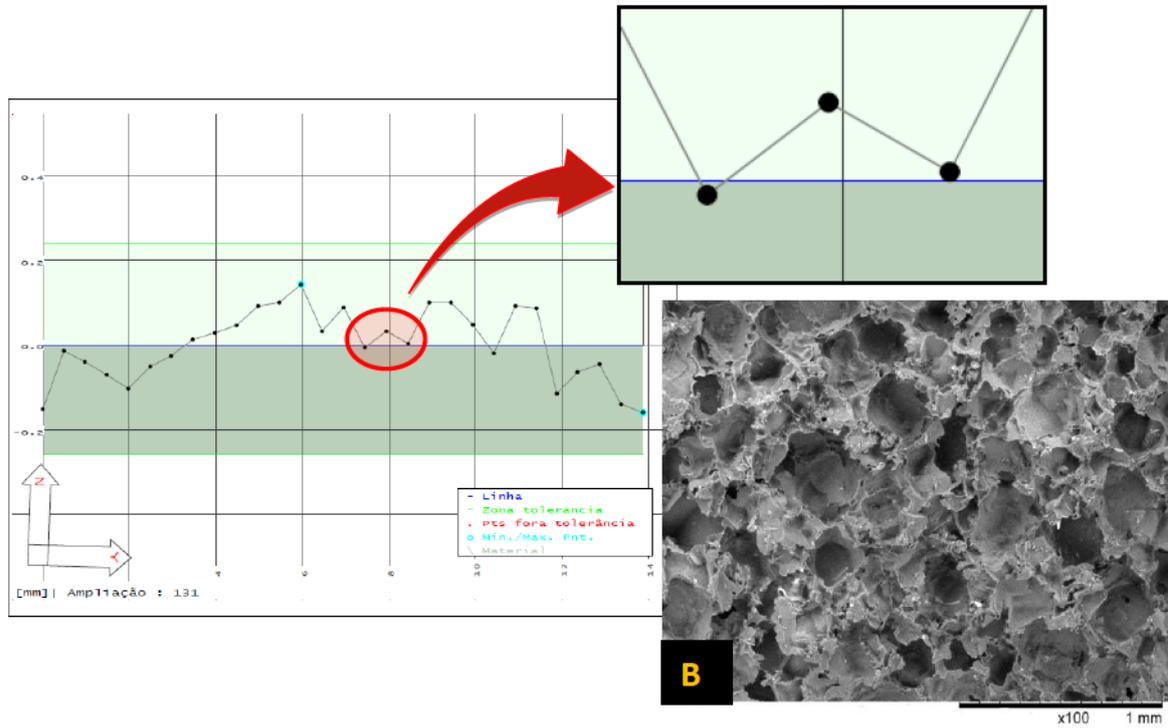
O estudo realizado por Wang e colaboradores (2013) demonstrou através de experimentos o efeito do tamanho do poro na regeneração de tecidos. Os poros de 5 μm permitem a neovascularização, entre 5-15 μm o crescimento de fibroblastos, 40-100 μm crescimento da matriz osteóide e 100-350 μm regeneração óssea.

4.5 Retilidade

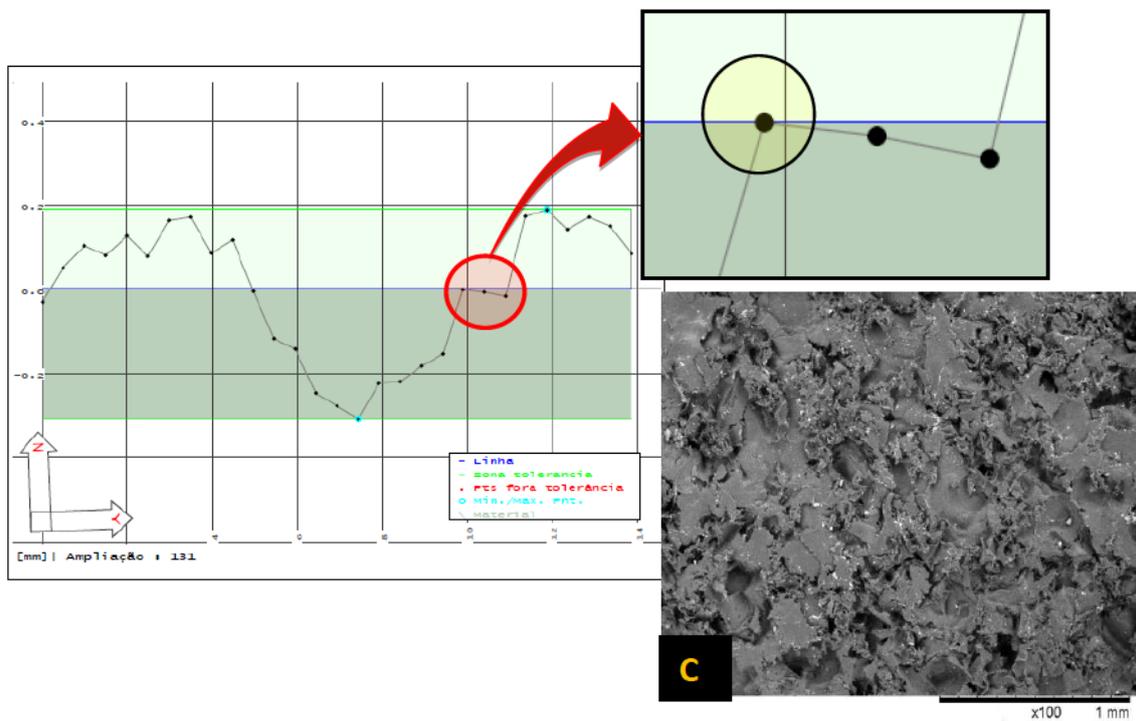
Para a verificação da superfície rugosa de cada amostra foi utilizado o ensaio de retilidade. As amostras apresentaram 30 mm de diâmetro, sendo que a varredura foi realizada em 14 mm da amostra em 29 pontos com a sua superfície rugosa submetida à análise sempre voltada para cima a uma velocidade de varredura de 5,00 mm/s, aplicadas com limite de tolerâncias de 0,5 mm, estabelecido por metodologia adotada no Laboratório CERTBIO, conforme demonstrado na Figura 16.



(A)



(B)



(C)

Figura 16 – Gráficos representativos do ensaio de retilidade, com limite de tolerância de 0,5mm das amostras com diferentes tempos de tratamento térmico: (A) 10 minutos, (B) 25 minutos, (C) 50 minutos.

A partir da observação dos gráficos gerados pelo *Software Genin*, foi realizada a contagem dos pontos de picos e vales nas superfícies das amostras. Para a discussão dos ensaios, os pontos que estão no meio da linha base são relacionados as amostras que apresentam menor rugosidade, constatando-se então que em relação ao lado rugoso da amostra, a amostra que apresentou menos rugosidade foi a amostra C, com 1 ponto na linha base, sendo 15 picos e 13 vales (Tabela 7). Correlacionando este ensaio com o MEV da região rugosa podemos observar essa diferença entre a superfície rugosa das amostras ensaiadas, onde na C observamos esse perfil menos rugoso e com menor quantidade de cavidades. Esse comportamento da amostra C já era esperado devido a presença do NaCl encapsulado na superfície rugosa dificultando assim, na sua remoção no processo de lixiviação de partículas, diminuindo o diâmetro das cavidades e tornando-a menos rugosa.

Tabela 7 - Número de pontos das amostras com diferentes tempos de processamento

Amostra	Número de Pontos				
	Picos	Vales	Linha Base	Fora da Tolerância	Pontos Totais
A	16	13	-	-	29
B	15	14	-	-	29
C	15	13	1	-	29

As demais amostras não apresentaram pontos na linha base, apresentando-se mais rugosas devido a uma maior remoção do NaCl. No caso da amostra A ocorreu o arraste do polímero juntamente ao NaCl após a lixiviação de partículas. Nenhuma amostra avaliada apresentou pontos fora dos intervalos de tolerância. Foi possível observar também que a quantidade de picos e vales de todas as amostras apresentou-se bastante equilibrada.

A partir dos resultados apresentados durante o trabalho, para a próxima etapa de discussão dos resultados de resistência à compressão e citotoxicidade foi escolhido e definido a amostra B por apresentar melhores resultados, para continuar as próximas investigações.

4.6 Resistência a Compressão

Para a realização deste ensaio foi fixado uma deformação de até 60% na amostra B com tempo de tratamento térmico de 25 minutos.

Na amostra ensaiada foi observado a deformação máxima, tensão máxima (limite máximo de resistência a compressão em 60% de deformação), módulo de elasticidade (calculado em 5% de deformação devido a região elástica ser observada em valores baixos) e tensão em 10% de deformação.

Na Figura 17 foi observado que a amostra conseguiu atingir a deformação de 60% fixada no ensaio. Apresentando uma média tensão máxima de $294 \text{ MPa} \pm 2,27$.

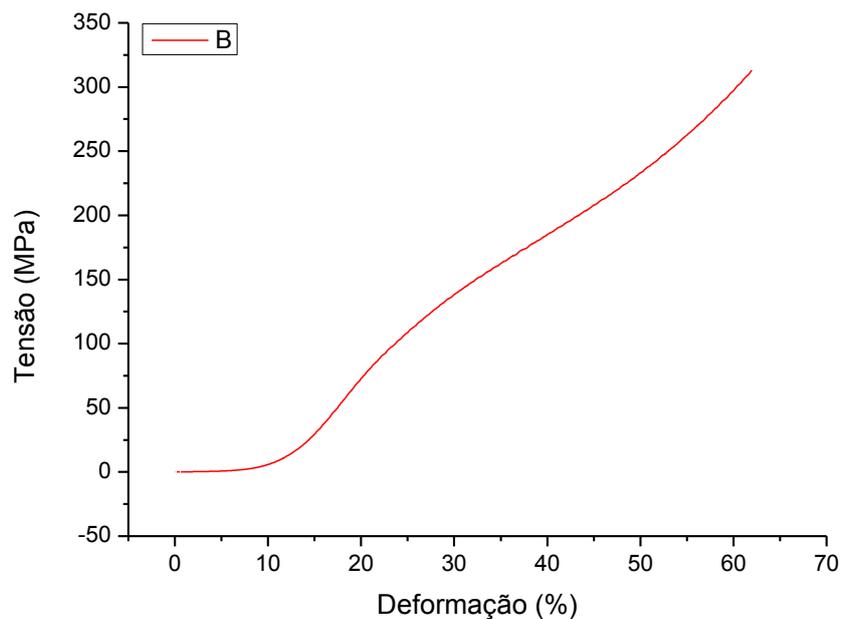


Figura 17 – Curva tensão x deformação para amostra B.

A curva ideal de um sólido celular (Figura 7) é para um material todo poroso, porém nos resultados apresentados neste ensaio, a curva não ficou tão semelhante devido a amostra ensaiada apresentar uma camada densa e outra rugosa.

A curva tensão-deformação da amostra ensaiada apresentou 3 regiões distintas, a primeira está relacionada a região elástica linear que é quase

imperceptível, e foi observado que no estágio inicial de compressão, a amostra apresentou baixa resistência à tensão possivelmente devido à flexão das paredes das cavidades. Após isto, a partir de 15% de deformação, o gráfico apresentou uma região de um longo platô bem definida na curva, e se inicia a compactação das cavidades. Esta região corresponde a uma alta absorção de energia, em que os espaços ocupados pelas cavidades são preenchidos pelo material comprimido. Em seguida ao regime platô, houve um aumento gradual da tensão a partir de 50%. Este comportamento é chamado de densificação (Figura 18). Perfis similares a estas curvas foram encontrados por Gibson, 2005; Ashby, 2006; Fideles, 2014; Silva, 2015; Dantas, 2016.

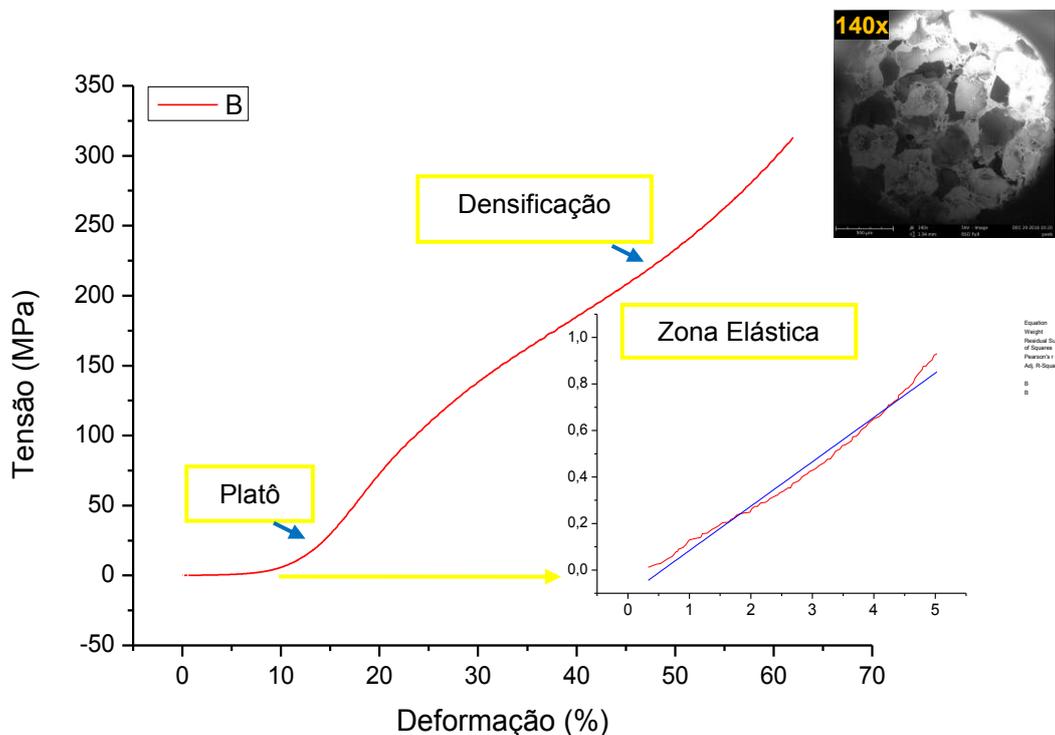


Figura 18 – Curva tensão-deformação amostra B e zona elástica com 5% de deformação.

Uma vez que a curva apresentou a zona elástica em valores muito baixos de tensão, dificultando a observação, foi analisada esta região, com ampliação dos valores até 5% de deformação e com isto foi verificado uma pequena alteração no perfil da zona elástica (Figura 18). Apresentando algumas oscilações possivelmente devido à amostra apresentar como característica a superfície rugosa com cavidades

que provavelmente se romperam com a compactação provocando essas vibrações.

Observa-se no gráfico de tensão-deformação (Figura 18) que a fase inicial é linear. Sendo o módulo de elasticidade numericamente igual ao valor do coeficiente angular da reta ajustada aos dados do diagrama tensão-deformação.

Portanto, foi possível a partir da região elástica linear, obter o módulo de elasticidade médio como sendo, $17 \text{ MPa} \pm 0,24$.

Comparando o modo elástico da amostra B, com modo elástico teórico (Tabela 1) do PEEK (3.700 MPa) e do osso humano (de 20-500 MPa trabecular, e 12.800-17.700 MPa cortical) foi observado que a amostra apresentou um módulo elástico inferior ao reportado na literatura. Com relação ao PEEK essa diminuição do módulo foi bastante considerável. Com relação ao osso, o valor encontrado neste estudo se aproximou ao valor mínimo do módulo do osso trabecular (20-500 MPa).

Com relação à tensão em 10% de deformação (resistência a compressão) na literatura foi observado um valor de 125 MPa do PEEK denso (Victrex, 2015), 1,5-38 MPa para o osso trabecular e 88-190 MPa para o osso cortical (Nabais, 2006; Smith, Hashemi 2012). Nos resultados apresentados neste trabalho observou-se o valor de 6,5 MPa. Apresentando uma redução na resistência a compressão de aproximadamente 90% com relação ao PEEK denso. Contudo, demonstrou-se estar entre os valores de resistência a compressão do osso trabecular (1,5-38 MPa). Essa diminuição na resistência já era esperado, uma vez que, a presença das cavidades fizeram com que a carga compressiva fosse dissipada de uma maneira mais suave, diminuindo a resistência, além das limitações encontradas no processamento deste material.

Com isto, foi possível observar uma certa dificuldade em manter as propriedades mecânicas desse material modificando a sua morfologia sem a adição de nenhuma carga de reforço ou biocerâmica, uma vez que na literatura foram encontrados resultados similares aos encontrados nesta pesquisa.

Bakar e colaboradores (2003) citam que a introdução de porosidade nos implantes PEEK via moldagem por compressão tem como objetivo aumentar a fixação do implante, estimulando a migração e proliferação de vários tipos de células e com isto observaram que de fato, os implantes porosos de PEEK exibiram uma maior osseointegração. No entanto, houve uma redução de até 86% na resistência a compressão do material, devido à elevada porosidade e as ligações relativamente fracas criadas durante a fusão do polímero (Converse et al., 2007, Smith et al.,

2011, Lady et al., 2013). Resultados semelhante a este foram encontrados neste trabalho.

Smith e colaboradores (2010) na avaliação física do PEEK poroso comparando o comportamento do tamanhos de poros com relação à resistência a compressão, observaram que o PEEK com poros maiores reduziu a resistência à compressão do material para 12 MPa a uma deformação de 10%, e a resistência à compressão do PEEK com poros pequenos foi de 30 MPa (a 10%). Esses valores foram comparados a resistência à compressão do osso trabecular. Os resultados deste estudo de caso mostram que a porosidade e tamanho de poros maiores podem ser adaptados para coincidir com os do osso trabecular. Com isto, concluíram que embora a resistência à compressão destes materiais porosos seja baixa, pode ainda ser adequada para aplicações com um módulo reduzido.

Siddiq e Kennedy (2015) utilizaram o método de lixiviação de partículas para a produção de estruturas porosas de PEEK. Isso resultou em estruturas com excelente repetibilidade, homogeneidade e uniformidade nos poros. Contudo, com relação ao ensaio de compressão apresentaram resultados de módulo e resistência à compressão inferior as do osso trabecular. Concluindo que a estrutura apresentada é mais viável para aplicações onde não exijam carga e módulo reduzido.

Converse e colaboradores (2009) avaliaram as propriedades mecânicas do PEEK reforçado com HA com o intuito de investigar os efeitos da porosidade, concentração de HA e temperatura do molde. Estas variáveis, revelaram que o aumento da porosidade reduziu o módulo elástico, além de permitir que as propriedades mecânicas fossem adaptadas para imitar o osso trabecular humano, apresentando então, resultados satisfatórios e módulo de elasticidade superior a 50 MPa, similar ao do osso trabecular humano (20-500 MPa).

Pode-se ainda ressaltar que durante o ensaio algumas amostras foram fraturadas (Figura 19). A amostra B', teoricamente realizada nas mesmas condições da amostra B, apresentou fratura em 18% de deformação.

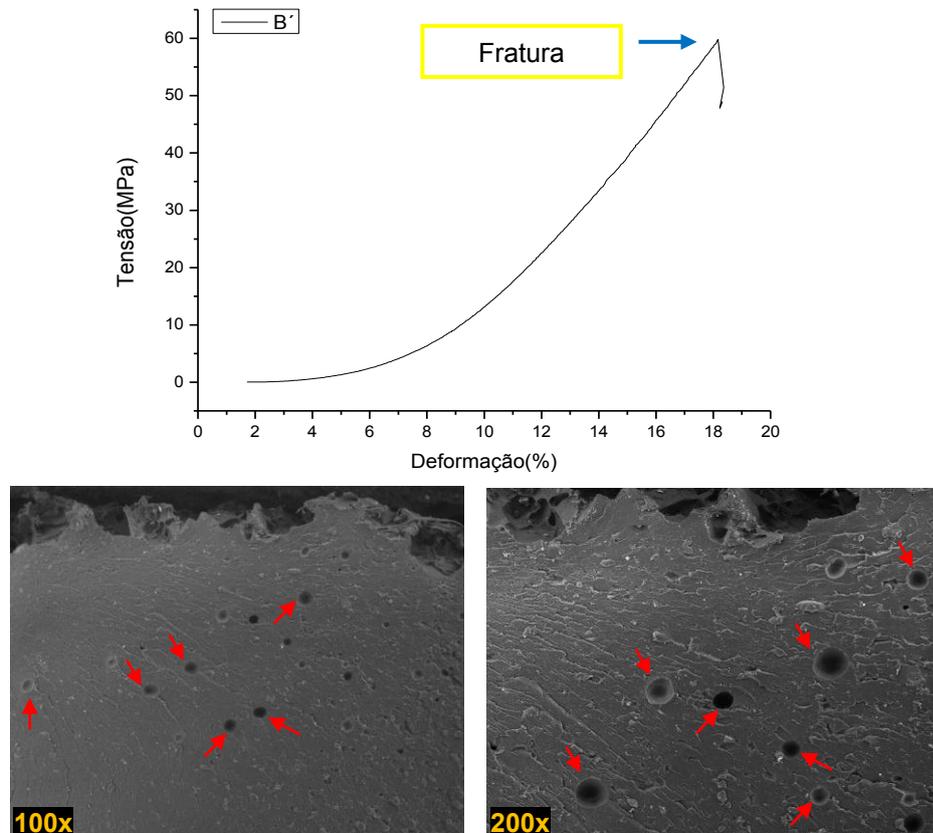


Figura 19 – Curva tensão-deformação e MEV da secção transversal da amostra B'

Esta fratura pode estar relacionada a alguns poros presentes na secção transversal da amostra (Figura 19), poros estes que podem ter sido ocasionados devido à presença de umidade na matéria prima ou até mesmo bolhas que podem ter sido formadas durante a compressão do material no processamento.

Portanto a modificação da superfície do PEEK, e o método de processamento ocasionaram alterações nas propriedades mecânicas da amostra B, como por exemplo a diminuição do módulo elástico, e a resistência a compressão. Porém, ainda que com algumas limitações (que podem ser melhoradas) devido à utilização de um processamento não ideal, estes resultados foram satisfatórios, visto que se aproximaram aos resultados de módulo (20-500 MPa) e resistência à compressão (1,5-38 MPa) do osso trabecular quando comparados aos encontrados na literatura.

4.7 Citotoxicidade

A Tabela 8 apresenta a média dos resultados em triplicata para viabilidade celular da amostra B de PEEK com superfície modificada.

Tabela 8 – Média da viabilidade celular para amostra B(25 minutos) de PEEK com superfície modificada

Amostra	%VIAB.	±	U(VIAB).	Total(%)
B	109	±	23	86

A partir dos resultados apresentados (Tabela 8 e Figura 20) referentes ao ensaio de citotoxicidade, onde %VIAB representa a viabilidade celular em porcentagem e U(VIAB) representa o erro/desvio referente a viabilidade celular, nos dando então um valor médio de 86% de viabilidade celular, portanto a amostra B não é citotóxica por que as células se mantiveram preservadas em no mínimo 86%, sendo um indicativo de biocompatibilidade e estando com valor acima do previsto pela norma ISO 10993-5 2009 que é de no mínimo 70%.

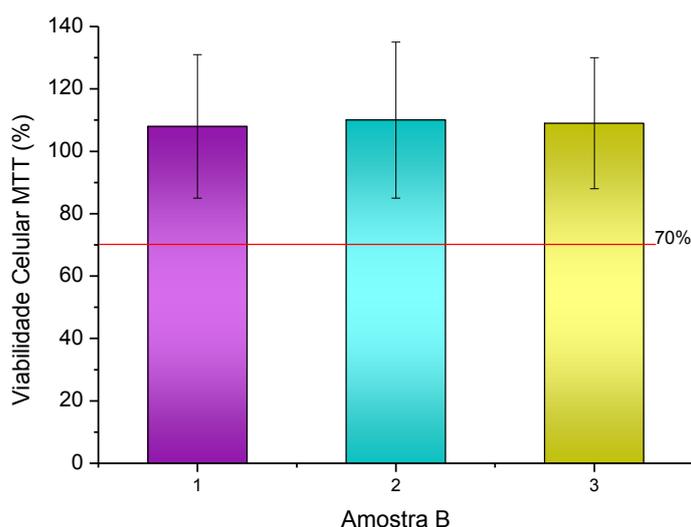


Figura 20 - Média da viabilidade celular para amostra B(25 minutos) de PEEK com superfície modificada.

Este resultado corrobora com o resultado encontrado por Li e colaboradores

(2016) na preparação e caracterização de hidrogéis PVA-PEEK para a reparação de tecidos, que encontraram o valor de 90% de viabilidade celular e revelaram que os hidrogéis não tem efeito negativo sobre a viabilidade e proliferação celular possuindo uma boa biocompatibilidade. Lou e colaboradores (2014) estudando a preparação de compósitos de PEEK para fixação óssea utilizaram o método de MTT para calcular a viabilidade celular de suas estruturas e concluíram que as mesmas possuem um bom indicativo de boa compatibilidade celular. Sheiko e colaboradores (2016) realizaram um trabalho com fio de nitinol revestido com PEEK para aplicações como biomaterial e em suas observações sobre a biocompatibilidade celular do Nitinol revestido com PEEK concluíram que exibiram excelente biocompatibilidade em células de fibroblastos L929.

5. CONCLUSÃO

A técnica de compressão a frio seguido de tratamento térmico e lixiviação de partículas desenvolvida neste estudo demonstrou-se efetiva para a obtenção das amostras de PEEK com superfície modificada com diferentes tempos de tratamento térmico, considerando os aspectos de processamento.

O estabelecimento da etapa investigativa foi importante para estabelecer as condições de processamento e, conseqüentemente, racionalizar a quantidade de amostras produzidas.

O aumento no tempo de exposição ao tratamento térmico conduziu a melhor conformação e preservação das cavidades presentes na superfície rugosa como consequência da fusão do polímero e do processo de lixiviação.

O tempo prolongado de exposição ao tratamento térmico, provocou a redução parcial da carbonila aromática a hidroxila. Além de ocasionar uma menor efetividade na lixiviação devido ao processo de encapsulamento do NaCl, provocando a menor rugosidade na superfície.

A amostra com tempo de tratamento térmico intermediário (Amostra B) foi a que apresentou maior remoção de NaCl na lixiviação, cavidades com tamanhos ideais para promover acomodação celular adequada, maior rugosidade e viabilidade celular acima do previsto pela norma.

Contudo, em relação às propriedades mecânicas, alguns ajustes devem ser realizados no processamento. Porém mesmo com algumas limitações, os resultados foram satisfatórios, uma vez que, foram semelhantes ao módulo e resistência à compressão do tecido ósseo trabecular quando comparados aos encontrados na literatura.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoar algumas condições da metodologia de processamento, como por exemplo a utilização de uma prensa automática com aquecimento.
- Utilização de um molde que facilite a remoção da peça após o processamento;
- Fixar o tempo de prensagem para todas as amostras.
- Verificar a espessura da peça antes e após o processamento. E também a espessura da camada rugosa.
- Utilização de um banho ultrassônico para diminuir o tempo e facilitar na remoção das partículas de NaCl.
- Realizar uma modificação química atrelada à modificação física e avaliar a influência ocasionada no comportamento biológico.
- Realizar um estudo sobre o índice de fluidez do polímero, para que com isso consiga-se avaliar e correlacionar o efeito ocasionado da fluidez do polímero com a remoção das partículas de NaCl.
- Depositar algum tipo de biocerâmica na superfície modificada para analisar a adesão celular do biomaterial com o meio biológico.
- Realizar um estudo sobre a influência ocasionada no comportamento mecânico do PEEK com a adição de uma carga de reforço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APARECIDA, A.H.; GUASTALDI, A.C.; FOOK, M.V.L. Desenvolvimento e caracterização de suportes porosos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) para utilização como biomaterial para reposição e regeneração óssea. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 18, p. 277-280, 2008.

APARECIDA, A.H.T. **Desenvolvimento de estruturas porosas de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) recobertas com apatitas para substituição e regeneração óssea**. 2009. 142f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara - São Paulo.

APARECIDA, A. H. **Recobrimento de apatitas empregando-se o método biomimético**: estudo da influencia dos íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- na formação de hidroxiapatita. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – São Paulo.

ARABNEJAD, S.; JOHNSTON, R.B.; PURA, J.A.; SINGH, B.; TANZER, M.; PASINI, D. High-strength porous biomaterials for bone replacement: A strategy to assess the interplay between cell morphology, mechanical properties, bone ingrowth and manufacturing constraints. **Acta Biomaterialia**, v 30, p.345-356, 2016.

ASHBY, M.F. The properties of foams and lattices. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**. v. 364, n. 1838, p.15-30, 2006.

ASTM F2026-00. Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications.

ASTM D695–15. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics.

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

BAKAR, A.; CHENG, M.; TANG, S.; YU, S.; LIAO, K.; TAN, C. Tensile properties, tension–tension fatigue and biological response of polyetheretherketone–hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. **Biomaterials**, v 24, p. 2245–2250, 2003.

BELLABARBA C. M. S, CHAPMAN R. J. Biomateriais e suas Aplicações na Cirurgia da Coluna. **Cirurgia da Coluna Princípios e Prática**. Rio de Janeiro: DiLivros. pp.35-65, 2007.

BIOMATERIALS. BIOMATERIALES DE NATURALEZA INORGÁNICA: METALES, ALEACIONES Y CERÁMICAS. 2005. <Disponível em: <http://www.analesranf.com/index.php/discurso/article/view/802/767>>.

BITTENCOURT, B. A. **Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular**. 2008. 104f. 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-Paraíba.

BRYDONE, A.S.; MEEK, R.D.M.; DALBY, M.J.; GADEGAARD, N. Enhanced osteogenesis on PEEK polymer using injection mold nanopatterning. In: 2ND International PEEK Meeting. Washinhgton (USA), 2015.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno**. 2010. 138f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Paraná.

CHEN, F.M.; LIU, X. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v 53, p.86-168, 2015.

COSTA, G.G.da.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M. C.; COSTA, M.L. Avaliação do ciclo térmico de conformação por compressão de peças em poli(sulfeto de fenileno) reforçado com fibras contínuas de carbono. **Polímeros**, v 18, p. 81-86, 2008.

CONVERSE, G.L.; YUE, W.; ROEDER, R.K. Processing and tensile properties of hydroxyapatite-whisker-reinforced polyetheretherketone. **Biomaterials**, v 28, p.927-935, 2007.

CONVERSE, G.L.; CONRAD, T.L.; ROEDER, R.K.. Mechanical properties of hydroxyapatite whisker reinforced polyetherketoneketone composite scaffolds. **J. Mech. Behav. Biomed.Mater**, v 2, p.627-635, 2009.

DAY, M.. SALLY, D.. WILES, D.M.. "Thermal degradation of poly(aryl-ether-etherketone): experimental evaluation of crosslinking reactions" **Journal of Applied Polymer Science**, v 40, pp.1615-1625, 1990.

DANTAS, M.J.L. **Estruturas tridimensionais fabricadas a partir de esferas quitosana/hidroxiapatita para regeneração óssea**. 2016. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – Paraíba.

DENG, Y.; LIU, X.; XU, A.; WANG, L.; LOU, Z.; ZHENG, Y.; DENG, F.; WEI, J.; TANG, Z.; WEI, S. Effect of surface roughness on osteogenesis in vitro and osseointegration in vivo of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone –nanohydroxyapatite composite. **International Journal of Nanomedicine**, v 10, p.1425–1447, 2015.

DURHAM, J. W.; RABIEI, A. Deposition, heat treatment and characterization of two layer bioactive coatings on cylindrical PEEK. **Surface and Coatings Tecnology**. 2015.

EVANS, N.T.; TORSTRICK, F.B.; LEE, C.S.D.; DUPONT, K.N.; SAFRANSKI, D.L.; CHANG, W.A.; MACEDO, A.E.; LIN, A.S.P.; BOOTHBY, J.M.; WHITTINGSLOW, D.C.; CARSON, R.A.; GULDEBERG, R.E.; GALL, K. High-strength, surface-porous polyether-ether-ketone for load-bearing orthopedic implants. **Acta Biomaterialia**, v 13, p.159-167, 2015.

FIDELES, T. B. **Desenvolvimento de Scaffolds de Quitosana para Aplicação na Engenharia de Tecidos**. 2014. 122f. (Tese Doutorado). Ciência e Engenharia de Materiais Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Campina Grande. Paraíba.

FILHO, A.P. Rugosidade Superficial. 2011. Disponível em: <
http://www.posgrad.mecanica.ufu.br/metrologia/arquivos/palestra_ufu_17_05_2011.pdf
>.

FOOK, M. V. L. **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície do polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial**. 2005. 127f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – São Paulo.

FONTES, R.A.M. **Fabrico e Caracterização de Scaffolds à Base de Fosfatos de Cálcio**. 2010, 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa – Portugal.

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, p.332–339, 2006.

GIBSON, L.J. Biomechanics of cellular solids. **Journal of Biomechanics**, v 38, pp.377-399, 2005

GREEN, S.; SCHLEGEL, J. A. Polyaryletherketone Biomaterial for use in Medical Implant Applications. 2001. <Disponível em: http://www.medicalpeek.org/pdf/Green_RAPRA_2001.pdf>.

HOU, Q.; GRIJMA, S.W.; FEIJEN, J. Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation, compression moulding and salt leaching technique. **Biomaterials**, v 24, p.1937-1947, 2003.

JEE, W.S.S. **Integrated Bone Tissue Physiology: Anatomy and Physiology**. In COWIN, S.C. Bone Mechanics: Handbook. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. ISBN: 0849391172.

JOG, J. P. Solid state processing of polymers: A review. **Advances in Polymer Technology**, v. 12, p. 281-289, 1993.

JONES. D.P.. LEACH. D.C.. MOORE. D.R.. “Mechanical properties of poly(ether-etherketone) for engineering applications”, **Polymer**, v 26, pp.1385-1393, 1985.

JONAS. A.. LEGRAS. R.. “Termal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone)”, **Polymer**, v.32, pp.2691-2706, 1991.

KASEMO, B.; LAUSMAA, J. Material-tissue Interfaces: The Role of Surface Properties and Processes. **Environmental Health Perspectives**, v 102, 1994.

KERSTEN, R.F.M.R; GAALLEN, S.M.van; GAST, A. de; ONER, F.C. Polyetheretherketone (PEEK) cages in cervical applications: a systematic review. **The Spine Journal**, v 15, p.1446-1460, 2015.

KIM, M. M.; BOAHENE, K. D. O.; BYRNE, P. J. Use of Customized Polyetherketone (PEEK) Implants in the Reconstruction of Complex Maxillofacial Defects. **Archives of Facial Plastic Surgery**, v 11, p.53-57, 2009.

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

KURTZ, S. M. **PEEK Biomaterials Handbook**. Plastic Desing Library. Elsevier. 2012. ISBN-13: 9781437744637.

KURTZ, S. PEEK performance: a next-generation biomaterial. 2011. <Disponível em: http://www.medicaldevicenetwork.com/features/feature_128303/ >

KURTZ, S. M. Implantable PEEK Polymers: A Decade of Progress in Spine. Orthopedic Design & Technology. 2010. <Disponível em: http://www.odtmag.com/contents/view_features/2010-02-11/implantable-peek-polymers--a-decade-of-progre>.

LANDY, B.C.; VANGORDON, S.B.; MCFETRIDGE, P.S.; SIKAVITSAS, V.I.; JARMAN-SMITH, M. Mechanical and in vitro investigation of a porous PEEK foam for medical device implants. **J Appl Biomater Funct Mater**, v 11, pp.35–44, 2013.

LAPA, V. M. da C. **Optimização da maquinagem do PEEK e seus compósitos PEEK/cf30 e PEEK/gf30**. 2008. 267f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro - Departamento de Engenharia Mecânica, Aveiro-Portugal.

LIMA, M.S.C.F de. **Resposta Térmica de um Compósito PEEK + PTFE + Fibra de Carbono + Grafite**. 2012. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.

LIMA, R.S.C. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos: Quitosana/Insulina**. 2010. 112f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande – Paraíba.

LI, W.; KANG, J.; YUAN, Y.; XIAO, F.; YAO, P.; LIU, S.; LU, J.; WANG, Y.; WANG, Z.; REN, L. Preparation and characterization of PVA-PEEK/PVA- β -TCP bilayered hydrogels for articular cartilage tissue repair. **Composites Science and Technology**, v 128, p.58-64, 2016.

LUO, H.; XIONG,G.; ZHIWEI, Y.; SUDA, R.; LI ,Q.; MA, C.; LI, D.; WHANG, Z.; WAN, Y. Preparation of three-dimensional braided carbon fiber-reinforced PEEK composites for potential load-bearing bone fixations. Part I. Mechanical properties and cytocompatibility. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v 29, p.103-113, 2014.

Marchiori, M.M. **Estudo de um Sistema de Medição a Laser na Análise da Textura da Superfície Gerada por Torneamento**. 2013. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre – Rio Grande do Sul.

MA, R.; TANG, T. Current Strategies to Improve the Bioactivity of PEEK. **International Journal of Molecular Sciences**, v 15, p.5426-5445, 2015.

MATIAS, A. A. C. T. de Jesus. **Modificação de superfícies para controle da adesão celular**. 2007. 161f. Relatório de projeto. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra Engenharia Biomédica, Coimbra – Portugal.

MAZUR, R.L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEEK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 142f. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá – São Paulo.

MEDEIROS, J. T. N. **Triblock, Um livro da Tribologia e Integridade Estrutural**. Edufrn, 2015. ISBN: 978-85-425-0404-4.

MEYERS, S.R.; KHOO, X.; HUANG, X.; WALSH, E.B.; GRINSTAFF M.W.; KENAN, D.J. The development of peptide-based interfacial biomaterials for generating biological functionality on the surface of bioinert materials. **Biomaterials**, v 30, p. 277-286, 2009.

MOREIRA, A.C. **Análise da influência da morfologia porosa de implantes de titânio no processo de crescimento ósseo**. 2013. 157f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis - Santa Catarina.

MRKSICH, M. A surface chemistry approach to studying cell adhesion. **Chemical Society Reviews**, v 29, p.267-273, 2000.

NAM, Y.S.; YOON, J.J.; PARK, T.G. A novel fabrication method of macroporous biodegradable polymer scaffolds using gas foaming salt as a porogen additive. **Journal of Biomedical Materials Research**, v 53, p.1-7, 2000.

NABAIS, C.R. **Análise Numérica da Interface Osso – Cimento na Artroplastia da Anca**. 2006. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica). Programa de pos- graduação em Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto-Portugal.

NAKAMURA. H.. NAKAMURA. T.. NOGUCHI. T. e.. IMAGAWA. K.. “Photodegradation of PEEK sheets under tensile stress”, **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p. 740-746, 2006.

NOGUEIRA, C.L.; MARLET, J.M.F.; REZENDE, M.C. Processo de Obtenção de Pré-impregnados Poliméricos Termoplásticos Via Moldagem por Compressão a Quente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 9, 1999.

OREFICE, R. L. et al. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. ISBN: 9788570065063

PARK, J. B., BRONZINO, J. D. **Biomaterials Principles and Applications**, CRC Press LLC, 2003. ISBN 9780849314919.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials an introduction**. 3º ed. New York: Plenum Press. 2007. ISBN 9780387378794.

PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Artliber Editora. 2009. ISBN – 9788588098442.

PEREIRA, A.P.V.; VASCONCELOS, W.L.; ORÉFICE, R.L. Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 9, 1999.

PIRES, A.L.R; BIERHALZ, A.C.K; MORAES, A.M. Biomateriais: Tipos, Aplicações e Mercado. **Química Nova**, v 38, p.957-951, 2015.

REIGNIER, J.; HUNEULT, M.A. Preparation of interconnected poly(ϵ -caprolactone) porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching. **Polymer**, v 47, p.4703-4717, 2006.

REGO, B.T. **Avaliação do comportamento mecânico de nanocompósito de PEEK/nHA sob Curta e Longa Duração para aplicação como biomaterial**. 2012. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFScar, São Carlos – São Paulo.

RIVEIRO, A.; SOTO, R.; COMESANA, R.; BOUTINGUIZA, M.; VAL, J; QUINTERO, F.; LUSQUINOS, F.; POU, J. Laser surface modification of PEEK. **Applied Surface Science**, v 258, p 9437-9442, 2012.

RODRIGUES, L.B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v.2, p.63-76, 2013.

SCHWITALLA, A.D; EMARA, M. Abou; SPINTING, T. LACKMANN, J. MULLER, J. Finite element analysis of the biomechanical effects of PEEK dental implants on the peri-implant bone. **Journal of Biomechanics**, v48, p.1-7, 2015.

SHEIKO, Natália; KÉKICHEFF, Patrick; MARIE, Pascal; SCHMUTZ, Marc; JACOMINE, Leandro; PERRIN, Fabienne. PEEK (polyether-ether-ketone)-coated nitinol wire: Film stability for biocompatibility applications. **Applied Surface Science**, v 389 , p.651-665, 2016.

SIDDIQ, A.R.; KENNEDY, A.R. Porous poly-ether ether ketone (PEEK) manufactured by a novel powder route using near-spherical salt bead porogens: Characterisation and mechanical properties. **Materials Science and Engineering**: v47, p.180-188, 2015.

SILVA, A. J. de J., COSTA, M. F. da., Estudo e caracterização das propriedades quimiomecânicas do poli(éter éter cetona) (PEEK) envelhecido em álcool anidro. Painel PEMM PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro. Brasil. 2011.

SILVA, L.M. **ENVELHECIMENTO E QUALIDADE DE VIDA PARA IDOSOS: um estudo de representações sociais**. 2011. 79f. Dissertação (Mestrado em enfermagem). Programa de Pós-Graduação em Enfermagem, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa – Paraíba.

SILVA, M.C. **Arcabouços quitosana/curcumina como sistema de liberação controlada para tratamento de câncer de mama**. 2015. 181f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – Paraíba.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5º ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006. ISBN: 8521615213.

SMITH, M.J.; BRADY, M.; KURTZ, S.M.; CORDARA, N.M.; WALSH, W.R.; Porosity in polyaryletheretherketone. In: Kurtz SM, editor. PEEK biomaterials handbook. Amsterdam: Elsevier Science; p.181–200. 2011

SMITH, J. M.; EGLIN, D.; RICHARDS, R.; POULSSON, A. Physical evaluation of porous PEEK-OPTIMA biomaterials, European Society for Biomaterials, Tampere, Finland, 2010.

SMITH, W.F. HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5º ed. AMGH Editora Ltda, 2012. ISBN: 978-8580551143.

SOUZA, D.C. **Desenvolvimento de Compósitos PEUAPM/Apatitas para Substituição e Regeneração Óssea**. 2012. 107f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós- graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP, Araraquara-São Paulo.

TAM, K.H.; CHUA, C.K.; LEONG, K.F.; CHEAH, C.M.; CHEANG, P.; BAKAR, M.S.A.; CHA, S.W. Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone–hydroxyapatite biocomposite blends. **Biomaterials**, v 18, p. 3115-3123, 2003.

TOTH, J.M; WANG, M.; ESTES, B.T; SCIFERT, J.L; SEIM, H.B; TUMER, A.S. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. **Biomaterials**, v 27, p324-334, 2006.

WANG, H.; ZHANG, S.; WANG, G.; YANG, S.; ZHU, Y. Tribological behaviors of hierarchical porous PEEK composites with mesoporous titanium oxide whisker. **Wear**, v 297, p.736-741, 2013.

WALSH, W.R.; BERTOLLO, N.; CHRISTOU, C.; SCHAFFNER, D.; MOBBS, R.J. Plasma-sprayed titanium coating to polyetheretherketone improves the bone-implant interface. **The Spine Journal**, v 15, p.1041-1049, 2015.

WILLIAMS, D.F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. Cambridge University Press (E-book). 2012. ISBN: 9781846314438

WIACEK, A. E.; TERPILOWSKI, K.; JURAK, M.; WORZAKOWSKA, M. Effect of low-temperature plasma on chitosan-coated PEEK polymer characteristics. **European Polymer Journal**, v 78, p 1-13, 2016.

WU, S.; LIU, X.; YEUNG, K.W.K.; LIU, C.; YANG, X. Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering**, v 80, p.1-36, 2014.

VICTREX® PEEK 2015. <Disponível em: <http://www.victrex.com>>.

ZAVAGLIA, C.A.C.; SILVA, M.H.Prado da. Feature Article: Biomaterials. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2016.

ZHOU, T.; ZHU, Y.; LI, X.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; WU, S.; WANG, X.; CUI, Z.; XIANJIN, Y.; CHU, P. K. Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization. **Progress in Materials Science**, v83, p 191-235, 2016.

ANEXO

Molde metálico de fabricação própria utilizado no trabalho.



Amostras produzidas na Etapa 1: Investigação Exploratória.

