

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Diego Vieira dos Santos**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
A BASE DE POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) E NANO-  
HIDROXIAPATITA OBTIDOS POR EXTRUSÃO**

**Florianópolis  
2011**



**Diego Vieira dos Santos**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
A BASE DE POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) E NANO-  
HIDROXIAPATITA OBTIDOS POR EXTRUSÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Celso Fredel  
Co-orientador: Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria

Florianópolis  
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

S237e Santos, Diego Vieira dos  
Estudo das propriedades mecânicas de compósitos a base  
de poli(L-ácido láctico) e nano-hidroxiapatita obtidos por  
extrusão [dissertação] / Diego Vieira dos Santos ; orientador,  
Márcio Celso Fredel. - Florianópolis, SC, 2011.  
140 p.: il., tabs., grafs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia dos Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais.  
3. Ácido láctico. 4. Hidroxiapatita. 5. Plásticos - Extrusão.  
6. Compósitos poliméricos. I. Fredel, Márcio Celso. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Diego Vieira dos Santos

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
A BASE DE POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) E NANO-  
HIDROXIAPATITA OBTIDOS POR EXTRUSÃO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 18 de Novembro de 2011.

\_\_\_\_\_  
Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.  
Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr.  
Co-Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.  
Coordenador PGMAT

**Banca Examinadora:**

\_\_\_\_\_  
Prof. Ricardo de Souza Magini, Dr.

\_\_\_\_\_  
Prof. Dachamir Hotza, Dr. Ing.

\_\_\_\_\_  
Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra Dr. Eng



## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais Gilmar e Ireli,  
aos meus irmãos Diogo e Mariana, e  
à minha namorada Tatiana.**





## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Márcio Celso Fredel, pela confiança na execução do trabalho, pela paciência, dúvidas elucidadas, além de sempre estar disposto a ajudar;

Ao meu co-orientador, Professor Gean Vitor Salmoria, pelas dicas e por me auxiliar nas tomadas de decisão com relação ao processamento e caracterização dos materiais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo suporte ao longo deste período;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro;

À amiga Professora Ana Paula Marzagão Casadei, pelo companheirismo de sempre, pelos inúmeros dias que compartilhamos o mesmo ambiente de trabalho, pela amizade criada, pela paciência imensurável em elucidar minhas dúvidas;

À Professora Eliana Duek, pelas informações e sugestões com relação ao Poli(L-ácido láctico) e por sintetizar o polímero;

Ao Professor Guilherme Barra, por estar sempre disposto a elucidar minhas dúvidas, mesmo sem um horário previamente agendado;

Ao amigo Águedo Aragones, por contribuir com uma visão empresarial do trabalho, e sempre estar disposto a ajudar no desenvolvimento deste;

Ao amigo Steferson, Luiz Stares, por estar sempre disposto a ajudar e a solucionar minhas dúvidas ao longo deste período;

À amiga Karine Zepon, por me auxiliar na utilização do equipamento de DMA e por estar sempre disposta a ajudar;

Ao amigo Luiz Fernando Vieira pelas dúvidas esclarecidas e pela troca de informações e pelas descontrações nos momentos de tensão;

Ao amigo Fernando Peixoto, pelas dúvidas solucionadas e por me auxiliar a manter a calma nos momentos difíceis;

À amiga Kelly Martins, por disponibilizar seu tempo para me auxiliar com as análises de DSC e GPC do material polimérico;

A todos os amigos do Laboratório Cermat, pela oportunidade de compartilharmos o mesmo ambiente de trabalho, pelas trocas de informações e pela amizade criada;

Aos meus pais Gilmar dos Santos e Ireli Vieira dos Santos, por estar sempre me incentivando a progredir, e pelo eterno apoio;

Aos meus irmãos Diogo Vieira dos Santos e Mariana Vieira dos Santos, pelo incentivo e confiança depositados em mim;  
À minha namorada Tatiana Regina Sant'Anna, pelo carinho e amor e por suportar e minha ausência em alguns momentos;  
A todos vocês o meu Muito Obrigado!

## RESUMO

O aumento da expectativa de vida do homem resulta no aumento da população idosa e conseqüentemente de doenças relacionadas à velhice, que são comumente doenças degenerativas do aparelho locomotor, como as artroses e as osteoporoses. Entretanto lesões ligadas ao esqueleto, como fraturas, também afetam indivíduos jovens, principalmente devido a acidentes automobilísticos e de trabalho. Tal fato tem estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de materiais que possam substituir e acelerar a regeneração no tecido ósseo. Materiais poliméricos biorreabsorvíveis, dos quais se destaca o PLLA, têm sido utilizados na fabricação de dispositivos de fixação de fraturas ósseas. No entanto, a ausência de bioatividade e o caráter ácido de degradação desses polímeros, que pode ocasionar um efeito inflamatório localizado, são desvantagens inerentes a estes materiais. Sendo assim, neste trabalho buscou-se incorporar ao PLLA, partículas do material cerâmico hidroxiapatita, que apresenta caráter básico e propriedades bioativas, sendo capaz de neutralizar a acidez da degradação polimérica e conferir bioatividade ao material. Com base nisto, foram preparadas duas composições contendo polímero biorreabsorvível (PLLA) e a hidroxiapatita (HA) em escala nanométrica, nas concentrações mássicas de 5% (HA5) e 10% (HA10) de HA, além do polímero puro como grupo controle. Os materiais foram misturados e posteriormente, extrudados. Procedeu-se a caracterização da matéria-prima e dos materiais extrudados. Os extrudados foram caracterizados através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). A análise de GPC demonstrou que não houve alterações significativas na massa molar do material polimérico após o processo de extrusão. Por meio de MEV foi possível identificar a presença de nanopartículas de hidroxiapatita dispersas na matriz polimérica. No entanto, aglomerados do material cerâmico, com tamanho entre 5 e 20  $\mu\text{m}$  também foram observados, assim como algumas porosidades. A análise por DSC indicou um material semicristalino, cujo grau de cristalinidade aumentou de acordo com o aumento na concentração da hidroxiapatita. A caracterização por DMA permitiu observar uma redução dos valores de  $\text{Tan}\delta$ , com o aumento da concentração do material cerâmico. Já a caracterização do comportamento mecânico foi realizada através de ensaios de flexão em dois pontos (*single cantilever*), também através da análise de DMA. Respectivamente, as composições HA5 e HA10 apresentaram

valores de tensão, 10 e 20 % menores do que os observados para o PLLA puro, sendo tais valores obtidos na deformação de 5%. Este fato foi atribuído à presença de aglomerados de HA, além de porosidades observadas na análise de MEV. Com relação aos módulos de elasticidade e de armazenamento os resultados indicaram uma maior rigidez para a composição contendo 5 % do material cerâmico.

Palavras-chave: Poli(L-ácido láctico), hidroxiapatita, extrusão, compósito, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas.

## ABSTRACT

The increase in men life expectancy results in an increase of elderly population and therefore diseases of old age, that are commonly degenerative diseases of the locomotor system, such as arthritis and osteoporosis. However injuries linked to the skeleton, such as fractures, also affect young individuals, mainly due to automobile accidents and work. This fact has been stimulating research and development of materials that can replace and accelerate regeneration in the bone tissue. Bioresorbable polymeric materials, among which PLLA, have been used in the manufacturing of fixation devices for bone fractures. However, the bioactivity lack and the acid character degradation of these polymers, which may cause a localized inflammatory effect, are inherent disadvantages of these materials. Thus this study attempts to incorporate to PLLA, a ceramic material called hydroxyapatite, which presents an alkaline character and bioactive properties, being able to neutralize the polymeric acidity degradation and give bioactivity for the material. Thus two compositions were prepared containing PLLA (bioresorbable polymer) and hydroxyapatite (HA), on nanometer scale, in mass concentration of 5 % (HA5) and 10 % (HA10) of HA. In addition, neat PLLA was used as a control group. The materials were blended and then extruded. The raw material and extruded material were characterized. The extruded products were characterized by Gel Permeation Chromatography (GPC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA). The GPC analysis has shown that there was no significant change in the polymeric material molar mass after the extrusion process. By SEM was possible to identify hydroxyapatite nanoparticles presence dispersed in the polymer matrix. However, ceramic material clusters, with size between 5 and 20  $\mu\text{m}$  were also observed, as well as some porosity. The DSC analysis indicated a semi-crystalline material, whose crystallinity degree increased with the rise in hydroxyapatite concentration. The DMA characterization showed a reduction of  $\text{Tan}\delta$  values with increase of ceramic material concentration. The mechanical behavior was evaluated using two-point bending (single cantilever) test, also by DMA analysis. The HA5 and HA10 compositions, respectively, presented stress values 10 and 20 % lower than those observed on neat PLLA, being these values obtained in 5 % deformation. This was attributed to the HA clusters presence, and porosity, as observed in SEM analysis. About elasticity and storage modulus, the results

indicated a greater rigidity to the composition containing 5 % of ceramic material.

Keywords: Poly(L-lactic acid), hydroxyapatite, extrusion, composite, thermal and dynamic mechanical properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Rotas de síntese do poli(ácido láctico).....	36
Figura 2-2 - Isomeria óptica do ácido láctico e do lactídeo. ....	37
Figura 2-3 - Posicionamento do grupamento metila nos poli(ácido láctico).....	38
Figura 2-4 – Micrografias ópticas de esferulitos em estrutura de PLLA em diferentes temperaturas. (a) 130 °C; (b) 120 °C; (c) 110 °C.....	43
Figura 2-5 - Teste de tração em PLLA amorfo e cristalizado. ....	44
Figura 2-6 – Hidrólise das ligações éster.....	45
Figura 2-7 – Rota de biorreabsorção dos poli(ácido láctico). ....	45
Figura 2-8– Dispositivo de PLLA após teste in vitro. 1-após 12 semanas; 2-após 34 semanas; 3-Após 70 semanas. ....	46
Figura 2-9 - Ilustração da estrutura cristalina hexagonal da HA.....	51
Figura 2-10 – HA sem a presença de carbonato (a), e com a presença de carbonato(b).....	52
Figura 2-11 – Vários tipos de materiais em escala nanométrica. ....	55
Figura 2-12 – (a) PLLA puro; 1-após 12 semanas; 2-após 34 semanas; 3-Após 70 semanas. (b) PLLA com HA após 76 semanas; 1- HA30, 2-HA40, 3-HA50. ....	57
Figura 2-13 – (a) PLLA puro cristalizado a 120 °C. (b) PLLA/5% nHA cristalizado a 120 °C. ....	60
Figura 2-14– Principais componentes de uma extrusora de rosca simples. ....	61
Figura 2-15– Ilustração de uma geometria típica de uma rosca de uma extrusora monorosca.....	62
Figura 2-16 – (a) Dupla rosca convencional. (b) Dupla rosca para misturas. ....	64
Figura 2-17– Imagens de MEV mostrando a dispersão de partículas aglomeradas e desaglomeradas no PLLA. (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % de $\alpha$ -TCP. ....	65
Figura 2-18 – Imagens de MET de nanocompósitos de PLLA/nHA após a extrusão. (a) PLLA/5wt% nHA; (b) PLLA/10wt% nHA. Flechas indicam exemplos de partículas de nHA. ....	66
Figura 2-19– Imagens de MEV da superfície polida de corpos de prova extrudados. (a) Porosidade resultante de uma baixa pressão, e (b) dispersão homogênea das partículas em PLLA/5 wt% $\beta$ -TCP. A mesma qualidade de dispersão foi obtida com HA. ....	67
Figura 2-20 – Micrografias de MEV das superfícies de fratura dos compósitos PLLA/HA. ....	68
Figura 2-21 – (a) Curvas de Força x Deslocamento obtidas nos testes em flexão. (b) Resistência à flexão. (c) Módulo em flexão. ....	68
Figura 2-22 - Modo de solitação mecânica em dual cantilever (a) e single cantilever (b). Deformações no corpo de prova (c) (MENARD, 2008).....	70
Figura 2-23 - (a) Curvas de $E'$ das amostras resfriadas bruscamente. (b) $\tan\delta$ das amostras resfriadas bruscamente. (c) Curvas de $E'$ das amostras “recozidas”. (d) $\tan\delta$ das amostras “recozidas”. ....	71

Figura 3-1 - Fluxograma utilizado na síntese de nHA. ....	74
Figura 3-2- Fluxograma dos processos e caracterizações envolvidos. ....	76
Figura 3-3 – Pellets de PLLA. ....	77
Figura 3-4– Hidroxiapatita em pó antes de ser adicionada à solução de PLLA. ....	78
Figura 3-5 – Respectivamente, placa de petri e placas de material compósito 1 identificadas por setas. ....	79
Figura 3-6 – Distribuição granulométrica do compósito C1. ....	81
Figura 3-7– Misturador em “Y” utilizado no processo de mistura. ....	83
Figura 3-8 – Ilustração do aparato utilizado na extrusão das amostras. ....	84
Figura 4-1 - Curvas de fluxo de calor para o 1° e 2° aquecimentos do PLLA ..	90
Figura 4-2 – Difratoograma da hidroxiapatita utilizada, em relação à padrão. ....	92
Figura 4-3 – Imagens obtidas por MET, da hidroxiapatita utilizada. ....	93
Figura 4-4 – Distribuição do comprimento medido das partículas de nHA. ....	94
Figura 4-5 – Espectro de infravermelho da hidroxiapatita utilizada. ....	95
Figura 4-6 – Microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS do pó do compósito 1. ....	97
Figura 4-7- Imagens da região de fratura dos corpos de prova das amostras estudadas. a,b) amostra HA0; c,d) amostra HA5; e,f) amostra HA10. ....	99
Figura 4-8 – Análise por EDS da matriz polimérica e de uma das esferas observadas, respectivamente. Análise realizada na amostra de HA0. ....	100
Figura 4-9 – Micrografia eletrônica mostrando a dispersão das partículas cerâmicas na matriz do polímero. a) HA0, b) HA5, c) HA10. Aumento de 400x. ....	102
Figura 4-10 – EDS das amostras. a) HA0, b) HA5, c) HA10. ....	103
Figura 4-11 – Micrografia eletrônica mostrando a dispersão das partículas cerâmicas na matriz do polímero. Em a) polímero puro; em b) a amostra HA05 (5% de cerâmica) e em c) a amostra HA10 (10% de cerâmica). Aumento 5000x. ....	104
Figura 4-12 – a) HA0, b) HA5, c) HA10. ....	105
Figura 4-13 – Termogramas obtidos por DSC dos materiais fabricados. ....	106
Figura 4-14 – Curvas Tensão x Deformação de corpos de prova confeccionados em HA0. ....	109
Figura 4-15 – Curvas Tensão x Deformação de corpos de prova confeccionados em HA5. ....	110
Figura 4-16 – Curvas Tensão x Deformação de corpos de prova confeccionados em HA10. ....	111
Figura 4-17 – Tensão x Deformação dos corpos de prova de HA0, HA5, HA10. ....	113
Figura 4-18 – Estimativas, através de intervalos de 95 % de confiança, para valores de tensão na deformação de 5 %. ....	114
Figura 4-19 – Estimativas, através de intervalos de 95 % de confiança, para o módulo elástico. ....	116
Figura 4-20 – Módulo de armazenamento dos compósitos de PLLA/HA. ....	117
Figura 4-21 – Estimativas, através de intervalos de 95 % de confiança, para o módulo de armazenamento. ....	119
Figura 4-22 – Curvas de Tanδ obtidas das três composições estudadas. ....	120



Figura 4-23 - Estimativas, através de intervalos com 95 % de confiança, para a temperatura de transição vítrea.....	121
Figura 4-24 - Estimativas, através de intervalos com 95 % de confiança, para os valores de $T_{\alpha\delta}$ .....	123



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classe de materiais utilizados no corpo humano.....	32
Tabela 2.2 – Principais polímeros biorreabsorvíveis.....	35
Tabela 2.3 – Transições térmicas do PLLA.....	41
Tabela 2.4 – Relação Ca/P das apatitas.....	48
Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados na obtenção da solução polimérica.....	77
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados no processo de moagem peneiramento.....	80
Tabela 3.3 – Pesagem dos materiais para preparação das condições experimentais.....	82
Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados no processo de mistura.....	83
Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados na extrusão.....	84
Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados na análise de DRX.....	87
Tabela 3.7 – Parâmetros utilizados no ensaio quasi-estático.....	88
Tabela 3.8 – Parâmetros utilizados no ensaio dinâmico.....	89
Tabela 4.1 – Propriedades térmicas e grau de cristalinidade do PLLA utilizado.....	91
Tabela 4.2 – Valores de Mn, Mw e IP, obtidos por meio de GPC.....	91
Tabela 4.3- Tamanhos dos aglomerados de hidroxiapatita em solução aquosa.....	96
Tabela 4.4 – Valores de Mn, Mw e IP, obtidos por meio de GPC. PLLA antes da extrusão e HA0 (PLLA após a extrusão).....	98
Tabela 4.5 – Propriedades térmicas. 1º aquecimento da curva DSC. .	107
Tabela 4.6 – Diâmetros dos corpos de prova de cada composição. ....	108
Tabela 4.7 – Força estática máxima (N).....	112
Tabela 4.8 – Valores de tensão (MPa) na deformação de 5 %.....	113
Tabela 4.9 – Módulos elásticos (MPa) dos corpos de prova.....	115
Tabela 4.10 – Módulos de armazenamento a 50 °C.....	118
Tabela 4.11 – Temperaturas de transição vítrea obtidas do ensaio dinâmico-mecânico.....	120
Tabela 4.12 – Valores de Tanδ obtidos dos ensaios dinâmicos.....	122



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – Angstrom  
ANOVA – Análise de variância  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
C1 – Compósito 1  
CP – Corpo de prova  
DMA – Análise dinâmico-mecânica  
DRX – Difração de raios - X  
DSC – Calorimetria diferencial de varredura  
E' – Módulo de armazenamento  
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva  
FDA – Food and drug administration  
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier  
GPC – Cromatografia de permeação em gel  
HA – Hidroxiapatita  
HA0 – PLLA puro  
HA5 – PLLA com 5 % em peso de hidroxiapatita  
HA10 - PLLA com 10 % em peso de hidroxiapatita  
IP – Índice de polidispersão  
MET – Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
MEV-FEG – Microscopia eletrônica por emissão de campo  
nHA – Hidroxiapatita na escala nanométrica  
P(L/DL)LA 70:30 – Poli(D/DL) ácido láctico na proporção 70 (D) por 30 (DL)  
PCL – Poli( $\epsilon$ -caprolocatona)  
PDLLA – Poli(DL – ácido láctico)  
pH – Potencial hidrogeniônico  
PGA – Poli(Ácido glicólico)  
PLA – Poli(ácido láctico)  
PLLA – Poli(L-ácido láctico)  
PUC-SP – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo  
rpm – Rotações por minuto  
Tan $\delta$  – Tangente de perda  
Tc – Temperatura de cristalização  
Tf – Temperatura de fusão  
Tg – Temperatura de transição vítrea  
Xc – Grau de cristalinidade

$\Delta H_c$  – Entalpia de cristalização

$\Delta H_f$  – Entalpia de fusão

$\Delta H_f^\circ$  – Entalpia de fusão do PLLA 100 % cristalino

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS	28
1.1.1	Objetivo Geral	28
1.1.2	Objetivos Específicos	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	BIOMATERIAIS	29
2.2	POLI(ÁCIDO LÁCTICO) - PLA	35
2.2.1	Poli (L-Ácido Lático) - PLLA	40
2.2.1.1	Propriedades Térmicas	40
2.2.1.2	Propriedades Mecânicas	41
2.2.1.3	Microestrutura do PLLA	42
2.2.1.4	Propriedades de Biorreabsorção	44
2.3	CERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO	47
2.4	MATERIAL COMPÓSITO	53
2.5	PROCESSAMENTO VIA EXTRUSÃO	60
2.5.1	Extrusão de poli(ácido lático)	64
2.6	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA – DMA	69
3	MATERIAIS E MÉTODOS	73
3.1	MATERIAIS	73
3.1.1	Poli (L-Ácido Lático) – PLLA	73
3.1.2	Hidroxiapatita – HA	73
3.2	MÉTODOS	74
3.2.1	Preparação dos Materiais	76
3.2.1.1	Produção do Compósito 1 (C1)	77
3.2.1.2	Pesagem e mistura dos materiais	81
3.2.1.3	Fabricação dos Compósitos 2 por extrusão	83
3.2.2	Caracterizações	84
3.2.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	84
3.2.2.2	Cromatografia de Permeação em Gel – GPC	85
3.2.2.3	Picnometria a Hélio	85
3.2.2.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	85
3.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	86
3.2.2.6	Distribuição do Tamanho de Partícula por Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS	86
3.2.2.7	Difração de Raios-X (DRX)	87
3.2.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – MEV-FEG	87
3.2.2.9	Ensaio Mecânicos	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	90
4.1.1	Poli(L-Ácido Lático) – PLLA	90
4.1.2	Hidroxiapatita – HA	91

4.2	FABRICAÇÃO DOS MATERIAIS .....	96
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO .....	98
4.3.1	Cromatografia de Permeação em Gel.....	98
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	98
4.3.3	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	105
4.3.4	Ensaio Mecânicos.....	108
4.3.4.1	Ensaio <i>Quasi</i> -Estáticos.....	108
4.3.4.2	Ensaio Dinâmicos.....	116
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	128
	REFERÊNCIAS.....	129
	ANEXO A – Tamanho médio dos aglomerados da hidroxiapatita .....	138
	ANEXO B - Testes preliminares com PLA grau não médico.....	140



## 1 INTRODUÇÃO

Doenças do sistema esquelético ocorrem por várias razões, incluindo processos traumáticos, cirúrgicos e degenerativos, comprometendo significativamente a qualidade de vida. A ocorrência de falhas ósseas, oriundas da retirada de tumores, de doenças infecciosas, e fraturas com perda de substância óssea, nem sempre evoluem para a regeneração espontaneamente. Isto faz com que em determinadas situações seja necessária a estabilização de fragmentos ósseos e/ou preenchimento dos espaços vazios, a fim de reconstituir a forma e a função do local afetado durante o processo de reparo ósseo.

Materiais metálicos são freqüentemente utilizados na fabricação de dispositivos ortopédicos e odontológicos, e são aplicados com sucesso em cirurgias de reconstrução óssea. No entanto tem-se observado que este tipo de material, devido a sua maior rigidez em relação ao osso, acaba absorvendo a maior parte do carregamento mecânico, fazendo com que o tecido ósseo seja pouco solicitado, levando este a sofrer uma atrofia localizada e osteoporose, devido à perda de massa óssea nas proximidades do implante, fenômeno este conhecido como stress shielding. Este fenômeno interfere na circulação sanguínea local, culminando com um enfraquecimento do osso, podendo levar a uma nova fratura após a remoção do implante (temporário). Neste caso, de implantes temporários, existe ainda a necessidade de uma segunda cirurgia para remoção do mesmo, o que pode gerar maiores gastos e causar problemas psicológicos ao paciente. Além disto, implantes metálicos podem também ocasionar deslocamentos na interface osso-implante, bem como liberar íons ao redor do tecido, causando algum tipo de infecção local (JAYABALAN et al., 2010; STARES, 2010).

Com o intuito de contornar as limitações relacionadas aos materiais metálicos, uso de materiais biodegradáveis vem crescendo nas últimas décadas, sendo a grande maioria pertencente ao grupo dos polímeros da família dos poli- $\alpha$  hidroxiésteres, dos quais se destacam os poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), PLA e PGA respectivamente, e seus copolímeros. Estes biopolímeros têm suas aplicações voltadas principalmente para ortopedia e engenharia tecidual, onde se sobressaem os implantes biorreabsorvíveis para fixação óssea (parafusos, placas e pinos), além de scaffolds utilizados para o preenchimento e reparo de tecidos duros (DOROZHKIN, 2009; WILBERFORCE et al., 2011).

A degradação desses materiais deve ser gradual e ocorrer concomitantemente ao processo de regeneração óssea, de maneira que a redução das propriedades mecânicas do material (em função da degradação) permita a transferência progressiva do carregamento mecânico ao osso, e assim reduza o efeito do fenômeno de stress shielding. A eliminação da necessidade de uma segunda cirurgia para remoção do implante, e com isso diminuir os riscos de contaminação, infecção e morbidade na área implantada é também uma vantagem destes materiais (BLEACH et al., 2001).

No entanto a degradação destes polímeros puros, em meio biológico, libera oligômeros e monômeros de caráter ácido, que acabam criando um microambiente de baixo pH, podendo ocasionar um efeito inflamatório localizado. A degradação destes biopolímeros é caracterizada por ser uma degradação heterogênea, pois os produtos da degradação são fragmentos de material polimérico com tamanhos desiguais, que são liberados no meio em intervalos de tempo irregulares, e assim, podendo provocar uma reposta inflamatória indesejada por parte do tecido. Além disto, o caráter ácido localizado pode levar à desnaturação de proteínas e também dissolver a parte mineral do tecido ósseo (JAYABALAN et al., 2010).

Uma maneira de minimizar estes problemas é através da incorporação de partículas cerâmicas fosfo-cálcicas bioativas ao material polimérico. Dentre estas se destaca a hidroxiapatita (HA), que quando combinada com polímeros biorreabsorvíveis, tais como o poli(L-ácido láctico) – PLLA, por exemplo, permite obter um material compósito com propriedades mecânicas e de bioatividade melhores em relação ao material polimérico puro. A bioatividade conferida ao material induz a osteogênese quando in vivo, devido à osteocondutividade e à habilidade deste material cerâmico em ligar-se ao tecido ósseo. Tal interação com o tecido é possível em função da capacidade da HA em permitir boas adesão e diferenciação de osteoblastos em sua superfície (IGNJATOVIC; USKOKOVIC, 2004). Além disto, a presença da hidroxiapatita, que apresenta um caráter básico, tende a neutralizar o pH ácido provocado pela degradação do polímero, reduzindo a ocorrência de picos de acidez, além de modular a degradação do material polimérico, contribuindo para uma liberação regular de fragmentos do polímero, minimizando a ocorrência de resposta adversa por parte do tecido hospedeiro (SHIKINAMI et al., 2005).

Com base nisto, observa-se uma recente tendência em se explorar o incremento das propriedades de compósitos baseados na combinação polímero/biocerâmica cujas partículas apresentam um tamanho similar

àquelas encontradas no tecido ósseo, que consiste essencialmente de nanocristais de cerâmica, comparável à HA em composição e estrutura, embutido em uma matriz polimérica de colágeno (DELABARDE et al., 2011). Ademais, nos últimos anos nanocompósitos constituídos de PLLA a nanopartículas de cerâmicas fosfo-cálcicas, como hidroxiapatita e fosfato tricálcico, tem sido formulados por vários processos, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e a bioatividade do PLLA para utilização em regeneração do tecido ósseo (WILBERFORCE et al., 2011).

Sendo assim, neste trabalho buscou-se estudar diferentes combinações mássicas entre o polímero biorreabsorvível poli(L-ácido láctico) – PLLA e a cerâmica hidroxiapatita na escala nanométrica (nHA). O processamento para obtenção dos nanocompósitos que compunham o grupo de estudo foi realizado por meio da técnica de extrusão, e as características das diferentes composições foram avaliadas em termos de microestrutura, propriedades térmicas e mecânicas.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

- Este trabalho teve como objetivo geral fabricar e caracterizar corpos de prova em diferentes combinações mássicas entre o polímero PLLA e a cerâmica hidroxiapatita na escala nanométrica, sendo o processo de mistura e homogeneização, para obtenção dos compósitos, realizado por meio de extrusão.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar as propriedades do material polimérico (PLLA) por meio das técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Picnometria à Hélio;

- Investigar as características do material cerâmico (HA), por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Picnometria à Hélio;

- Estudar os nanocompósitos à base de PLLA/HA em três diferentes concentrações, utilizando a técnica extrusão;

- Avaliar a influência da variação da concentração mássica entre o PLLA e a HA nas características microestruturais dos nanocompósitos processados;

- Avaliar a influência da variação da concentração mássica entre o PLLA e a HA, nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos processados;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOMATERIAIS

Ao longo das últimas décadas vem sendo observado um constante aumento na expectativa de vida dos seres humanos, favorecendo a ampliação da população de idosos. Tal fato traz consigo uma gama de doenças mais comumente observadas nesta faixa etária. Algumas podem estar relacionadas a problemas odontológicos, de articulações, fragilidade óssea, diminuição e/ou perda de visão e audição, problemas circulatórios, cardíacos e vasculares, surgimento de tumores aleatoriamente em ossos, mamas, pele e órgãos vitais, dentre outros. No entanto tais complicações podem também ser oriundas de acidentes com veículos automotores, armas, ferramentas, até mesmo de práticas desportivas, ocasionando fraturas, mutilações e desfiguração do corpo humano (ORÉFICE, 2006).

Com base nisto, a busca incansável do homem por padrões de vida melhores e com uma maior longevidade, têm gerado cada vez mais a necessidade de alternativas para o reparo e substituição de tecidos vivos vitimados por traumas e/ou processos degenerativos. Neste cenário, a possibilidade de introdução de materiais sintéticos no corpo aparece como real opção dentre outras mais problemáticas, do ponto de vista de disponibilidade e ética, como os autoenxertos, xenoenxertos e aloenxertos. Apesar de serem usados há vários séculos, de uma forma geral, o nível de sucesso dos biomateriais usados até hoje se mostra inadequado quando se depara com a expectativa cada vez maior da sociedade em relação à longevidade e a um alto nível de qualidade de vida (ORÉFICE, 2006).

Sendo assim, um material que possua a capacidade de permanecer em contato com os tecidos do corpo humano, sem causar um grau inaceitável de danos ao organismo pode ser classificado como um biomaterial (WILLIAMS, 2008). Este pode ainda ser definido como qualquer material utilizado na fabricação de dispositivos que possam substituir uma parte ou uma função do corpo de uma forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável. Uma variedade de dispositivos e materiais é utilizada no tratamento de doença ou lesão. Exemplos mais comuns incluem suturas, obturações dentárias, cateteres, placas para fixação de fraturas ósseas, dentre outros (PARK; LAKES, 2007).

Para que um biomaterial possa ser implantado, o mesmo deve ser biocompatível, ou seja, quando em meio fisiológico, este deve realizar a

função que lhe é atribuída, sem causar quaisquer efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis para o paciente, mas sim, proporcionar respostas celulares e/ou teciduais benéficas ao paciente, otimizando o seu desempenho clínico ao longo do tratamento (WILLIAMS, 2008). Caso o material apresente indícios de toxicidade, pode responder desencadeando processos de reações adversas, como é o caso dos processos inflamatórios, podendo inclusive levar a morte do tecido naquela região, como ocorre quando um tecido vivo entra em contato com metais pesados, por exemplo.

Outras definições comumente utilizadas na área de biomateriais estão relacionadas ao tempo de permanência no local de implantação, podendo ser permanente ou temporário. A classificação de um ou outro está relacionada ao tempo em que o material permanecerá em meio biológico. Em alguns casos um implante temporário pode tornar-se permanente, caso este não seja removido (PARK; LAKES, 2007). No entanto, no caso de um implante permanente pode ser necessária uma segunda cirurgia para a remoção deste, fato este mais comumente observado em implantes constituídos de materiais metálicos. Ainda com relação aos implantes temporários, este pode ser classificado como biodegradável, o qual pode ser utilizado na fabricação de dispositivos sólidos, que ao longo do tempo, em meio biológico, sofrem uma degradação macromolecular e subsequente dispersão *in vivo*, porém sem a eliminação dos produtos e subprodutos da degradação pelo organismo. O material de um implante pode também ser classificado como biorreabsorvível, o qual apresenta degradação por meio da diminuição de tamanho, sendo então reabsorvidos pela célula e incorporados em rotas metabólicas celulares, como por exemplo, o Ciclo de Krebs. As propriedades de biodegradação, e biorreabsorção são mais comumente observadas em biomateriais poliméricos, conforme será abordado mais a frente neste capítulo (BARBANTI et al., 2005).

Alguns biomateriais são considerados biologicamente inativos, os quais por característica não apresentam mudanças químicas acentuadas em meio biológico, sendo que quando implantados tendem a favorecer a formação de uma cápsula fibrosa ao redor de si. Neste caso, são biomateriais considerados bioinertes. Por outro lado, alguns materiais têm propriedades que favorecem a formação de uma ligação interfacial entre o implante e o tecido. A formação desta interface é característica dos materiais bioativos (ORÉFICE, 2006). Com base nisto, há três tipos de interação na interface tecido-implante: a primeira é chamada de fixação morfológica, na qual o implante é fixado por meio do crescimento tecidual

ao redor do implante; fixação biológica, na qual o tecido cresce internamente pelos poros do material, fixando o implante; e a fixação bioativa, na qual o material se fixa diretamente através da formação de uma interface contínua com o tecido (ORÉFICE, 2006).

De uma maneira geral, o sucesso de um biomaterial ou implante quando em meio biológico está vinculado à escolha do material que apresente as características mais adequadas à sua aplicação. Fatores como propriedades mecânicas, morfológicas e químicas do biomaterial, biocompatibilidade, condições de saúde do receptor e a competência do cirurgião que realiza a implantação e monitora o pós-operatório são fatores determinantes (STARES, 2010).

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as classes de materiais, bem como suas vantagens, desvantagens e aplicações no corpo humano.

Tabela 2.1 – Classe de materiais utilizados no corpo humano.

<b>Materiais</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Polímeros</b> (náilon, silicone, elastômeros, poliéster, politetrafluoretileno)	Resiliente Fácil de fabricar	Baixa resistência mecânica Deforma com o tempo	Suturas, vasos sanguíneos outros tecidos moles,  Próteses, implantes dentários,
<b>Metais</b> (Ti e suas ligas, ligas de Co-Cr, Au, Ag, Aços inoxidáveis, etc.)	Elevada resistência mecânica e tenacidade	Pode corroer, alta densidade, dificuldade na fabricação	marcapasso, fios de sutura, placas e parafusos para fixação óssea.
<b>Cerâmicos</b> (Alumina, zircônia, fosfatos de cálcio, carbono)	Biocompatíveis	Fragilidade, baixa resiliência, baixas propriedades mecânicas em tração	Implantes dentários e ortopédicos
<b>Compósitos</b> (carbono-carbono, cimento ósseo reforçado com fibras)	Resistente	Material de difícil fabricação	Cimento ósseo, resina dentária

Fonte: PARK; LAKES, 2007

Conforme observado na Tabela 2.1, vários são os materiais que podem ser utilizados como biomaterial. No entanto a utilização de uma ou outra classe de material está relacionada às funções que o mesmo deverá desempenhar após a implantação. Tais funções são determinantes na escolha do material e nas propriedades que o mesmo deve apresentar para que não acarrete em respostas tóxicas ou inflamatórias indesejáveis ao tecido implantado.

Materiais metálicos, por exemplo, têm sido aplicados na ortopedia e odontologia, principalmente na fabricação de próteses e dispositivos para fixação de fraturas ósseas tais como placas e parafusos. Esta classe de biomateriais é caracterizada por apresentar elevadas propriedades mecânicas aliada a uma boa tenacidade. A maioria dos metais utilizados na fabricação de dispositivos para a área da saúde, tais como ferro, cromo, cobalto, níquel e titânio podem ser tolerados pelo corpo quando em



pequenas quantidades, sendo que alguns destes naturalmente são encontrados em meio biológico e são necessários para determinadas funções, como por exemplo, celulares (ferro) e de síntese de vitamina B12 (cobalto). Entretanto materiais metálicos quando em grandes quantidades podem causar respostas indesejáveis ao tecido, em função da sua capacidade de corrosão, ocasionando perda de massa por parte do implante, e o mais importante, os produtos da corrosão podem entrar em contato com tecidos culminando em uma resposta tecidual de caráter inflamatório (PARK; LAKES, 2007). Os biomateriais metálicos mais comumente utilizados na área médica são os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos tipo 316L, titânio puro e a liga Ti-6Al-4V e as ligas de Co-Cr-Mo e Co-Ni-Cr-Mo. Implantes de uma maneira geral estão sujeitos a falhas, que podem ser oriundas de fratura mecânica, desgaste e no caso dos implantes metálicos, principalmente corrosão. Tal fato faz com que resistência à corrosão, à fadiga, ao desgaste e tenacidade à fratura sejam imprescindíveis para o sucesso de um biomaterial metálico (ORÉFICE, 2006).

Com relação aos materiais cerâmicos aplicados como biomateriais, estes podem ser divididos em três categorias: biocerâmicas inertes, nas quais os principais exemplos são alumina e zircônia; biocerâmicas bioativas, como hidroxiapatita sinterizada, bioglass; vitrocerâmicos de alumina e wolastonita; há ainda cerâmicas biorreabsorvíveis, tais como hidroxiapatita sem ser calcinada nem sintetizada,  $\alpha$ - ou  $\beta$ -Tricálcio Fosfato ( $\alpha$ -TCP ou  $\beta$ -TCP), fosfato tetracálcico (TeCP), fosfato octacálcico (OCP) (SHIKINAMI; OKUNO, 1999).

Nas últimas décadas tem se observado uma tendência das biocerâmicas em serem utilizadas no reparo e substituição de tecidos conectivos duros, principalmente na área odontológica. As principais vantagens associadas aos biomateriais cerâmicos estão relacionadas à sua biocompatibilidade, boa resistência a compressão e bom aspecto físico, fazendo com que este tipo de material sejam amplamente utilizados na odontologia. Porém, desvantagens relacionadas à sua baixa tenacidade a fratura e pouca ou nenhuma ductilidade prejudicam a aplicação desta classe de biomateriais.

Com relação aos materiais poliméricos, utilizados como biomateriais, estes têm uma grande variedade de aplicações na área da saúde. Tal fato ocorre em função das suas propriedades físico-químicas, bem como de sua versatilidade na alteração de sua estrutura e propriedades, o que permite adequá-los a cada determinada aplicação, por exemplo,

induzir algum tipo de modificação na estrutura química do polímero, que permita este ligar-se ao tecido. Outro fator de grande importância é sua facilidade de processamento que permite obter peças de diversas formas, tais como fibras, filmes, hastes, placas, parafusos, etc (ORÉFICE, 2006; PARK; LAKES, 2007).

Os biopolímeros mais comumente utilizados são de origem natural ou sintética, além de biodegradáveis e não biodegradáveis, quando em ambiente biológico. Os polímeros de origem natural são geralmente derivados de proteínas e vegetais, sendo o colágeno, por exemplo, utilizado como implante cardiovascular e como base para crescimento de tecidos, e a celulose, desde que modificada quimicamente, é utilizada em membranas e na imobilização de células. Outros biopolímeros naturais são a quitosana, ácido hialurônico, sulfato de condroitina, agarose etc (ORÉFICE, 2006). Dentre os biopolímeros sintéticos não biodegradáveis podem ser citados o polietileno (próteses ortopédicas e maxilofaciais), polipropileno (seringas, membranas, suturas), fluoropolímeros (vasos artificiais, membranas), poliamidas (suturas, membranas), poliacrilatos (lentes intra-oculares, cimentos para fixação de dispositivos ortopédicos), politereftalato de etileno – PET (vasos artificiais, válvulas) (ORÉFICE, 2006; PARK; LAKES, 2007).

Já os biopolímeros sintéticos biodegradáveis são caracterizados por serem gradualmente degradados após exercerem sua função em meio biológico. Essa degradação ocorre através da redução da massa molar do polímero quando em ambiente corpóreo (biodegradação). Nas últimas décadas estes biopolímeros vêm cada vez mais ganhando espaço na área da saúde, devido à eliminação da necessidade de uma segunda cirurgia para remoção dos mesmos após a recuperação do tecido, e minimizando também a ocorrência do fenômeno de *stress-shielding*, além de reduzir os custos totais do tratamento, quando comparados com materiais metálicos, por exemplo, (MANO et al., 2004; ORÉFICE, 2006; STARES, 2010).

Os biopolímeros biodegradáveis mais comumente utilizados na área médica e odontológica pertencem a classe dos poli ( $\alpha$ -hidroxi ácidos), além dos polímeros poli(hidroxi butirato), poli(dioxanona), poliamino ácidos, alguns policarbonatos e poliuretanos. No entanto os primeiros são a principal classe utilizada na fabricação de implantes que auxiliam na recuperação do tecido ósseo, sendo os poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), poli(caprolactona) e seus copolímeros, as principais famílias pertencente a esta classe (BARBANTI et al., 2005). Estes materiais além de serem biodegradáveis são também biorreabsorvíveis, e devido à sua

biocompatibilidade são aprovados pelo FDA (*Food and Drug Administration*). A razão pela qual estes polímeros são degradáveis em meio biológico está relacionada à presença de grupamentos polares em suas estruturas, o que favorece a interação química com enzimas, e ao fato de sofrerem ataques hidrolíticos (ORÉFICE, 2006). Na Tabela 2.2 estão apresentadas algumas propriedades dos biopolímeros biorreabsorvíveis mais utilizados.

Tabela 2.2 – Principais polímeros biorreabsorvíveis.

Polímero	Temperatura de Transição Vítreia (C°)	Temperatura de Fusão (°C)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tempo de degradação (meses)
<b>Poli(ácido glicólico) - PGA</b>	35 – 40	225 - 230	8,4	6 - 12
<b>Poli(L-ácido láctico) - PLLA</b>	60 – 65	173 - 178	2,7	> 24
<b>Poli(DL-ácido láctico) - PDLLA</b>	55 – 60	Amorfo	1,9	12 - 16
<b>Poli(D,L ácido láctico - co - ácido glicólico)</b>	45 – 50	Amorfo	2	1 - 2
<b>Poli(caprolactona) - PCL</b>	(-65) - (-60)	58 -63	0,4	24 - 26

Fonte: BARBANTI et al., 2005; STARES, 2010

Dentre as principais aplicações dos polímeros biorreabsorvíveis citados na Tabela 2.2, pode-se destacar suas utilizações em suturas cirúrgicas, dispositivos para fixação de fraturas ósseas, enxertos vasculares, sistemas de liberação controlada de drogas, pele artificial, dentre outros (MOTTA; DUEK, 2006; ORÉFICE, 2006).

## 2.2 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) - PLA

O PLA é um biomaterial polimérico da família dos poliésteres alifáticos, do tipo poli( $\alpha$ -hidróxi-ácidos), que pode ser obtido a partir de fontes renováveis e apresenta a capacidade de ser biodegradável, podendo ser utilizado como alternativa a polímeros convencionais como polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET) e poliestireno (PS), por exemplo. O PLA pode ser obtido por duas rotas de síntese. Uma delas

ocorre através da reação de policondensação direta do ácido láctico, que é a forma mais simples e de mais baixo custo de obtenção do polímero, porém leva a formação de um material com massa molar relativamente baixa, originando polímeros frágeis e quebradiços. Polímeros obtidos por esta rota têm sua aplicação, como biomaterial, destinada a situações onde não são exigidas elevadas propriedades mecânicas, como em sistemas de liberação controlada de drogas, por exemplo. Uma alternativa à síntese por policondensação é realizar uma desidratação do ácido láctico, formando o dímero cíclico do ácido láctico (lactídeo), e através deste promover a reação de polimerização por abertura de anel do lactídeo, utilizando como catalisador um composto metálico. O produto desta reação é um polímero que apresenta uma elevada massa molar (MOTTA; DUEK, 2006; SIMÕES, 2007). A busca por polímeros que apresentem uma alta massa molar está diretamente relacionada ao incremento nas propriedades mecânicas do material, permitindo a utilização destes em regiões onde há algum tipo de sollicitação mecânica, característica esta imprescindível em materiais utilizados na fabricação de dispositivos de fixação de fraturas. Na Figura 2.1 estão apresentadas as duas rotas de síntese citadas.

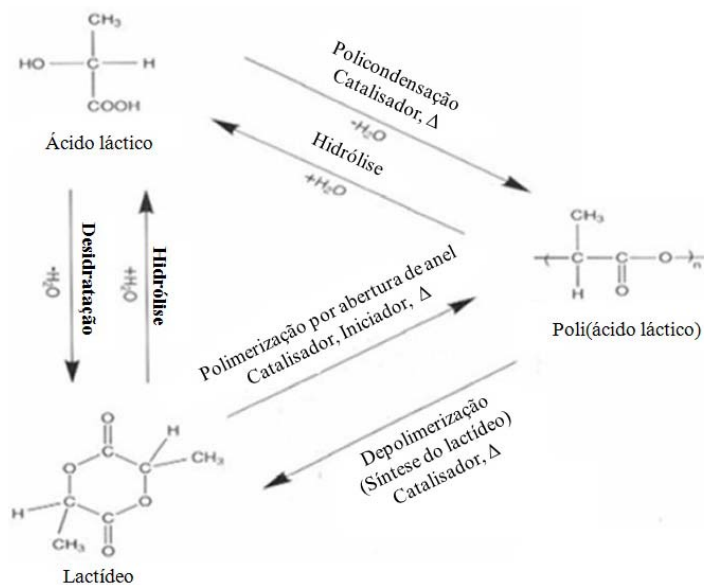


Figura 2-1 - Rotas de síntese do poli(ácido láctico).  
(DOI, 2002)



lactídeo) – PmLA, obtido pela polimerização do monômero MLA (LASPRILLA et al., 2011; MOTTA, 2007).

Tanto o PLLA quanto o PDLA são polímeros opticamente ativos, sendo suas estruturas imagens especulares uma da outra. Ambos são caracterizados por apresentar características físicas e químicas similares, por exemplo, suas estruturas são semicristalinas, com alto grau de cristalinidade. Isso ocorre em função da presença dos grupos metila orientados em um arranjo espacial altamente ordenado. Por outro lado as estruturas do PDLA e do PmLA são caracterizadas por serem opticamente inativas e racêmicas, em função dos grupos metila apresentarem-se em uma configuração espacial desordenada, culminando com um polímero com baixo grau de cristalinidade ou amorfo (DINGEE, 2007; JAHNO, 2005; JAMES, 1998). Na Figura 2.3 estão ilustradas as configurações estruturais dos polímeros citados.

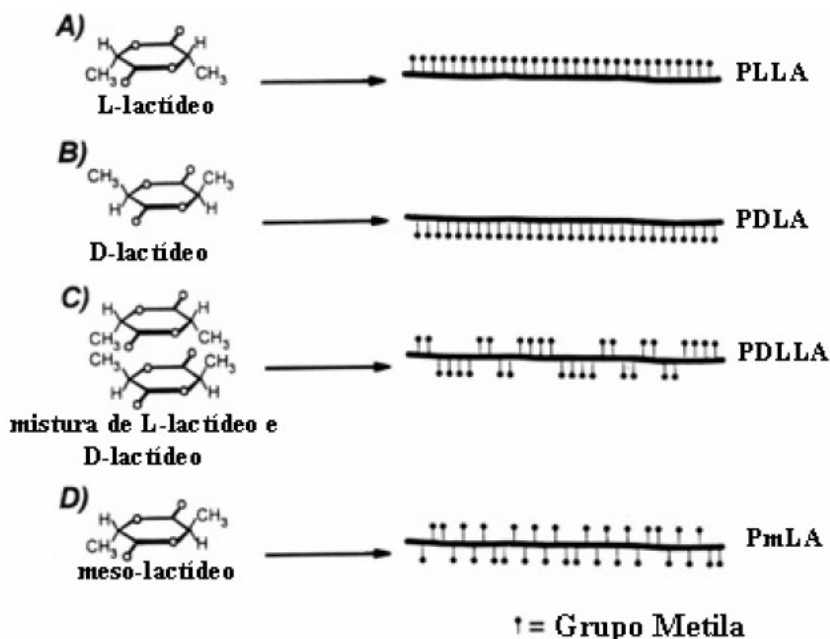


Figura 2-3 - Posicionamento do grupamento metila nos poli(ácido láctico). (DINGEE, 2007).

Os poli(ácido lácticos) vêm sendo amplamente utilizados na área médica, principalmente na ortopedia e liberação controlada de drogas. Isto se deve a biocompatibilidade destes materiais, além de sua capacidade de ser totalmente biorreabsorvível, sendo o ácido láctico o produto de sua degradação, substância esta que por estar naturalmente presente no organismo humano, é eliminada do corpo por caminhos metabólicos naturais. Outra vantagem relacionada a estes polímeros são suas propriedades mecânicas semelhantes ao osso cortical, fazendo com que sua utilização, como fixadores de fraturas, gere um menor risco de reabsorção óssea causada pela inadequada transferência de carga ao osso, fato este observado freqüentemente no caso de implantes metálicos (DOI, 2002).

Outros fatores que tornam o PLA atrativo para a indústria médica e odontológica é a possibilidade de controle de suas propriedades mecânicas, térmicas e de degradação, as quais podem ser controladas pelo tipo de estrutura do material, principalmente em termos de grau de cristalinidade, massa molar e condições de processamento. Uma das formas de controle da cristalinidade se dá por meio do grau de pureza óptica do polímero, que está relacionado ao percentual de unidades L, D, ou DL. Com base nisto, é possível obter um biopolímero com uma estrutura desde completamente amorfa até polímeros com um alto grau de cristalinidade, acima de 50 % (RENOUF-GLAUSER et al., 2005; SIMÕES, 2007). Sendo assim as formas de PLA mais comumente utilizadas na área médica são o poli(L-ácido láctico), poli(DL-ácido láctico) e o copolímero poli(L-co-DL-ácido láctico).

O poli(L-ácido láctico) – PLLA, por ter sido utilizado neste trabalho terá um maior detalhamento no tópico a seguir.

Com relação ao poli(DL-ácido láctico) – PDLLA, este apresenta uma distribuição aleatória das formas isoméricas L e D em sua estrutura, culminando com um posicionamento também aleatório do grupamento metila ao longo de suas cadeias. Tal fato acaba contribuindo para a formação de uma estrutura polimérica com baixo grau de organização, sendo por isso caracterizado como um polímero amorfo, com baixas propriedades mecânicas, apresentando um tempo de degradação mais curto, comparado ao PLLA, que é um polímero semicristalino, conforme será abordado adiante. Pelo fato do PDLLA apresentar uma estrutura amorfa, o mesmo apresenta somente uma transição térmica (temperatura de transição vítrea -  $T_g$ ), na faixa entre 55 – 60 °C. Já o tempo de degradação deste polímero é entre 12 e 16 meses (BARBANTI et al., 2005). Devido a estas

características tal material tem sido aplicado na liberação controlada de fármacos (MIDDLETON; TIPTON, 2000).

Com relação ao copolímero poli(L-co-DL ácido láctico) – P(L/DL)LA, este é composto pelos lactídeos L e D,L. A presença da unidade D,L impede a cristalização do componente L-láctico, contribuindo de maneira considerável na redução da cristalinidade do material. Caso a quantidade do estereoisômero L seja inferior a 90 % a estrutura do material será completamente amorfa. A relação entre as unidades L e D,L mais comumente utilizada é 70/30, respectivamente, formando o P(L/DL)LA 70/30, que possui então uma estrutura completamente amorfa (desorganizada). Por outro lado pode ser sintetizado com uma alta massa molar, e conseqüentemente apresentar boas propriedades mecânicas, além de uma excelente processabilidade. O tempo de degradação deste polímero está entre 18 e 36 meses. Produtos médicos típicos fabricados com este material incluem os dispositivos para aplicações ortopédicas, como placas, parafusos e pinos (BENDIX, 1998; MOTTA, 2007).

### 2.2.1 Poli (L-Ácido Láctico) - PLLA

Este biopolímero é um poliéster alifático pertencente à classe dos poli( $\alpha$ -hidroxi ácidos), os quais apresentam a capacidade de serem degradados e reabsorvidos, sendo posteriormente eliminados pelas rotas metabólicas do organismo. Tal característica favorece a utilização do PLLA em aplicações nas áreas biomédicas de ortopedia, liberação controlada de drogas, suturas e *scaffolds*, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e biorreabsorção (GUPTA; KUMAR, 2007). No entanto, as principais aplicações direcionam-se para ortopedia, na fabricação de dispositivos fixadores de fraturas, alguns dos quais já aprovados pelo *Food and Drug Administration* (FDA) e registrados como Biofix<sup>®</sup>, FixSorb<sup>®</sup>, Neofix<sup>®</sup>, ResorPin<sup>®</sup>, etc (BARBANTI et al., 2005); e na fabricação de *scaffolds* biorreabsorvíveis para reparação óssea, cuja taxa de reabsorção *in vivo* deve, idealmente, coincidir com a taxa de crescimento do tecido ósseo, de modo que a integridade estrutural do sistema seja mantida (DELABARDE et al., 2011).

#### 2.2.1.1 Propriedades Térmicas

O PLLA é um polímero termoplástico, semicristalino com alto grau de cristalinidade, apresentando, por conseqüência, as transições térmicas de



transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ). A  $T_g$  é a faixa de temperatura na qual a fase amorfa de um polímero passa do estado vítreo para o estado borrachoso, ou vice-versa. A  $T_f$  é a faixa de temperatura onde ocorre a transição da fase cristalina de um polímero para o estado fundido. A  $T_c$  é a temperatura ou faixa de temperatura, na qual ocorre uma reorganização espacial (cristalização) de grande parte das cadeias de um polímero, que foi anteriormente submetido a uma temperatura acima da  $T_f$  (CANEVAROLO, 2002).

Na Tabela 2.3 estão apresentadas as transições térmicas do PLLA, bem como sua faixa de processamento.

Tabela 2.3 – Transições térmicas do PLLA.

$T_g$	$T_f$	$T_c$	Temperatura de Processamento
55- 80 °C	173 - 178 °C	100 - 118 °C	170 - 250 °C

Fonte: BARBANTI et al., 2005; DI LORENZO, 2006; DOI, 2002; LASPRILLA et al., 2011

A cristalização do PLLA foi estudada em uma ampla faixa de temperaturas, tanto isotermicamente quanto sob resfriamento, sendo encontrado um crescimento rápido dos esferulitos na faixa entre 100 e 118 °C. No entanto sob condições isotérmicas em temperaturas próximas a 110 °C a taxa de cristalização foi muito superior do que em temperaturas de 80 °C ou 140 °C (DI LORENZO, 2005; DI LORENZO, 2006; DOI, 2002).

#### 2.2.1.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de um material polimérico estão relacionadas a diversos fatores, desde os parâmetros característicos do tipo de ensaio a ser realizado até as características estruturais do polímero, tais como cristalinidade, presença de grupos polares, massa molar, copolimerização, ligações cruzadas, etc (CANEVAROLO, 2002). No caso do PLLA destacam-se o grau de cristalinidade e a massa molar (DOI, 2002).

O PLLA é caracterizado por apresentar um grau de cristalinidade, em torno de 37 %, fruto da sua estrutura isotática, que é obtida em função da conformação em hélice de suas cadeias poliméricas e do alto grau de orientação do grupamento metila (DINGEE, 2007; DOI, 2002). Este fato resulta em um material com maior densidade, pois nas regiões cristalinas as cadeias estão mais compactadas, ordenadas e com baixo volume livre. Isto faz com que o PLLA apresente maiores, módulo elástico, resistência ao escoamento e dureza, quando comparado com um PLA amorfo, por exemplo. Isso ocorre porque em um arranjo mais denso há uma maior dificuldade no movimento das cadeias, quando o polímero é submetido a uma sollicitação mecânica (CANEVAROLO, 2002).

Com relação à massa molar, o aumento deste parâmetro favorece a presença de um maior número de moléculas entre cadeias ordenadas, deixando a estrutura ainda mais ancorada. Tal fato resulta em um aumento de flexibilidade e da tenacidade do material (CANEVAROLO, 2002).

A rota de síntese do poli(L-ácido láctico), geralmente pela abertura do anel do dímero cíclico do ácido láctico, favorece a obtenção de polímeros com uma alta massa molar, que são mais indicadas para aplicações como fixadores de fraturas.

O módulo elástico deste material é caracterizado por estar em uma faixa entre 2,7 – 4,8 GPa e resistência à tração em torno de 50 MPa (BARBANTI et al., 2005; MURUGAN; RAMAKRISHNA, 2005; NAIR; LAURENCIN, 2007).

#### 2.2.1.3 Microestrutura do PLLA

Um polímero quando cristalizado a partir do estado fundido é caracterizado pela presença de esferulitos, que são compostos por lamelas na forma de feixes, que crescem radialmente a partir de um núcleo central. Sendo assim, este tipo de estrutura é considerado como um agregado esférico de milhares de monocristais lamelares que se orientam na direção radial, a partir de um núcleo, e são interligados por materiais amorfos (CANEVAROLO, 2002). No caso do PLLA, a taxa de crescimento dos esferulitos torna-se maior com a redução da massa molar, alcançando o seu máximo em torno 130 °C. Porém a taxa de cristalização total aumenta com a diminuição da temperatura, isso na faixa entre 100 – 160 °C, sendo o seu máximo observado em aproximadamente 105 °C (DOI, 2002).

Na Figura 2.4 estão apresentadas algumas micrografias ópticas, mostrando os esferulitos na estrutura do PLLA, obtidos por meio de

resfriamento a 5 °C/min a partir do estado fundido, em diferentes temperaturas.

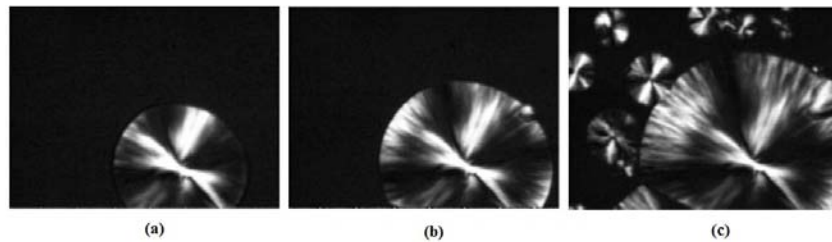


Figura 2-4 – Micrografias ópticas de esferulitos em estrutura de PLLA em diferentes temperaturas. (a) 130 °C; (b) 120 °C; (c) 110 °C. (DI LORENZO, 2006).

Somado a isto, outros estudos realizados mostraram que o tratamento térmico do PLLA amorfo a diferentes temperaturas pode produzir diferentes graus de cristalinidade. Quanto maior a cristalinidade do PLA maior tende a ser a sua resistência à fratura (NASCIMENTO et al., 2010). O recozimento a 110 °C promove um aumento do módulo elástico e uma conseqüente redução da deformação até a ruptura. No entanto foi observado que no tratamento térmico a uma temperatura a partir de 150 °C ocorre uma mudança do comportamento de dúctil para frágil, fazendo com o material frature sem sofrer deformação plástica (RENOUF-GLAUSER et al., 2005). Tal fato pode ser mais bem visualizado na Figura 2.5.

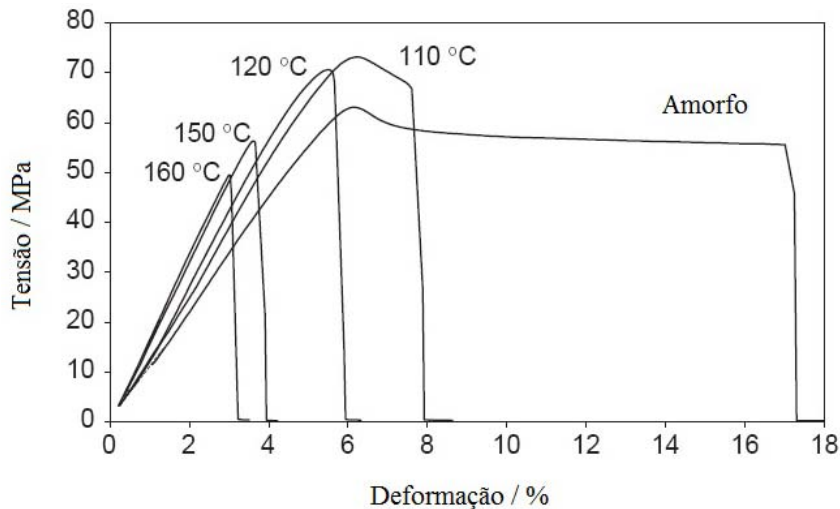


Figura 2-5 - Teste de tração em PLLA amórfio e cristalizado. (RENOUF-GLAUSER et al., 2005).

#### 2.2.1.4 Propriedades de Biorreabsorção

Conforme comentado anteriormente, o PLLA faz parte da classe dos poli( $\alpha$ -hidroxi ácidos), que são polímeros caracterizados pela sua capacidade de biorreabsorção. Estes processos ocorrem através de uma sucessão de eventos quando o polímero é exposto aos fluidos corpóreos (*in vivo*) ou quando em fluidos que simulam o ambiente biológico (*in vitro*). A primeira etapa do processo é a hidratação do material, que em função da presença da água acaba degradando o biopolímero por meio da hidrólise das ligações ésteres, formando então oligômeros e unidades monoméricas sem toxicidade (Figura 2.6) A seqüência do processo ocorre através da atuação biológica por meio de enzimas, ou por hidrólise, resultando em uma diminuição da massa molar e das propriedades mecânicas (BARBANTI et al., 2005; MARTEN et al., 2003).

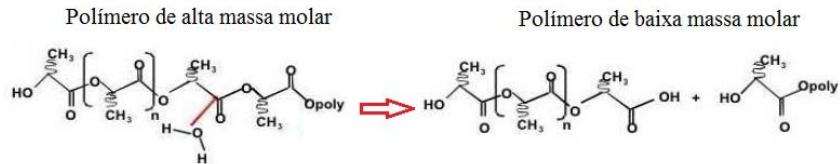


Figura 2-6 – Hidrólise das ligações éster.  
(MOTTA, 2007).

A próxima etapa do processo é a biorreabsorção dos produtos e subprodutos gerados, que no caso dos PLAs, é o ácido láctico, encontrado naturalmente no meio biológico e com características semelhantes aos metabólitos orgânicos, que acabam sendo consumidos no Ciclo de Krebs, conforme Figura 2.7

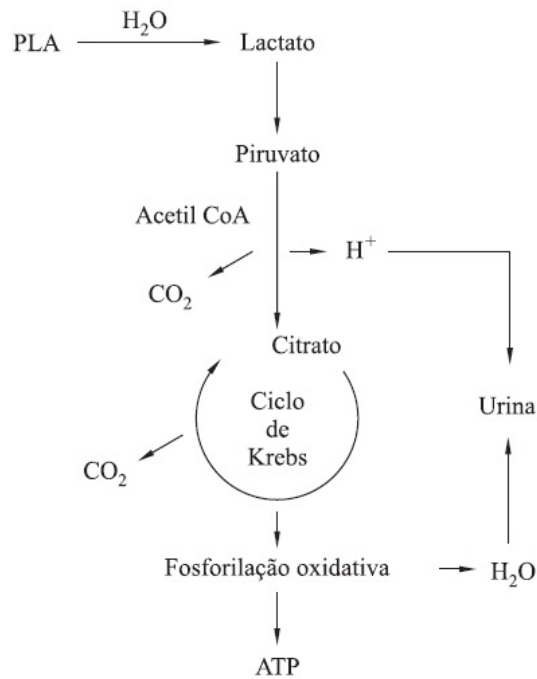


Figura 2-7 – Rota de biorreabsorção dos poli(ácido láctico).  
(BARBANTI et al., 2005).

O ácido láctico, resultado da hidrólise, é então transformado em lactato, e por sua vez em ácido pirúvico, que quando atacado pela acetil coenzima A, libera CO<sub>2</sub> e citrato. Este será incorporado ao Ciclo de Krebs, resultando em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que serão eliminados pela respiração e pela urina (BARBANTI et al., 2005; DINGEE, 2007).

Uma característica dos poliésteres alifáticos absorvíveis, e conseqüentemente dos poli( $\alpha$ -hidroxi ácidos) é a ocorrência, durante o processo de biodegradação, da degradação heterogênea, da superfície do implante, em relação ao núcleo do mesmo, fenômeno este conhecido como autocatálise ácida. Isso ocorre da seguinte maneira: enquanto ocorre a degradação de um suposto implante (biopolímero), os oligômeros e monômeros produzidos na superfície têm uma maior facilidade de remoção do local da degradação e assim são rapidamente incluídos na rota metabólica. Por outro lado os oligômeros e monômeros, originados no núcleo do implante, não conseguem ser difundidos para a superfície, o que acaba gerando um aumento de acidez nas regiões mais internas. A presença do grupo carboxila nas cadeias tende a acelerar a degradação neste local. Com a redução do pH, em função do aumento da acidez, observou-se experimentalmente, que esta heterogeneidade na degradação pode liberar macro fragmentos do implante que resultam em picos de irritação física, além da liberação de quantidades ainda maiores de substância degradada (ácido láctico), culminando com uma conseqüente redução no pH, podendo gerar respostas inflamatórias indesejáveis ao tecido (SHIKINAMI; OKUNO, 1999). Além disto, o caráter ácido pode levar à desnaturação de proteínas e também dissolver a parte mineral do tecido ósseo (JAYABALAN et al., 2010). Tal fato pode ser observado na Figura 2.8

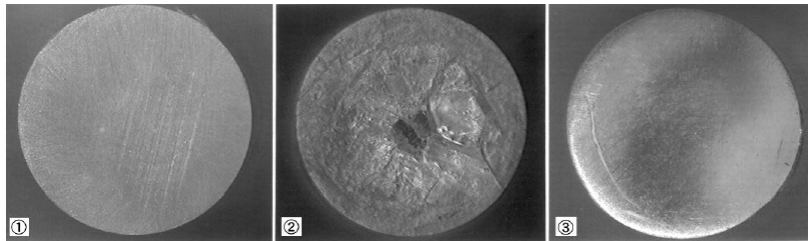


Figura 2-8– Dispositivo de PLLA após teste *in vitro*. 1-após 12 semanas; 2- após 34 semanas; 3- Após 70 semanas. (SHIKINAMI; OKUNO, 1999).

Com relação à taxa de degradação de polímeros biorreabsorvíveis, os principais fatores que influenciam são: o local de implantação, massa molar e sua distribuição, composição química, cristalinidade e morfologia do implante (geometria e porosidade, por exemplo). O local de implantação influencia quando se leva em consideração a vascularização do local e a solicitação mecânica, que quanto maior forem, maior será sua taxa de degradação. A cristalinidade também é um fator importante, já que estruturas mais abertas, como as encontradas nos polímeros amorfos (PDLA / PLDLA), são menos resistentes à hidrólise do que regiões cristalinas, que são mais compactas, e podem ser observadas na estrutura do PLLA. Por isso em um polímero semicristalino primeiro ocorre hidrólise nas regiões amorfas e posteriormente das regiões cristalinas. Desta maneira, após a degradação das regiões amorfas, há um aumento da cristalinidade, devido à absorção dos fragmentos da degradação pela rede cristalina, formando novos cristais, por meio do rearranjo das cadeias de menor tamanho (BARBANTI et al., 2005).

### 2.3 CERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO

As cerâmicas de fosfatos de cálcio são biocerâmicas que vêm sendo utilizadas na indústria médica e odontológica há algum tempo, principalmente na fabricação de implantes, tanto sólido quanto poroso, ou ainda no recobrimento de outros implantes. A sua ampla utilização está relacionada à ausência de toxicidade local, ou inflamações, o que permite a estes materiais uma característica de alta biocompatibilidade, além de apresentar uma habilidade em ligar-se ao tecido hospedeiro (bioatividade). Tal fato pode ser explicado pela semelhante natureza química destes materiais, formados por íons cálcio e fosfato, com a fase mineral do tecido ósseo, fazendo com que participem ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (KAWACHI et al., 2000; RIOS, 2011). Os fosfatos de cálcio diferem entre si de acordo com a razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (Ca/P), a qual varia entre 0,5 e 2 (KAWACHI et al., 2000). Na Tabela 2.4 estão apresentados os fosfatos de cálcio organizados pela relação Ca/P.

Tabela 2.4 – Relação Ca/P das apatitas.

Fosfato de Cálcio	Abreviação	Fórmula Química	Ca/P
Fosfato Tetracálcico	TetCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo	ACP	$\text{Ca}_{10}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
Fosfato tricálcico ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Fosfato dicálcico dihidratado (brushíte)	DCPD	$\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Fosfato dicálcico (monetíte)	OCP	$\text{CaHPO}_4$	1
Fosfato de cálcio ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1
Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Fosfato de héptacálcio	HCP	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Fosfato tetracálcico diácido	TDHP	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato de cálcio monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio	CMP	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: VALLET-REGÍ, 2001

A razão Ca/P das fases dos fosfatos de cálcio têm uma estreita relação com a solubilidade do material, sendo que quanto menor esta razão, maior tende ser a solubilidade, sendo este parâmetro reduzido conforme a relação se aproxima de 1,67 (VALLET-REGÍ, 2001). Os fosfatos de cálcio mais comumente utilizados na área médica e odontológica são a hidroxiapatita (HA) e o fosfato tricálcico (TCP), devido às suas composições químicas semelhantes à parte mineral do tecido ósseo (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009).

Normalmente as cerâmicas a base de fosfatos de cálcio são processadas via sinterização, a partir do pó na escala micrométrica, sendo que após este tratamento térmico, o material resultante apresenta um tamanho de grão maior do que  $1\ \mu\text{m}$ , que está uma ordem de grandeza acima dos cristalitos encontrados no tecido ósseo natural. Sendo assim, a nanoestruturação destes materiais é fundamental à maior adsorção de proteínas e melhores trocas iônicas e resposta celular (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009).

Com relação à hidroxiapatita (HA), esta é um tipo de cerâmica a base de fosfato de cálcio, pertencente à família de minerais denominadas apatitas, cuja composição genérica é  $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2$ , sendo a fluorapatita, a



cloroapatita e a HA, os principais exemplos desta família (KALITA et al., 2004).

A HA vem sendo utilizada com muita frequência na área médica desde a década de 1970 (PARK, 2008). Este mineral é encontrado naturalmente nos cristais da fase mineral do tecido ósseo e dentes. A hidroxiapatita apresenta a fórmula estequiométrica  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , sendo a razão entre os elementos Cálcio e Fósforo (Ca/P) de 1,67 (CHOW, 2009; KAWACHI et al., 2000).

Uma das propriedades mais interessantes da HA é a sua excelente biocompatibilidade e sua bioatividade, característica esta que lhe confere a capacidade de ligar-se ao tecido ósseo, sem a presença de tecido conectivo intermediário. Este biomaterial possui também propriedades osteocondutivas, ou seja, que permite a migração de células osteogênicas pela superfície desse material (PARK, 2008). Com base nisto, estudos mostraram que a HA sintética é biocompatível, e quando em meio biológico possui um comportamento semelhante à hidroxiapatita biológica. Por outro lado um dos fatores que limitam suas aplicações clínicas estão relacionadas à sua lenta característica de biodegradação, que pode levar em torno de 4 a 5 anos após a implantação, além de sua baixa resistência mecânica, que acaba direcionando sua aplicação para regiões onde não são requeridos esforços mecânicos, como em recobrimento de implantes odontológicos ou próteses ortopédicas, com o objetivo de acelerar e melhorar as propriedades de fixação ao osso. A HA é utilizada também na formulação de cimentos fosfo-cálcicos (CHOW, 2009; SANTOS, 2006).

A taxa de reabsorção do biomaterial é de suma importância para o implante, já que o processo de degradação deste deve ocorrer concomitantemente à formação do novo tecido. As propriedades que mais influenciam na taxa de degradação estão relacionadas à porosidade, tamanho dos cristais e cristalitos, geometria e cristalinidade (PARK, 2008).

A hidroxiapatita biológica, encontrada no corpo humano, é uma apatita deficiente em cálcio, carbonatada e por consequência não estequiométrica (VALLET-REGÍ, 2001). Com relação ao tipo de estrutura cristalina, experimentalmente podem-se encontrar tanto fases com estrutura hexagonal quanto monoclinica. A HA pura cristaliza-se sob a forma monoclinica, no entanto em temperaturas acima de 250 °C, existe a transição alotrópica da forma monoclinica para a hexagonal. Porém, algumas impurezas ou substituições parciais da hidroxiapatita por íons cloreto ou fluoreto estabilizam a forma hexagonal a temperatura ambiente (COSTA et al., 2009).

A célula unitária da estrutura monoclinica pode ser obtida a partir da estrutura hexagonal, por meio de alterações nos parâmetros de preparação do material, tais como pressão e temperatura, fazendo com que ocorra a duplicação do parâmetro de rede “b”, bem como um rearranjo alternado da cadeia aniônica (CALDERÍN; STOTT, 2003). Esta situação destaca a dificuldade na preparação de hidroxiapatita estequiométrica, em função da sua grande flexibilidade em aceitar substituições atômicas, podendo formar vários compostos fosfocálcicos, tais como fluorapatitas e cloroapatitas, por exemplo, (CALDERÍN; STOTT, 2003). Apesar das diferenças entre a estrutura hexagonal e monoclinica serem pequenas, estas são suficientes para exercer um forte impacto em algumas das suas propriedades físico-químicas, pois a HA monoclinica, por exemplo, é estruturalmente mais estequiométrica do que a HA hexagonal, o que reflete em uma cinética de dissolução diferente ao longo da coluna de OH<sup>-</sup> para as duas estruturas (MA; LIU, 2009).

A estrutura cristalina hexagonal da hidroxiapatita apresenta os seguintes parâmetros de rede:  $a = b = 0,943$  nm,  $c = 0,688$  nm e  $\gamma = 120^\circ$  (KALITA et al., 2004; PARK, 2008). Tal estrutura é constituída por 10 íons de cálcio localizados em dois sítios diferentes (sítios I e sítios II). Nos sítios I estão posicionado 4 íons de cálcio (Ca<sub>I</sub>). Já no sítio II estão posicionados 6 íons de cálcio (Ca<sub>II</sub>). Os íons de cálcio dos sítios I (diâmetro de 2Å) são alinhados em colunas, já os íons de cálcio dos sítios II (diâmetro de 3,5 Å) encontram-se nos vértices de triângulos equiláteros, formando um plano perpendicular a direção c. Esses diferentes sítios são formados a partir da disposição dos tetraedros dos grupos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> que se arranjam de tal forma que possibilitam a formação de dois canais perpendiculares ao plano basal. A existência de dois sítios de ocupação não equivalentes dos íons cálcio influencia na aceitação de impurezas catiônicas na estrutura, as quais têm conseqüências importantes nas propriedades finais da HA. Os átomos de cálcio do sítio I estão coordenados por 6 átomos de oxigênio de diferentes grupos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e estão também combinados com outros 3 átomos de oxigênio mais distantes. Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo de alta simetria. Os triângulos equiláteros formados pelos íons de cálcio e oxigênio formam um empilhamento ligado entre si por íons fosfato. Com relação aos grupos OH<sup>-</sup>, 6 dos 10 íons cálcio da célula estão associados com hidroxilas, que estão ordenadas no eixo c da célula. Dois dos quatro átomos de oxigênio do grupo fosfato situam-se em planos paralelos a direção c, enquanto os outros dois alinham-se nos planos perpendiculares a esta mesma direção

(CASADEI, 2009; PARK, 2008; SANTOS, 2006; SANTOS, 2010). A Figura 2.9 apresenta uma representação esquemática da estrutura da HA.

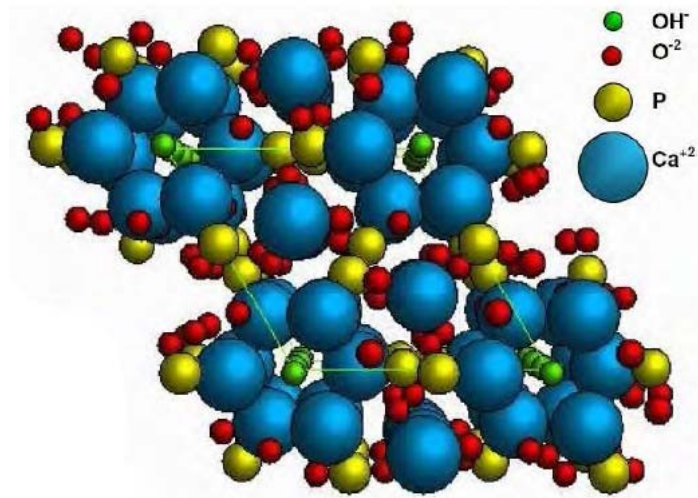


Figura 2-9 - Ilustração da estrutura cristalina hexagonal da HA. (MAVROPOULOS, 1999).

Com relação à HA biológica, esta é deficiente em cálcio, e apresenta átomos ou grupos substituintes em sua estrutura. Um destes substituintes é o carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) que quando presente na estrutura da HA acaba gerando uma distorção na rede cristalina, criando microestresses e defeitos na sua vizinhança, influenciando a sua solubilidade (VALLET-REGÍ, 2001). Na Figura 2.10 estão apresentadas a estrutura da HA com e sem carbonato em sua estrutura.

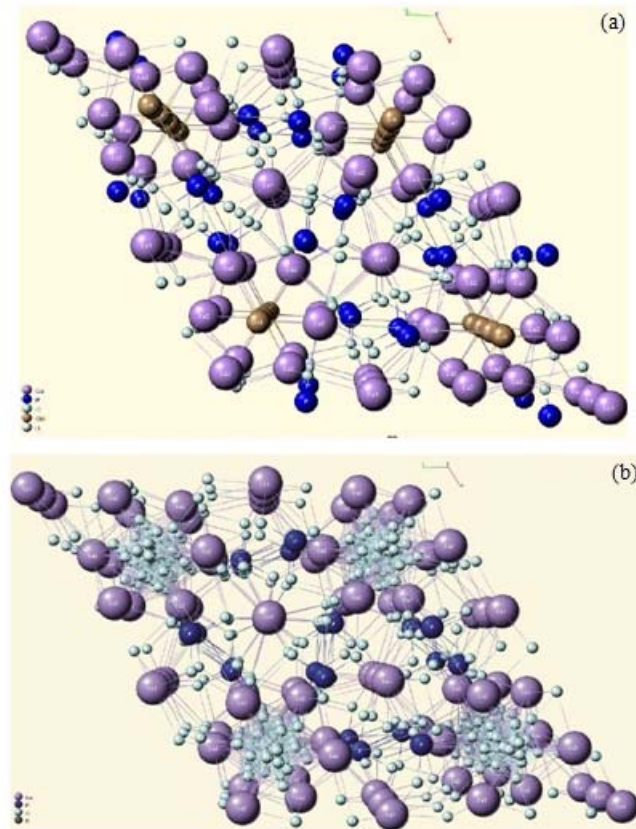


Figura 2-10 – HA sem a presença de carbonato (a), e com a presença de carbonato(b).  
(RABELO, 2009).

A incorporação de carbonato na estrutura de apatitas pode ser de dois tipos, dependendo do modo de substituição. O Tipo A é a substituição do íon  $\text{OH}^-$ , sendo que neste caso observa-se uma expansão do parâmetro de rede “a” e uma contração do parâmetro “c” da estrutura. Já no modo de substituição Tipo B, há uma ocupação dos sítios  $\text{PO}_4^{3-}$ , culminando com uma redução no parâmetro de rede “a” e uma expansão do parâmetro “c”, além de uma redução no tamanho dos cristais e da cristalinidade, aumentando a solubilidade do material. O aumento da solubilidade das apatitas, em função da maior quantidade de carbonato, pode ser explicado

pelo decréscimo no tamanho do cristal e conseqüentemente pelo aumento da área superficial. Além disto, o fato da ligação química Ca-CO<sub>3</sub> ser mais fraca do que a ligação Ca-PO<sub>4</sub> acaba facilitando a dissolução da HA carbonatada, em relação à não carbonatada (RABELO, 2009).

Conforme comentado, os grupos funcionais geralmente presentes na hidroxiapatita são os fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), hidroxilas (OH), água (H<sub>2</sub>O), além de carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), sendo este último dependente da rota de síntese escolhida. Tais grupos podem ser identificados no material por meio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho (IR), que se apresentam em um espectro de IR como picos característicos em determinadas frequências de vibração. RABELO, 2009, elaborou uma tabela na qual estão listados os tipos de vibração característicos de cada grupamento, bem como os intervalos das bandas onde são mais comumente encontrados.

A HA vem sendo utilizada clinicamente na forma de pós, grânulos, blocos densos e porosos, e em vários tipos de materiais compósitos polímero/cerâmica. A hidroxiapatita pode ser encontrada em diferentes escalas dimensionais, sendo a nanométrica encontrada no osso natural. Tamanho de partículas nesta faixa tende a promover propriedades especiais devido ao seu dimensional reduzido e sua vasta superfície específica. Algumas propriedades adquiridas estão relacionadas à melhores, adsorção de proteínas e adesão de fibroblastos, sobre materiais cerâmicos de escala nanométrica, quando comparados com partículas em tamanho micrométrico (WEBSTER et al., 2000).

#### 2.4 MATERIAL COMPÓSITO

Um material compósito é definido como aquele que é obtido pela mistura física de dois ou mais materiais, imiscíveis entre si, combinados para formar um novo material de engenharia útil, com propriedades diferentes aos componentes puros. A combinação entre diferentes materiais, tais como: metais, cerâmicas e polímeros é utilizada para obter materiais compósitos de elevada performance, sendo as propriedades inerentes a cada componente fundamentais ao compósito formado. A maioria dos compósitos desenvolvidos foi criada com o intuito de promover melhorias nas propriedades mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência em condições ambientes e em altas temperaturas (CALLISTER, 2002).

Em geral, os materiais que podem compor um material compósito são classificados em Matriz e Reforço. A matriz é a fase contínua, que

confere estrutura ao material compósito, sendo por isso a de maior fração volumétrica da mistura. O reforço é a fase dispersa, que irá conferir alguma propriedade ao material, seja ela mecânica, eletromagnética, química, etc. As propriedades do material compósito obtido estão relacionadas às propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, que está relacionado à forma, tamanho, distribuição e orientação do reforço (CALLISTER, 2002).

Na área dos biomateriais, os compósitos mais frequentemente utilizados são os que apresentam componentes a base de polímeros e cerâmicas, principalmente no campo da engenharia de tecidos (CASADEI, 2009; RAMAKRISHNA et al., 2001). Nesta classe de materiais compósitos é esperado obter um incremento das propriedades mecânicas comparadas às do polímero puro, além de melhores integridade e flexibilidade estrutural, em relação aos materiais cerâmicos. Tais características podem ser alcançadas por meio de uma dispersão homogênea do reforço na matriz do material compósito (MATHIEU et al., 2006).

No entanto, nas últimas duas décadas uma nova classe de materiais, conhecido como Nanocompósitos, tem surgido com uma eficiente estratégia de incrementar as propriedades estruturais e funcionais de polímeros pertencentes aos poliésteres alifáticos (PLA, PGA, PCL), largamente utilizados na área biomédica, devido as suas características de biocompatibilidade e biodegradabilidade (ARMENTANO et al., 2010), conforme comentado anteriormente.

Um material nanocompósito pode ser definido como uma combinação heterogênea de dois ou mais materiais, no qual ao menos um destes está na escala nanométrica, sendo o tecido ósseo o principal exemplo deste tipo de material. Um nanocompósito é caracterizado também por apresentar quantidades relativamente pequenas de partículas nanométricas, geralmente inferior a 5 % (LIBERMAN, 2011; RAMAKRISHNA et al., 2001). Assim como os compósitos, os nanocompósitos podem ser constituídos por materiais de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (OU et al., 1998). Na área dos biomateriais tem sido utilizados mais comumente nanocompósitos de matriz polimérica, reforçada por partículas ou fibras cerâmicas, formando compostos de natureza orgânica/inorgânica. As cargas ou partículas em nanocompósito devem apresentar dimensões na escala nanométrica, que varia entre 1 – 100 nm (DOROZHKIN, 2009). Essas partículas podem ser classificadas de acordo com o número de dimensões que a mesma possui

na escala nanométrica, conforme descrito a seguir e ilustrado na Figura 2.11.

- Nanocamadas ou Lamelares: uma das três dimensões é na escala nanométrica;
- Nanotubos ou Nanofibras: duas das dimensões estão na escala nanométrica
- Nanopartículas: todas as três dimensões encontram-se na escala nanométrica

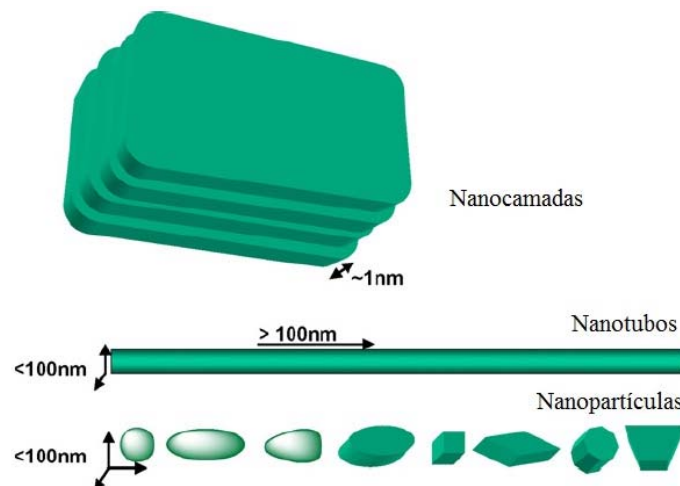


Figura 2-11 – Vários tipos de materiais em escala nanométrica. (KUMAR et al., 2009).

As nanopartículas são caracterizadas por apresentar uma elevada área superficial, o que possibilita obter um material com uma maior homogeneidade de dispersão na matriz polimérica e conseqüentemente um incremento das propriedades físicas dos compósitos, tais como resistência mecânica e estabilidade térmica, podem ser alcançadas.

Nanocompósitos, geralmente apresentam uma concentração de nanopartículas (carga) na faixa que varia entre 2 e 10 %, sendo que na maioria dos casos estes apresentam propriedades iguais ou até superiores, em relação aos compósitos tradicionais, que apresentam uma concentração de carga em torno de 30 a 50 %. Tal fato está relacionado à interação, a nível molecular, das nanopartículas com a estrutura do polímero, e à maior

área superficial destas interações quando comparadas às partículas com dimensões convencionais, micrométricas, por exemplo, (ARMENTANO et al., 2010)

Os métodos de preparação e processamento de nanocompósitos basicamente podem ser realizados de quatro maneiras, através de:

- Método da solução: envolve a dissolução do polímero em um solvente adequado com partículas na escala nanométrica, e posterior evaporação do solvente ou precipitação (KUMAR et al., 2009);

- Mistura através de fusão: no qual o polímero é fundido e misturado às nanopartículas (KUMAR et al., 2009);

- Polimerização *in situ*: neste caso as nanopartículas são dispersas em uma solução de monômeros, e a polimerização é realizada na presença das nanopartículas (KUMAR et al., 2009);

- Síntese a partir de um modelo: neste caso utilizando um polímero como modelo, as partículas são sintetizadas a partir de uma solução precursora (KUMAR et al., 2009).

- Compósito PLLA/HA

Conforme comentado no tópico 2.2.1.4, o principal mecanismo de degradação do PLLA puro, tanto *in vitro* quanto *in vivo*, é através da quebra das ligações ésteres por meio de hidrólise, a qual resulta em uma progressiva diminuição da massa molar. Desta maneira, os oligômeros são levados da superfície do implante, enquanto que os oligômeros do núcleo ficam aprisionados, aumentando a acidez no local, em função da presença de grupos de ácido carboxílico nas pontas das cadeias, que acabam catalisando a hidrólise dos grupamentos ésteres (DELABARDE et al., 2011). Tal fato é caracterizado por ser uma degradação heterogênea, ou seja, resulta na formação de macrofragmentos, que apresentam tamanhos desiguais, sendo degradados em intervalos de tempo irregulares, o que pode provocar respostas inflamatórias indesejáveis por parte do tecido hospedeiro (SHIKINAMI; OKUNO, 1999).

No entanto, na última década, estudos tem sido realizados considerando a presença de partículas, principalmente cerâmicas bioativas, tais como hidroxiapatita (HA) e fosfato tricálcico (TCP), em implantes biodegradáveis a base de PLLA. Tais partículas apresentam potencialidade em melhorar as propriedades de osteocondutividade, quando comparados com PLLA puro (DELABARDE et al., 2011; DOROZHKIN, 2009).



Estudos demonstraram que o PLLA, combinado com partículas de hidroxiapatita em escala micrométrica, apresentou uma degradação mais homogênea, em pequenos fragmentos em intervalos de tempo regulares, sem provocar respostas adversas. Somado a isto o caráter básico de componentes a base de fosfato de cálcio pode minimizar as reações causadas por produtos ácidos (MANO et al., 2004; SHIKINAMI et al., 2005; SHIKINAMI; OKUNO, 1999). Tal fato foi comprovado em estudos em que placas e parafusos fabricados de compósitos PLLA/HA, além de não apresentarem respostas inflamatórias indesejáveis, proporcionaram uma melhor resistência mecânica em relação ao PLLA puro (SHIKINAMI et al., 2005; SHIKINAMI; OKUNO, 1999; SHIKINAMI; OKUNO, 2001). Na Figura 2.12 estão apresentados imagens de implantes de PLLA puro e PLLA com HA, após teste *in vitro*. Os valores ao lado da HA são suas concentrações.

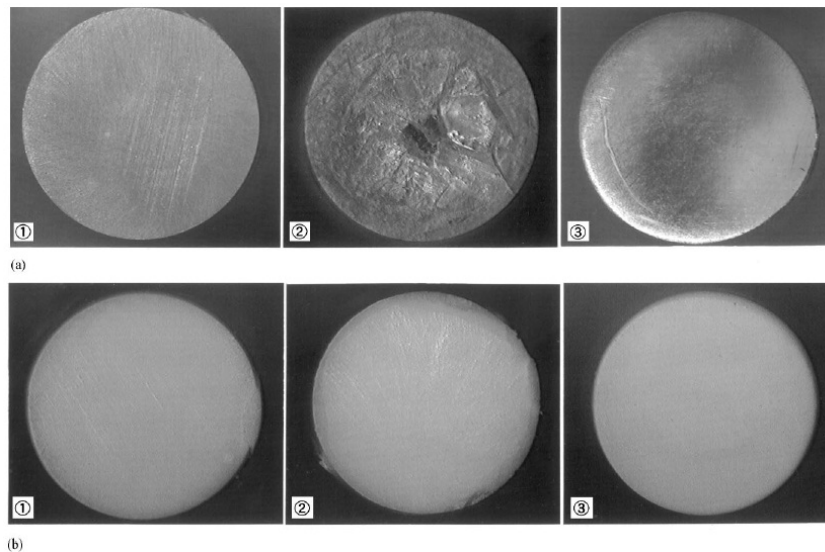


Figura 2-12 – (a) PLLA puro; 1-após 12 semanas; 2-após 34 semanas; 3-Após 70 semanas. (b) PLLA com HA após 76 semanas; 1- HA30, 2-HA40, 3-HA50. (SHIKINAMI; OKUNO, 1999).

Nos últimos anos nanocompósitos, consistindo em PLLA e nanopartículas de cerâmica a base de fosfato de cálcio, tais como HA e TCP, têm sido formulados por vários processos com o intuito de melhorar

as propriedades mecânicas, principalmente o módulo elástico, e a bioatividade do PLLA, conferindo assim ao material uma boa osteocondutividade, osteoindutividade e biodegradabilidade, para utilização em regeneração óssea (ARMENTANO et al., 2010; WILBERFORCE et al., 2011; YAMADI; KOBAYASHI, 2009). Nanopartículas de hidroxiapatita, quando comparadas às partículas micrométricas, apresentam propriedades especiais devido à sua pequena dimensão e elevada área superficial, que acabam promovendo uma melhor adesão, diferenciação, proliferação de osteoblastos, e deposição de minerais contendo cálcio na superfície, além de apresentar uma maior bioatividade. Isso promove a formação do novo tecido ósseo em um menor intervalo de tempo (DOROZHKIN, 2009; WEBSTER et al., 2000). O mecanismo proposto para este comportamento é que materiais bioativos, quando em meio biológico ou algum meio que simule este ambiente, *Simulated body fluid (SBF)*, por exemplo, apresentam um potencial superficial negativo. Esta carga negativa atrai os íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), criando assim uma camada rica em  $\text{Ca}^{2+}$ , que apresenta uma superfície carregada positivamente. Essa camada positiva recém formada acaba atraindo íons negativos, como o fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), que leva à deposição de outra camada de íons cálcio. Este processo é repetido gerando uma camada de hidroxiapatita na superfície do material (DEPLAINE et al., 2010).

Com relação ao comportamento mecânico, nanocompósitos de PLLA/nHA apresentaram melhores propriedades mecânicas, além de uma microestrutura mais uniforme, em relação ao microcompósito de PLLA/mHA. Isto se deve à maior área superficial, reatividade superficial e à estrutura ultrafina das nanopartículas (NEJATI et al., 2008).

Os cristais de nanohidroxiapatita (nHA) são adequados para implantação intra-óssea e oferecem um maior potencial na fabricação de biocompósitos para aplicações clínicas (DOROZHKIN, 2009).

Um material compósito contendo uma matriz de polímero biodegradável, e uma segunda fase em nível nanométrico a base dos fosfatos de cálcio, apresenta vantagens como material de substituição óssea, em função da melhor resistência mecânica (dureza) e bioatividade conferidos pela fase inorgânica, enquanto que o polímero promove uma maior elasticidade. Além do mais, a solubilidade dos ortofosfatos de cálcio está relacionada ao tamanho dos seus cristais, que quanto menor, maior será a solubilidade, a qual é alcançada também por meio de um material com presença de carbonato em sua estrutura (DOROZHKIN, 2009).

Um fator determinante no sucesso de um biomaterial compósito está relacionado ao estado de dispersão das nanopartículas, que é um parâmetro crítico no controle das propriedades mecânicas, já que partículas nesta escala tendem a se aglomerar devido a sua alta energia superficial. Estes agregados de nanopartículas são responsáveis pela concentração de tensão local, resultando em menores propriedades mecânicas (JAYABALAN et al., 2010). Isso pode ser observado no estudo realizado TAKAYAMA et al., 2009, o qual compara as propriedades mecânicas de compósitos micrométricos, nanométricos, à base de PLLA e hidroxiapatita. Este estudo será abordado no capítulo 2.5. Uma alternativa para minimizar este problema é através da precipitação dos cristais dentro de uma solução de polímero (ARMENTANO et al., 2010).

Com relação ao efeito da presença de nHA na taxa de biodegradação do PLLA, os resultados são conflitantes. Segundo DELABARDE et al., 2011, alguns estudos mostraram que biopolímeros puros à base de poli(ácido láctico) apresentaram maiores absorção de água e velocidade de perda de massa, em relação aos polímeros contendo elementos fosfocálcicos na matriz polimérica (BLEACH et al., 2001; NIEMELÄ, 2005). Por outro lado outros estudos mostraram que a presença de micropartículas de HA ou TCP tendem a acelerar a taxa de degradação, isso em função da interface polímero/partícula e do caráter hidrofílico deste tipo de material cerâmico (IGNATIUS et al., 2001; KOBAYASHI; YAMADI, 2010).

A presença da HA na matriz do PLLA afeta o comportamento de cristalização do material compósito, o qual está relacionado à temperatura de cristalização e à quantidade de cerâmica adicionada. A cristalização é um importante fator que afeta as propriedades físicas, mecânicas e de biodegradabilidade do PLLA. Estudos mostraram que a HA na matriz polimérica, durante uma solidificação isotérmica, atua como um agente nucleante da estrutura esferulítica do PLLA, aumentando a taxa de cristalização do polímero (DEPLAINE et al., 2010). Por outro lado, a HA dificulta o crescimento dos esferulitos a temperaturas intermediárias (DELABARDE et al., 2010). O que se observa então é que a presença da HA contribui para a formação de um maior número de núcleos esferulíticos, o que acaba dificultando o crescimento dos mesmos (WEI et al., 2010). Na Figura 2.13 estão apresentados micrografias ópticas de luz polarizada mostrando os esferulitos de PLLA puro e esferulitos de nanocompósitos de PLLA com 5 % de nHA.

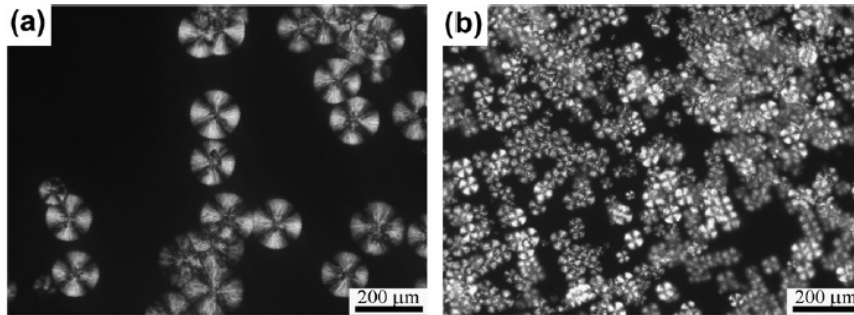


Figura 2-13 – (a) PLLA puro cristalizado a 120 °C. (b) PLLA/5% nHA cristalizado a 120 °C. (DELABARDE et al., 2010).

## 2.5 PROCESSAMENTO VIA EXTRUSÃO

A extrusão é um processo de fabricação de peças e componentes de materiais termoplásticos, que envolve o aquecimento do material e posterior conformação mecânica. A extrusão permite a obtenção de produtos que apresentam seção transversal constante e comprimentos ilimitados. Este processo é considerado um processo contínuo, já que pode ser utilizado na fabricação de produtos acabados e semi-acabados, além de ser utilizado também para incorporação de aditivos, cargas, e pigmentos, com a intenção de modificar alguma propriedade dos polímeros (BLASS, 1988).

Basicamente, o processo de extrusão pode ser descrito como o processo em que o polímero sólido é fundido ou plastificado, homogeneizado e transportado até a matriz, que apresenta a forma bidimensional aproximada da seção transversal do produto desejado, que é finalmente fixada pelo sistema de resfriamento (CRAWFORD, 1998).

O equipamento de extrusão é composto por diversas partes que variam em sofisticação, número de elementos, dimensões e outros detalhes de projeto, conforme o tipo de processo de extrusão, grau de qualidade do produto final e a produtividade desejada. De uma maneira geral as extrusoras podem ser de rosca simples (mono-rosca) ou de dupla-rosca (BAIRD, 1998). Na Figura 2.14 está apresentada uma vista em corte de uma extrusora de rosca simples, identificando seus principais componentes.

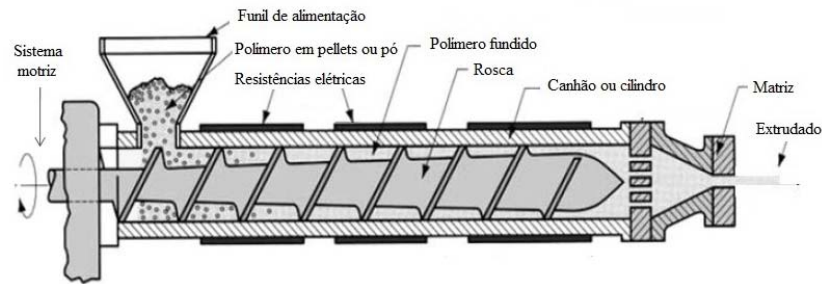


Figura 2-14– Principais componentes de uma extrusora de rosca simples. (PAMPA QUISPE, 2007).

A movimentação da rosca ocorre por meio do sistema motriz, que é acionado por um motor elétrico acoplado a um redutor. A velocidade da rosca é controlada pela velocidade do motor, podendo ser controlada por um tacômetro e um amperímetro. A rosca fica localizada no interior do canhão (cilindro), o qual apresenta um acabamento superficial com características necessárias ao friccionamento do polímero. O sistema de aquecimento mais comumente utilizado em extrusoras são resistências elétricas, que ficam localizadas ao redor do cilindro, as quais são divididas em diferentes zonas de aquecimento, sendo que eventualmente o aquecimento por óleo ou vapor também pode ser utilizado. Já o sistema de resfriamento do cilindro ocorre normalmente por ar e/ou líquido (serpentina) (BLASS, 1988).

A rosca é o principal componente de uma extrusora, pois esta tem a função de transportar o polímero até a matriz, promover a mistura e homogeneidade ao material, e ter um comprimento suficiente para fundir e reduzir a viscosidade do material (LIM et al., 2008; PAMPA QUISPE, 2007). A rosca possui três seções diferentes, chamadas de zonas de alimentação, compressão e dosagem, conforme identificadas na Figura 2.15.

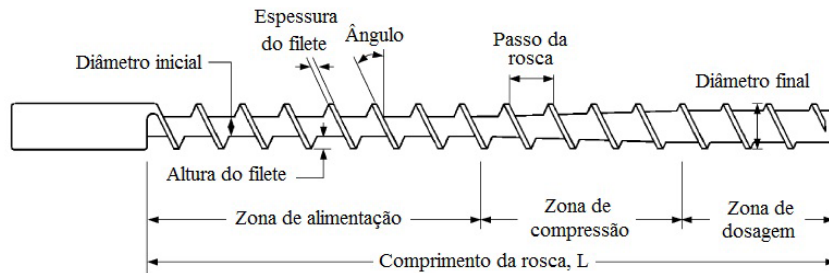


Figura 2-15– Ilustração de uma geometria típica de uma rosca de uma extrusora monorosca. (LIM et al., 2008).

O processo de extrusão se inicia através da alimentação da matéria-prima, a partir do funil de alimentação, que direciona o material para o interior do cilindro aquecido. A primeira zona, de alimentação, é a de entrada do material. Nesta seção a altura do filete é a maior dentre as três zonas e o diâmetro da rosca é constante ao longo do comprimento, fazendo com que o polímero permaneça praticamente no estado sólido, culminando com uma baixa taxa de cisalhamento. O movimento de rotação da rosca promove o transporte do polímero até a segunda zona, de compressão, que é caracterizada por ser uma zona de transição onde se inicia a fusão do material. Nesta região o diâmetro da rosca aumenta, diminuindo a altura dos filetes, e conseqüentemente promovendo uma maior taxa de cisalhamento em relação à zona de alimentação. Conforme o material é levado para frente, o mesmo é progressivamente aquecido pela troca de calor com o cilindro e pela fricção entre o polímero e as paredes do cilindro, fazendo com que o mesmo seja compactado, plastificado e transportado praticamente homogêneo para a seção de dosagem. A última seção, zona de dosagem, apresenta a menor altura de filete dentre as seções. Esta região é caracterizada por dar estabilidade ao polímero e tem a função de manter o fluxo de material constante, além de promover uma mistura eficiente do material. Na saída do canhão há uma grade ou filtro, que nada mais é do que uma placa perfurada, cuja função é atuar como elemento filtrante e dificultar o fluxo do material, gerando um gradiente de pressão contrário, forçando o retorno do material, o que acaba contribuindo para uma melhor mistura e homogeneização (BLASS, 1988).

Alguns dos parâmetros mais importantes para o processo de extrusão estão relacionados ao comprimento ( $L$ ) da rosca, o qual tem relação com a quantidade de calor gerado pelo atrito entre o polímero e as paredes do

cilindro, bem como pela transferência de calor do cilindro aquecido; e ao diâmetro (D) da rosca, que está relacionado à capacidade volumétrica do equipamento. Já a velocidade de rotação da rosca irá determinar o tempo de residência do material no interior do cilindro. A relação entre o comprimento e o diâmetro da rosca (L/D) influencia na capacidade de mistura e homogeneização da extrusora. Outro parâmetro comumente abordado refere-se à razão de compressão, que é razão entre a altura do filete nas zonas de alimentação e zonas de dosagem. O dimensional de uma rosca, incluindo as alturas dos filetes, e os comprimentos das várias zonas, é projetado de acordo com o tipo de polímero a ser processado e à aplicação que se destina (AGASSANT, 1991; BLASS, 1988).

As extrusoras com rosca simples podem ainda ser de dois estágios, possuindo uma zona de degasagem para eliminação de voláteis e umidade. As vantagens deste tipo de extrusora são o seu baixo custo de instalação e manutenção do equipamento, bem como uma simples operação.

As extrusoras de dupla-rosca apresentam uma maior capacidade de homogeneização e dispersão de aditivos e pigmentos, comparadas às de rosca simples. Isso faz com que suas características de desempenho, promovam uma maior eficiência no transporte de massa, ou seja, permite obter uma menor variação da vazão do material polimérico, além da possibilidade de menores temperaturas de processamento, o que diminui o consumo de energia elétrica. No entanto apresentam um custo elevado devido às duas roscas e à seção circular do cilindro (BAIRD, 1998).

As extrusoras de dupla rosca podem ser classificadas em função do sentido de rotação das roscas, podendo ser co-rotatória (rotação na mesma direção) ou contra-rotatória (rotação em direções opostas). Na Figura 2.16 estão apresentadas dois tipos de roscas utilizadas em extrusoras dupla-rosca.

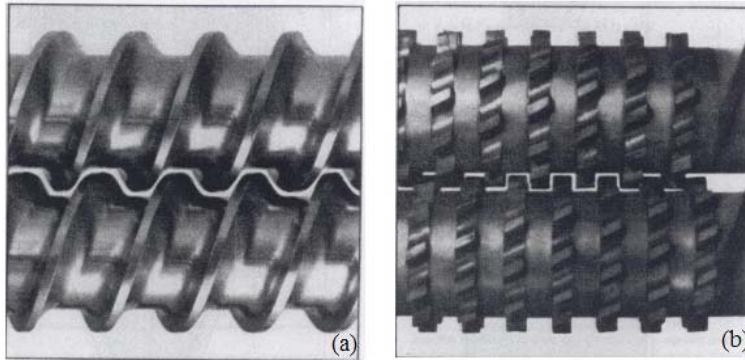


Figura 2-16 – (a) Dupla rosca convencional. (b) Dupla rosca para misturas. (BAIRD, 1998).

### 2.5.1 Extrusão de poli(ácido láctico)

Os parâmetros de processamento de um material polimérico dependem de várias características do polímero, tais como: massa molar e grau de cristalinidade. No entanto para o processamento de PLA por extrusão pode-se utilizar uma extrusora convencional, com uma razão L/D da rosca na faixa entre 24 – 30. Já a razão de compressão, que é a relação entre a altura do filete da zona de alimentação e a zona de dosagem, recomendada para o processamento de poli(ácido láctico) fica na faixa entre 2 – 3 (LIM et al., 2008). As temperaturas de processamento geralmente utilizadas para este polímero são entre 200 e 210 °C (LIM et al., 2008).

Uma das desvantagens do processamento do PLA no estado fundido está relacionada à degradação térmica do material, que é influenciada pela temperatura de processamento e pelo tempo de residência no interior da extrusora (TAUBNER; SHISHOO, 2001). Tal degradação pode ser atribuída à hidrólise, em função da presença de água; à cisão aleatória da cadeia; à degradação oxidativa; à transesterificação intramolecular e intermolecular, resultando na formação de monômeros e oligômeros de baixa massa molar. Com relação à hidrólise esta leva à clivagem das ligações ésteres, resultando em grupos ácidos e álcoois. Durante o processamento no estado fundido a degradação do PLA é causada mais comumente por reações de transesterificação intramolecular, resultando na formação de oligômeros cíclicos de ácido láctico e lactídeo. Simultaneamente há a recombinação de oligômeros cíclicos com



poliésteres lineares através de reações de inserção (CARRASCO et al., 2010).

Com relação ao processamento via extrusão de compósitos à base de PLA e cerâmicas fosforálicas, a maioria dos trabalhos tem utilizado extrusoras de dupla-rosca para dispersar e homogeneizar tais partículas cerâmicas na matriz polimérica.

WILBERFORCE et al., (2011) avaliaram a influência de diferentes taxas de resfriamento em corpos de prova moldados por uma injetora de pistão, constituídos de nanocompósitos à base de PLLA/ $\alpha$ -TCP ( $\alpha$ -Fosfato tricálcico) em diferentes concentrações, que foram obtidos utilizando uma extrusora de dupla-rosca co-rotatória (Haake II, Thermofisher), com rotação de 125 rpm, à temperatura de 200 °C, durante 15 minutos, com o intuito de desaglomerar e homogeneizar as partículas de  $\alpha$ -TCP na matriz do polímero. Na Figura 2.17 estão apresentadas micrografias de corpos de prova com diferentes concentrações de  $\alpha$ -TCP, mostrando as nanopartículas dispersas na matriz polimérica, desaglomeradas pelo processo de extrusão, e também alguns aglomerados.

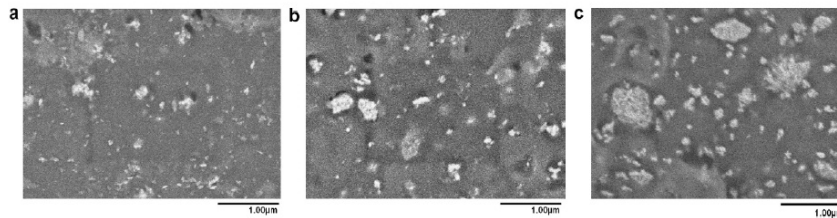


Figura 2-17– Imagens de MEV mostrando a dispersão de partículas aglomeradas e desaglomeradas no PLLA. (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % de  $\alpha$ -TCP.

(WILBERFORCE et al., 2011).

Na Figura 2.18 estão mostrados micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanocompósitos constituídos de PLLA e nHA (nanohidroxiapatita) em diferentes concentrações polímero/cerâmica. A mistura e homogeneização foram obtidas utilizando-se uma extrusora de dupla-rosca co-rotacional (DMS Microcompounder), com rotação de 110 rpm, à 200 °C, sendo 4 minutos o tempo de residência (DELABARDE et al., 2010).

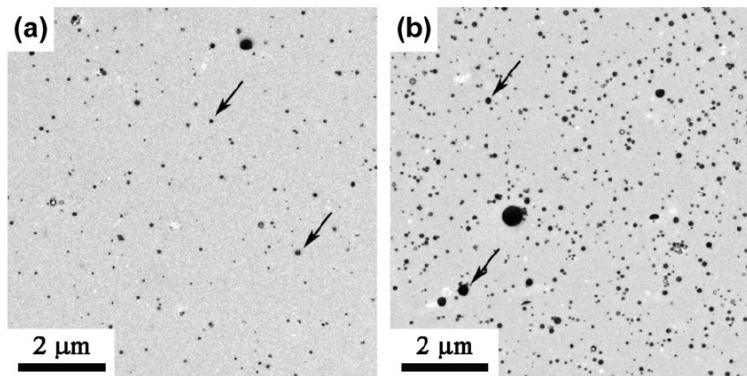


Figura 2-18 – Imagens de MET de nanocompósitos de PLLA/nHA após a extrusão. (a) PLLA/5wt% nHA; (b) PLLA/10wt% nHA. Flechas indicam exemplos de partículas de nHA. (DELABARDE et al., 2010).

Nota-se na Figura 2.18 uma dispersão uniforme partículas nanométricas de HA para as duas concentrações, que foi alcançada através da força de cisalhamento gerada durante a extrusão, a qual foi efetiva na quebra da desaglomeração da nHA (DELABARDE et al., 2010).

MATHIEU et al., (2006) estudaram três métodos de processamentos para obtenção de compósitos à base de PLLA/nHA e PLLA/m $\beta$ -TCP ( $\beta$ -TCP na escala micrométrica). Um dos métodos testados foi a técnica de por extrusão. O PLLA na forma de pellets foi misturado com 5 % em peso de partículas cerâmicas, que foram então processados em uma extrusora de dupla-rosca co-rotatória (DSM Microcompounder). O processamento foi testado nas temperaturas de 200°C e 205°C, em diferentes rotações (100, 150 e 200 rpm), e o tempo de residência variado entre 1 e 4 minutos. Foi observado que um aumento no tempo de residência promoveu uma dispersão mais homogênea das partículas na matriz do polímero, porém com a ocorrência de uma degradação polimérica, a qual refletiu em uma redução da  $T_g$  e da  $T_f$ , avaliadas por DSC (Calorimetria diferencial de varredura). Maiores velocidades de rotação aumentaram a força e pressão exercida no polímero fundido reduzindo a porosidade residual. Uma temperatura mais elevada permitiu uma maior dispersão das partículas na matriz devido à menor viscosidade do polímero. As condições que resultaram em uma dispersão mais homogênea das partículas na matriz polimérica foram à temperatura de 205 °C, com velocidade da rosca de 100

rpm e 4 minutos de mistura. Na Figura 2.19 estão mostradas imagens obtidas pelo processamento via extrusão.

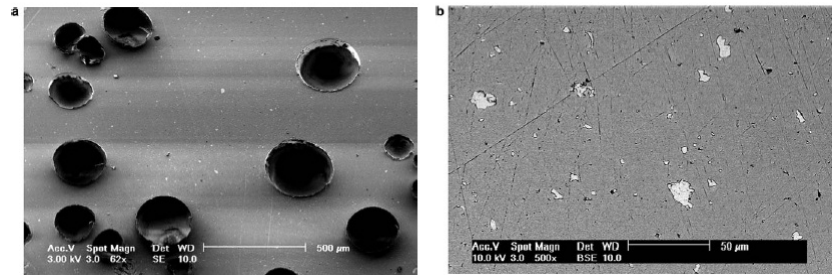


Figura 2-19– Imagens de MEV da superfície polida de corpos de prova extrudados. (a) Porosidade resultante de uma baixa pressão, e (b) dispersão homogênea das partículas em PLA/5 wt%  $\beta$ -TCP. A mesma qualidade de dispersão foi obtida com HA. (MATHIEU et al., 2006).

TAKAYAMA et al., (2009) avaliou a influência da hidroxiapatita micrométrica (5  $\mu\text{m}$ ) e nanométrica (100 nm), bem como uma mistura bimodal destas duas granulometrias, nas propriedades de compósitos a base de PLLA. Os compósitos foram preparados através de um misturador convencional, à temperatura de 190 °C, e velocidade do rotor de 50 rpm, durante 20 minutos. Foram avaliadas concentrações de 10 % do material cerâmico para as três composições, sendo 5 % de mHA e 5 % de nHA para a composição contendo a mistura bimodal. Após a mistura dos materiais, placas com dimensões pré-estabelecidas foram fabricadas por meio de moldagem por compressão a 190 °C. Na Figura 2.20 estão mostradas imagens obtidas por MEV de corpos de prova, fraturados criogenicamente, constituídos por PLLA/mHA, PLLA/nHA e PLLA/bimodal-HA.

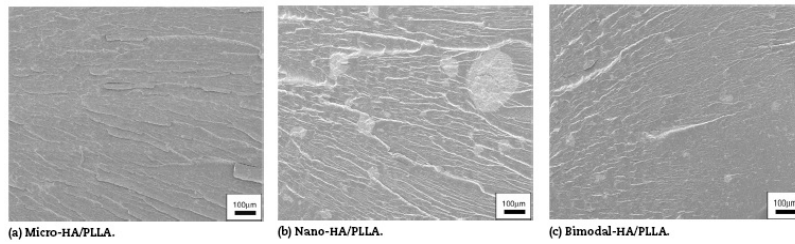


Figura 2-20 – Micrografias de MEV das superfícies de fratura dos compósitos PLLA/HA.  
(TAKAYAMA et al., 2009).

No caso do compósito PLLA/micro-HA, nota-se que os aglomerados de partículas cerâmicas não são visíveis em tal ampliação, sendo caracterizado por apresentar uma boa dispersão das partículas cerâmicas. No entanto, no compósito contendo nHA observa-se a presença de muitos aglomerados que variam entre tamanhos de 50 a 300  $\mu\text{m}$ , indicando que as nanopartículas aglomeram mais facilmente, comparadas à HA micrométrica. O compósito contendo a mistura bimodal entre os dois tamanhos de HA apresentou aglomerados de entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ , menores do que os observados no compósito PLLA/nHA. Com relação às propriedades mecânicas, ensaios em flexão 3 pontos foram realizados, sendo observado que a combinação PLLA/bimodal HA suportou a maior carga entre os três compósitos. A composição PLLA/nHA apresentou o menor pico de carregamento, indicando uma drástica redução na resistência a flexão. A resistência do compósito PLLA/mHA foi 10 % menor do que a observada para o PLLA/bimodal HA. Na Figura 2.21 estão mostradas as curvas de Força x Deslocamento em flexão 3 pontos, para os três compósitos, além da resistência e do módulo elástico obtidos dos ensaios.

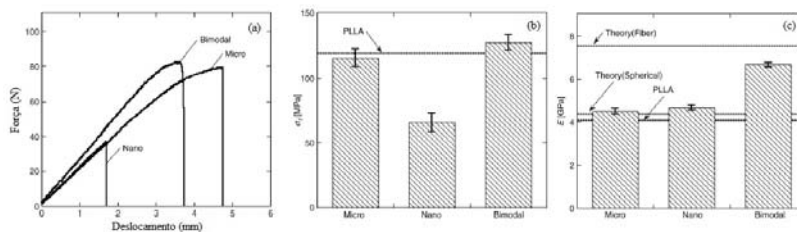


Figura 2-21 – (a) Curvas de Força x Deslocamento obtidas nos testes em flexão. (b) Resistência à flexão. (c) Módulo em flexão.  
(TAKAYAMA et al., 2009).

## 2.6 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA – DMA

A Análise dinâmico-mecânica é uma técnica de caracterização de materiais poliméricos, capaz de detectar os processos de relaxação molecular, associados às mudanças conformacionais, tanto a nível macroscópico quanto a nível molecular, e relacioná-las com as propriedades mecânicas.

A técnica consiste basicamente em aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, geralmente senoidal de baixa amplitude, a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se então a deformação sofrida pela amostra ou tensão resultante (CANEVAROLO, 2004).

Os resultados desta análise fornecem como resposta, informações a respeito do módulo elástico ou de armazenamento ( $E'$ ), que é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar na forma de energia potencial ou elástica; módulo de dissipação viscosa ou módulo de perda ( $E''$ ), que é diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo; além do amortecimento mecânico ou tangente de perda ( $\text{Tan}\delta$ ), que é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento ( $\text{Tan}\delta = E''/E'$ ) (CANEVAROLO, 2004; CASSU; FELISBERTI, 2005).

Uma das utilizações mais comuns desta técnica é a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, por ser um método com uma sensibilidade superior (cerca de três ordens de grandeza) em relação às análises de DSC e TMA, por exemplo. Abaixo da temperatura de transição vítrea praticamente não ocorre movimentação dos segmentos de cadeia nesta região, fazendo com que o módulo de armazenamento para polímeros amorfos apresente valores por volta de  $10^9$  Pa. Com o aumento de temperatura os segmentos de cadeia começam a se movimentar e o valor do módulo reduz abruptamente na temperatura de transição vítrea, pois o comportamento mecânico típico de material rígido passa a comportar-se como um material elastomérico. Tal fato é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal. Sendo assim é possível determinar a temperatura de transição vítrea do material por meio da redução abrupta do módulo de armazenamento e pelo máximo na curva de tangente de perda. A faixa de temperatura onde essa transição ocorre depende de alguns fatores, como a composição, flexibilidade das cadeias, massa molar do polímero, presença de plastificantes (CASSU; FELISBERTI, 2005).

A técnica de DMA permite também determinar transições secundárias, relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica; é possível visualizar também a temperatura de fusão ( $T_f$ ) de polímeros semicristalinos. Essas temperaturas podem ser determinadas através de picos máximos nas curvas de  $Tan\delta$  em função da temperatura (CANEVAROLO, 2004).

A solicitação cíclica pode ser aplicada ao corpo de prova de várias maneiras, podendo-se destacar: a flexão em três e dois pontos (*dual* e *single cantilever*, respectivamente), tração e compressão, torção e cisalhamento. Na Figura 2.22 estão apresentados os dispositivos *dual* e *single cantilever*, bem como os tipos de solicitação mecânica presentes no corpo de prova.

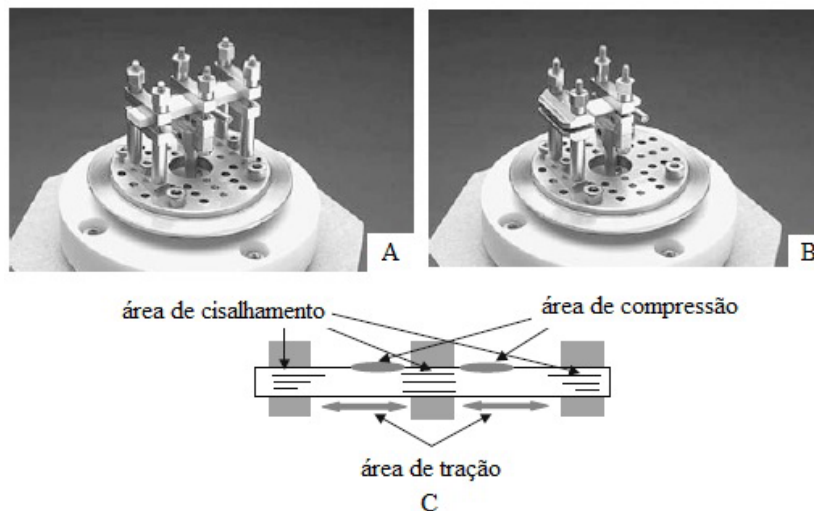


Figura 2-22 - Modo de solicitação mecânica em *dual cantilever* (a) e *single cantilever* (b). Deformações no corpo de prova (c) (MENARD, 2008).

WILBERFORCE et al., 2011, avaliaram, por meio da técnica de DMA a influência de diferentes taxas de resfriamento, em corpos de prova moldados por uma injetora de pistão, constituídos de nanocompósitos à base de PLLA/ $\alpha$ -TCP ( $\alpha$ -Fosfato tricálcico), em diferentes concentrações. As taxas de resfriamento foram determinadas pela temperatura do molde da injetora, sendo de 40 e 110 °C. Para as mostras cuja temperatura do molde foi 110 °C, as amostras permaneceram nesta condição por 10 minutos (“recozimento”), com o intuito de obter-se um material com alto grau de

crystalinidade, e compará-lo, através da análise por DMA, com um material de estrutura predominantemente amorfa, obtida pelo molde à temperatura de 40 °C (resfriamento brusco). Na Figura 2.23 estão apresentadas as curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e tangente de perda ( $Tan\delta$ ), para os diferentes materiais analisados. Na sigla, IM significa *Injection moulded*, e o número após “PLLA” corresponde à porcentagem do material cerâmico.

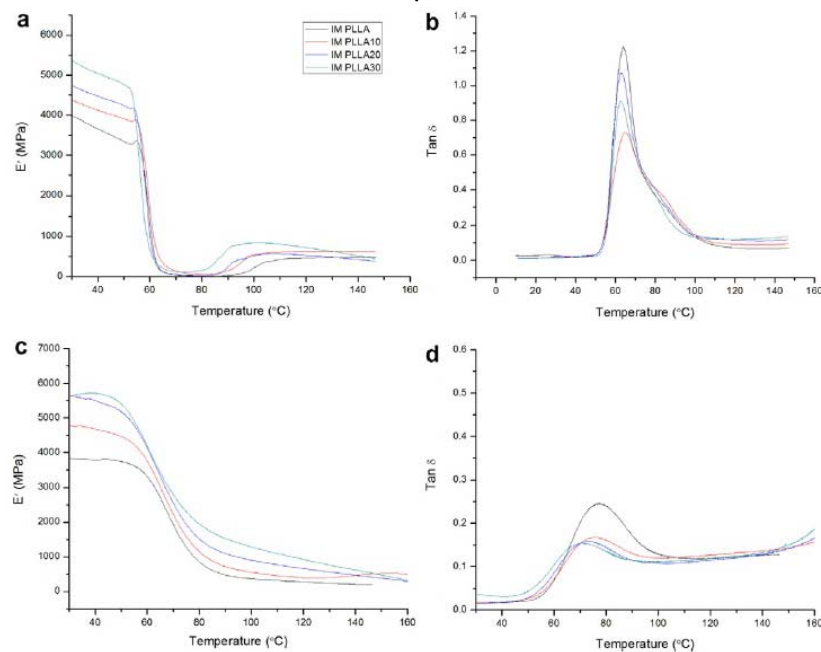


Figura 2-23 - (a) Curvas de  $E'$  das amostras resfriadas bruscamente. (b)  $Tan\delta$  das amostras resfriadas bruscamente. (c) Curvas de  $E'$  das amostras “recozidas”. (d)  $Tan\delta$  das amostras “recozidas” (WILBERFORCE et al., 2011).

Segundo WILBERFORCE et al., 2011, os valores de  $E'$  para os nanocompósitos foram maiores do que o PLLA puro, devido ao efeito enrijecedor das nanopartículas. Os valores de  $E'$  das amostras recozidas foram superiores aos observados nas amostras resfriadas bruscamente, enquanto os valores de  $Tan\delta$  das amostras recozidas foram inferiores aos observados nas amostras resfriadas bruscamente. Tais fatos foram justificados pelo alto grau de cristalinidade das amostras recozidas.

Na Figura 2.24a observa-se um leve incremento de  $E'$  aproximadamente a partir de 80 °C, porém não observado nas curvas de  $E'$  das amostras recozidas. Tal incremento foi atribuído à cristalização, ocorrida durante o aquecimento ao longo da análise. Nas amostras recozidas as regiões cristalinas já presentes, restringiram a cristalização das regiões amorfas, não sendo visualizado na curva de  $E'$  na referida temperatura.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Nesta pesquisa buscou-se obter um material nanocompósito polímero/cerâmica a base de poli(L-ácido láctico) e hidroxiapatita na escala nanométrica (nHA). A técnica de homogeneização escolhida foi por meio do processo de extrusão. A seguir serão detalhados os materiais, os processos, e os equipamentos utilizados no processamento e caracterização dos materiais.

#### 3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados como matéria-prima o polímero Poli(L-ácido láctico) – PLLA e a cerâmica hidroxiapatita na escala nanométrica (nHA).

##### 3.1.1 Poli (L-Ácido Láctico) – PLLA

O Poli(L-ácido láctico) – PLLA foi sintetizado pelo Laboratório de Biomateriais, localizado na Faculdade de Ciências Médicas e da Saúde da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, unidade Sorocaba-SP (MOTTA; DUEK, 2006). O material foi fornecido na forma de pellets, na faixa entre 1 mm e 4 mm. Para a caracterização deste material utilizaram-se as técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), com o intuito de determinar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ), bem como o grau de cristalinidade ( $X_c$ ); Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para identificar os valores da massa molar numérica média ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e o índice de polidispersão ( $M_w/M_n$ ); já a densidade do material foi obtida por meio de picnometria a hélio.

##### 3.1.2 Hidroxiapatita – HA

A hidroxiapatita na escala nanométrica foi sintetizada pelo Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O material cerâmico foi sintetizado por meio de precipitação química de soluções (RABELO,

2009). A produção da hidroxiapatita foi realizada do fluxograma mostrado na Figura 3-1.

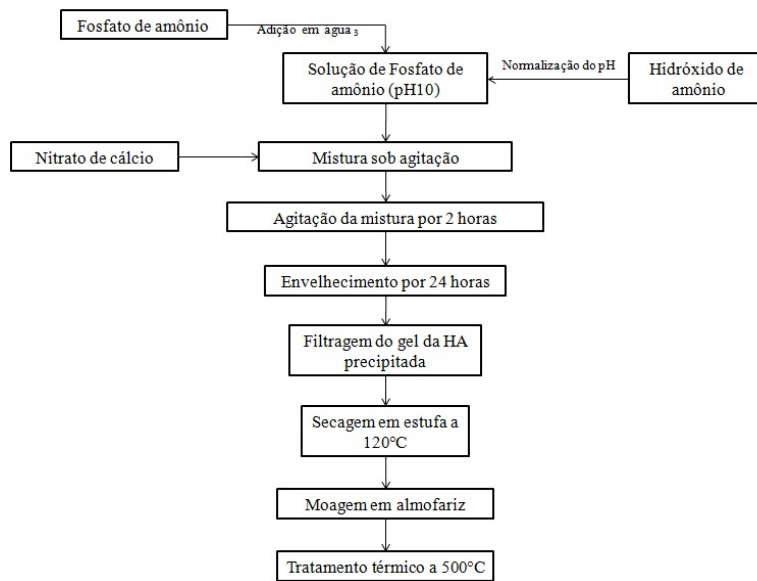


Figura 3-1 - Fluxograma utilizado na síntese de nHA.

A caracterização do material cerâmico foi realizada por meio de Difração de Raios-X (DRX), para identificar as fases cristalinas do material; Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas da hidroxiapatita; Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para identificação dos grupos funcionais presentes; Picnometria a Hélio para determinar a densidade da cerâmica.

### 3.2 MÉTODOS

A idéia inicial deste trabalho foi obter um material nanocompósito, a base do polímero PLLA e a cerâmica hidroxiapatita na escala nanométrica (nHA). O processo de mistura e homogeneização entre estes materiais seria realizado via extrusão e posterior pelletização, obtendo-se assim um material nanocompósito na forma de pellets. Estes pellets seriam então injetados em um equipamento de moldagem por injeção, com o intuito de

se obter corpos de prova com dimensões aptas às caracterizações do material, fechando assim um ciclo completo, desde a caracterização das matérias-primas, passando pela mistura e homogeneização dos materiais, até a obtenção de produtos moldados por injeção. No entanto, em função da não disponibilidade, ao longo deste trabalho, de um equipamento de moldagem por injeção e moldes adequados ao processamento de polímeros em pequenas quantidades, optou-se por somente estudar o processamento, via extrusão, e caracterizar o material nanocompósito, em diferentes concentrações polímero/cerâmica.

Com base no mencionado acima, a proposta deste trabalho foi avaliar a influência da nHA nas propriedades térmicas e mecânicas, bem como características microestruturais do PLLA. Para tanto, foram confeccionados corpos de prova constituídos de PLLA puro (HA0), frações em massa de PLLA com 5 % de hidroxiapatita (HA5) e PLLA com 10 % de hidroxiapatita (HA10).

A escolha destas porcentagens, no máximo em 10 % de cerâmica, ocorreu em função da teoria de nanocompósitos, a qual indica que este tipo de material deve apresentar um de seus componentes, com ao menos uma de suas três dimensões na escala nanométrica, sendo que algumas referências destacam como concentração máxima a de 5 % (TIDJANI; WILKIE, 2001; LIBERMAN, 2011), e outras classificam como concentração máxima a de 10 % (ARMENTANO et al., 2010; KUMAR et al., 2009). No entanto foram encontrados trabalhos que tratam de nanocompósitos, com concentrações superiores a 10 % do componente em escala nanométrica (WANG et al., 2011; WEI et al., 2010; WILBERFORCE et al., 2011).

O trabalho foi realizado, primeiramente pelas caracterizações das matérias-primas, as quais foram posteriormente misturadas e homogeneizadas via extrusão, obtendo-se os nanocompósitos nas concentrações mencionadas. Entretanto, o processamento do PLLA puro (HA0), que foi utilizado como grupo de controle, passou somente pelo processo de extrusão. Na Figura 3.1 está apresentado um fluxograma com a seqüência de etapas realizadas ao longo do projeto, bem como as caracterizações envolvidas.

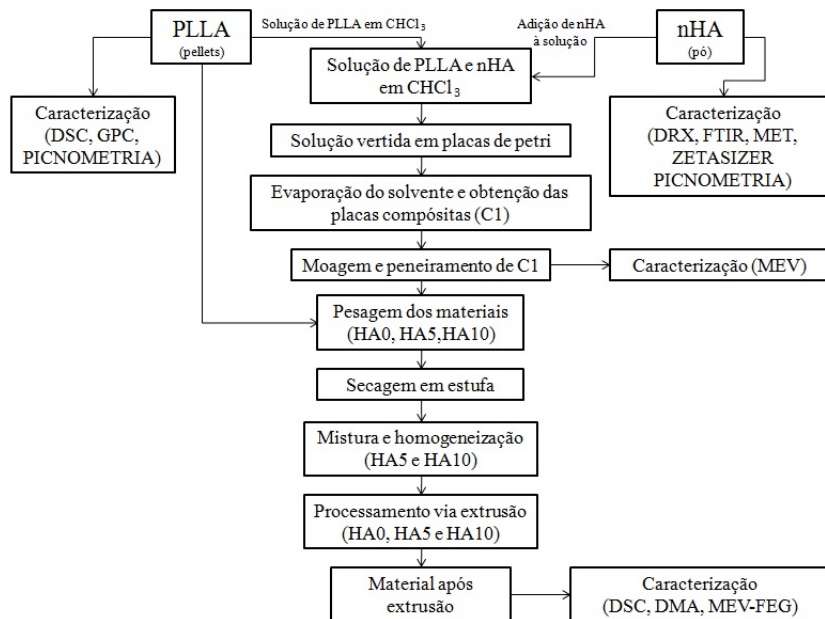


Figura 3-2– Fluxograma dos processos e caracterizações envolvidos.

Conforme apresentado no fluxograma, as principais etapas de processamento foram relacionadas à solubilização do polímero e à fabricação do Compósito 1 (C1), moagem e peneiramento, e posteriormente extrusão do PLLA e dos nanocompósitos HA5 e HA10 (Compósitos 2).

### 3.2.1 Preparação dos Materiais

Conforme apresentado na Figura 3.1, na fabricação dos corpos de prova confeccionados em PLLA (HA0), não foi utilizado nenhum tipo de processamento além da extrusão dos pellets deste material. Já a fabricação dos nanocompósitos foi dividida em três etapas: produção do compósito 1 (C1) em grânulos; pesagem e mistura dos pellets de PLLA e dos grânulos de C1; e por fim fabricação das amostras por extrusão da mistura entre os pellets poliméricos e os grânulos compósitos, nas concentrações mássicas de 5 e 10 % de nHA.

### 3.2.1.1 Produção do Compósito 1 (C1)

Com o intuito de fabricar os nanocompósitos com as partículas do material cerâmico distribuídas e dispersas nos nanocompósitos finais, foi produzido um concentrado, constituído de nHA em uma resina veículo de PLLA. Este material, nomeado de Compósito 1, foi utilizado para adicionar o material cerâmico nos nanocompósitos HA5 e HA10.

Para fabricação de C1, o PLLA na forma de pellets (Figura 3.2) foi adicionado em um *becker* contendo clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) sob agitação em um agitador magnético, marca Nova Ética, modelo 114, obtendo-se assim o polímero em solução. O clorofórmio P.A utilizado foi da marca *Synth*. Na Tabela 3.1 estão apresentados os parâmetros utilizados para solubilização do polímero no clorofórmio.

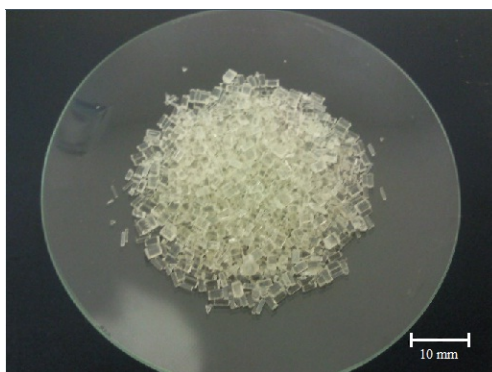


Figura 3-3 – Pellets de PLLA.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados na obtenção da solução polimérica.

<b>Volume de <math>\text{CHCl}_3</math></b>	150 mL
<b>Massa de PLLA</b>	7,5 g
<b>Tempo</b>	45 min
<b>Temperatura</b>	$23 \pm 2$ °C
<b>Capacidade de rotação utilizada</b>	50 - 80%

Após a solubilização completa do polímero, a nHA na forma de pó (Figura 3.3), foi adicionada à solução, sob agitação contínua. A quantidade de material cerâmico adicionada à solução foi 5,625 g.



Figura 3-4– Hidroxiapatita em pó antes de ser adicionada à solução de PLLA.

Esta quantidade de nHA foi adicionada lentamente, com auxílio de um pincel, por um período de tempo controlado. A adição lenta foi realizada com o intuito de minimizar a aglomeração entre as partículas cerâmicas na solução polimérica.

A solução, já com o material cerâmico adicionado, ficou em agitação por 15 minutos. Após esse período a solução foi vertida em três placas de petri com dimensões aproximadas de 95 mm de diâmetro por 10 mm de altura. Em seguida, as placas contendo a solução, foram deixadas em repouso em uma capela por 24 horas, à temperatura ambiente, permitindo assim a evaporação do solvente. Após a volatilização do solvente formou-se uma placa de material compósito constituída de PLLA e nHA dispersa na matriz do polímero, cuja relação entre os materiais foi de 57 % (7,5 g) de polímero e 43 % (5,625 g) de cerâmica. Na seqüência as placas de material compósito obtidas foram extraídas das placas de petri. Na Figura 3.5 estão apresentadas imagens de uma das placas de petri utilizadas, bem como algumas placas de material compósito 1 produzidas.

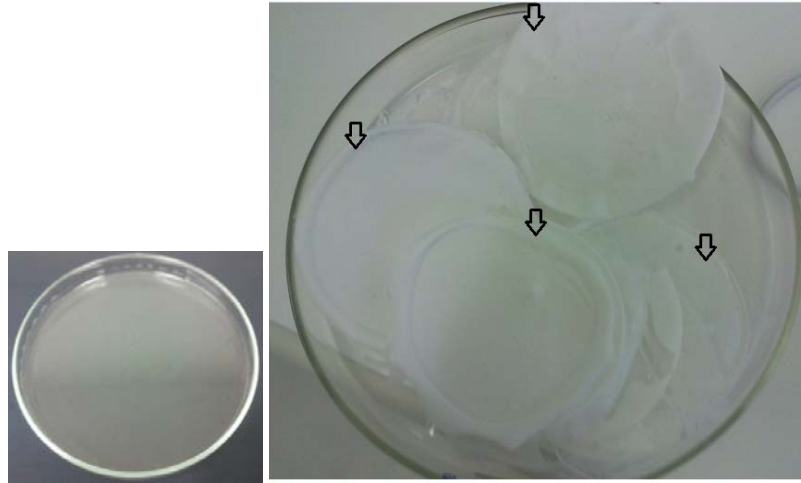


Figura 3-5 – Respectivamente, placa de petri e placas de material compósito 1 identificadas por setas.

A relação mássica de 57 % e 43 % entre o polímero e a cerâmica foi escolhida com base na necessidade em obter-se um material frágil o suficiente que permitisse a sua moagem, e uma fácil extração das placas de petri, haja vista que maiores concentrações de material cerâmico promoviam uma maior adesão entre o material e as placas de petri, dificultando sua desmoldagem. Após a fabricação das placas C1, todas estas passaram por um processo de secagem em estufa (marca Nova Ética, modelo 404/D) a 45 °C, por 48 horas, com o intuito de minimizar o resíduo de clorofórmio.

Objetivando obter o material C1 na forma de grânulos, as placas foram submetidas a um processo de moagem e peneiramento. A moagem foi realizada em um triturador doméstico, da marca Arno, modelo Optimix. Já as peneiras, de aço inox, utilizados foram da marca A Bronzinox. Na Tabela 3.2 estão apresentados os parâmetros de moagem e peneiramento utilizados.

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados no processo de moagem peneiramento.

<b>RPM do triturador</b>	5200
<b>Tempo de moagem (intercalada)</b>	4 min
<b>Tempo de peneiramento (intercalado)</b>	4 min
<b>Faixas granulométricas para peneiramento</b>	> 1000 $\mu\text{m}$ , 1000-850 $\mu\text{m}$ , 850-500 $\mu\text{m}$ , 500-300 $\mu\text{m}$ , 300-106 $\mu\text{m}$ , 106-45 $\mu\text{m}$ , < 45 $\mu\text{m}$
<b>Tempo total</b>	8 horas

Os procedimentos de moagem e peneiramento de C1 foram realizados de maneira intercalada, sendo que o tempo total necessário para estes processos foi de 8 horas. Após esta etapa o material compósito C1 foi obtido na forma de grânulos, o qual apresentou diferentes faixas granulométricas, que foram separadas e armazenadas em diferentes recipientes. Na Figura 3.6 está apresentado um histograma mostrando as porcentagens granulométricas obtidas após a moagem.



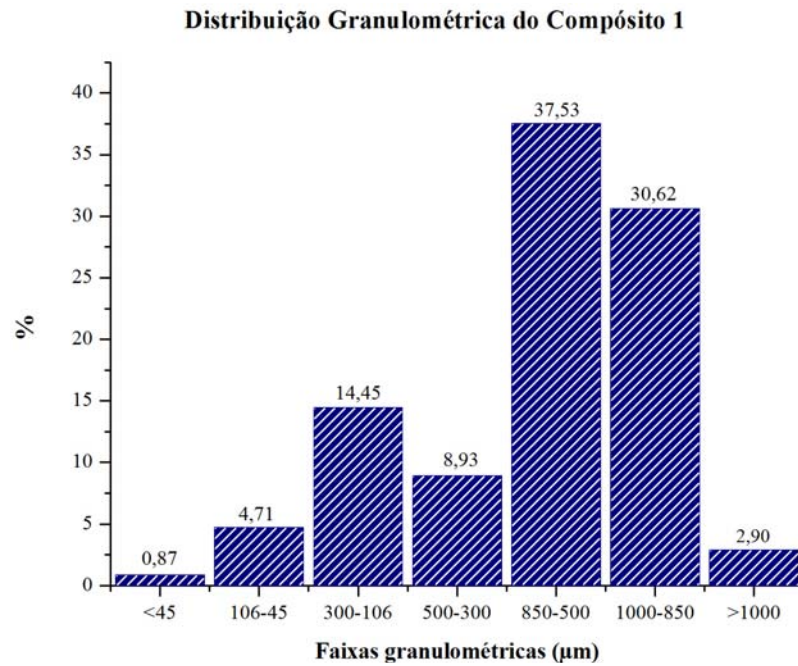


Figura 3-6 – Distribuição granulométrica do compósito C1.

### 3.2.1.2 Pesagem e mistura dos materiais

Após a obtenção das diferentes faixas granulométricas, os materiais foram pesados em uma balança analítica da marca Gehaka, modelo AG200, com precisão de 0,0001 g. As massas pesadas para cada composição de material estão apresentadas no Tabela 3.3, sendo que as massas mostradas são para 50 g de material para cada condição (HA0, HA5 e HA10).

Tabela 3.3 – Pesagem dos materiais para preparação das condições experimentais.

Composição (% HA)	Compósito 1 (g)		Compósito 2 (g)	
	HA (g)	PLLA (g)	Compósito 1 (g)	PLLA (g)
HA0 (0 %)	0,00	0,00	0,00	50
HA5 (5 %)	2,5	3,33	5,83	44,17
HA10 (10 %)	5	6,67	11,67	38,33

A pesagem para obtenção da massa de C1, a ser utilizada na fabricação dos Compósitos 2, foi realizada de acordo com as frações mássicas disponíveis em cada faixa granulométrica, obtidas após a moagem de C1.

Posteriormente à pesagem, os materiais foram colocados em uma estufa de secagem, da marca Nova Ética, modelo 404/D, localizada no Laboratório CERMAT, no Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. Os parâmetros de secagem utilizados foram de 50 °C por 12 horas, com o intuito de remover a umidade dos materiais.

Posteriormente, para obtenção dos nanocompósitos HA5 e HA10, o PLLA e os pós de compósito 1, nas respectivas proporções, foram submetidos a um processo de mistura em um Misturador em “Y”, localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. Na Figura 3.7 está mostrada uma imagem do misturador utilizado, e na Tabela 3.4 os parâmetros do processo de mistura.



Figura 3-7– Misturador em “Y” utilizado no processo de mistura.

Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados no processo de mistura.

<b>Massa de material</b>	50 g
<b>Velocidade de rotação</b>	30 rpm
<b>Tempo</b>	2 horas

### 3.2.1.3 Fabricação dos Compósitos 2 por extrusão

Para a fabricação das amostras que compõem o grupo de estudo foi utilizada um equipamento de extrusão, da marca AX Plásticos, modelo LAB-14, localizada no laboratório CIMJECT, no Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. Este equipamento é uma extrusora de rosca simples, cuja relação entre o comprimento e o diâmetro (L/D) da rosca igual a 20. O resfriamento das amostras após a extrusão foi realizado por meio de um fluxo contínuo de ar, evitando assim o contato do material com água. Na Figura 3.8 está mostrada uma ilustração do aparato utilizado na fabricação das amostras.

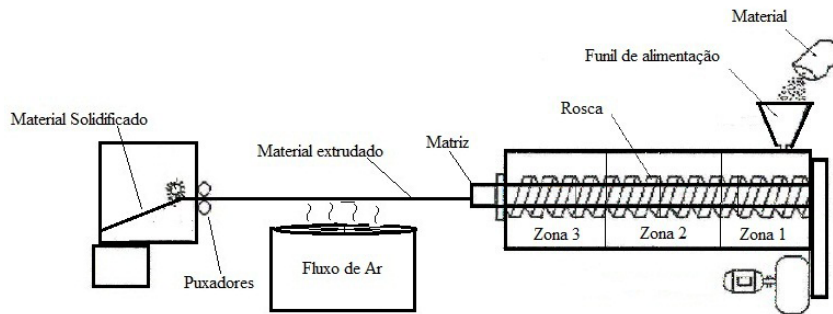


Figura 3-8 – Ilustração do aparato utilizado na extrusão das amostras.

As condições de processamento utilizadas foram escolhidas com base nas caracterizações térmicas do PLLA, estando as temperaturas de processamento acima da  $T_f$  do material. Na Tabela 3.5 estão apresentadas as condições de processamento utilizadas para as 3 composições.

<b>Zona 1</b>	175 °C
<b>Zona 2</b>	185 °C
<b>Zona 3</b>	190 °C
<b>Velocidade da rosca</b>	40 rpm

O material, após a etapa de extrusão, foi obtido na forma de fio, cujo diâmetro aproximado variou entre 2,00 e 2,45 mm. Estes fios foram então seccionados em diferentes comprimentos, de acordo com a técnica de caracterização a ser utilizada.

### 3.2.2 Caracterizações

#### 3.2.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

As análises de DSC foram realizadas, com o intuito de identificar as transições térmicas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ , bem como o grau de cristalinidade dos materiais. Os pellets de PLLA conforme fornecido e amostras das composições HA0, HA5 e HA10, foram caracterizados por esta técnica. O equipamento utilizado nestas análises foi da marca TA, modelo MDSC2920, localizado no Laboratório de Biomateriais da PUC-Sorocaba.

Nesta análise foram utilizados aproximadamente 10 mg de material, que foi aquecido a partir de 25 °C, a uma taxa de 10 °C/min, até 200 °C, sendo mantidas nesta temperatura por 5 minutos, e em seguida resfriadas até 0 °C em uma taxa de 30 °C/min. Após uma isoterma de 5 minutos, a amostra foi novamente aquecida até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min. Estas etapas foram realizadas para caracterização do PLLA conforme fornecido. Já nas amostras das composições HA0, HA5 e HA10 foi realizado somente o primeiro aquecimento. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do material foi calculado a partir da equação (1), sendo o  $\Delta H_f$  o calor de fusão da amostra, e o  $\Delta H_f^\circ$  o calor de fusão do PLLA 100 % cristalino ( $\Delta H_f^\circ_{\text{PLLA}} = 93,7 \text{ J/g}$ ) (CANEVAROLO, 2004; LASPRILLA et al., 2011; MOTTA; DUEK, 2006). Nesta análise utilizou-se uma (01) corrida por amostra.

$$X_c = \frac{[\Delta H_f - \Delta H_e]}{[\Delta H_f^\circ]} \times 100 \quad (1)$$

### 3.2.2.2 Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

A técnica de GPC permite obter as massas molares média ( $M_n$ ) e ponderal média ( $M_w$ ), e o índice de polidispersão (IP) do material (CANEVAROLO, 2004). Esta técnica foi utilizada para caracterizar o PLLA antes e após o processamento por extrusão (HA0). O cromatógrafo utilizado foi o da marca CLWA-1, à temperatura de 25 °C, utilizando como fase móvel o tetraidrofurano em uma concentração de 10 mg/mL, as colunas utilizadas foram as de poliestireno de  $10^2$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  nm, e detector de índice de refração Waters 410.

### 3.2.2.3 Picnometria a Hélio

O PLLA puro, a hidroxiapatita, e o compósito 1, todos na forma de pó, foram caracterizados por picnometria à hélio. O picnômetro utilizado foi da marca Quanta Chromer, modelo Multi Pycnometer, localizado no LABMAT/UFSC. Os dados de pressão do gás hélio, obtidos da análise de cada material, foram transferidos para uma planilha em *Excel*, a qual calcula a densidade picnométrica do material.

### 3.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A técnica de caracterização por espectroscopia no infravermelho permite identificar a presença de grupos funcionais característicos do material. Esta técnica foi utilizada para caracterizar o material cerâmico, que na forma de pó, foi homogeneizado a um pó de KBr, sendo essa mistura em seguida compactada, obtendo-se assim pastilhas de KBr contendo o material cerâmico a ser analisado. Esta análise foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho da marca ABB, modelo FTLA 2000, localizado no Laboratório Central de Análises da UFSC. A varredura foi realizada no modo transmissão, entre o intervalo  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , sendo a resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , e 12 o número de varreduras por medida.

#### 3.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A técnica de caracterização por TEM foi utilizada com o intuito de avaliar a morfologia e o tamanho das partículas de hidroxiapatita sintetizadas. O equipamento utilizado foi da marca Jeol, modelo JEM-1011, a 100 kV. Este equipamento localiza-se no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC. Para a preparação da amostra aproximadamente 0,02 g do material em pó foi adicionado a um *ependorf* contendo 2 mL de álcool isopropílico (marca *Synth*). Esta solução foi deixada em ultrassom por 15 minutos. Em seguida 22  $\mu\text{L}$  desta solução foram retirados do *ependorf*, com auxílio de uma micropipeta (Marca Digipet), e goteados em um *grid* de cobre. Este foi então deixado em repouso por 12 horas para a evaporação do álcool. Com base na análise das imagens de MET, através do software ImageJ, foi realizado uma medição do tamanho de partícula do material cerâmico sintetizado. Um total de 100 partículas foram medidas, em 10 imagens diferentes, sendo mensurados o comprimento (maior dimensão) e a largura (menor dimensão) de cada partícula.

#### 3.2.2.6 Distribuição do Tamanho de Partícula por Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS

Esta é uma técnica de análise granulométrica, que pode ser utilizada para monitorar a aglomeração das partículas. Neste caso o que é mensurado é o tamanho do aglomerado formado, e não o da partícula individual. As análises foram realizadas utilizando o equipamento modelo Zetasizer Nano-series ZEN3600, da marca Malvern, localizado no Laboratório A2D do Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. A preparação das

amostras for realizada utilizando-se 10 mg do pó de HA, que foi depositado em uma proveta contendo 10 mL de água destilada. As amostras passaram por um tratamento em ultra-som por 5 minutos com o intuito de desaglomerar as partículas. Após o ultra-som as amostras foram deixadas em repouso por 2 horas para que os aglomerados mais pesados decantassem. Após este período a amostra para análise foi coletada do sobrenadante, com auxílio de uma pipeta. As análises foram realizadas em triplicata (RIOS, 2011).

### 3.2.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com o intuito de identificar as fases cristalinas do material cerâmico. O equipamento utilizado foi da marca Philips, modelo X'Pert, com fonte de cobre Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Este equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), no Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. Na Tabela 3.6 estão mostrados os parâmetros de análise.

Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados na análise de DRX.

<b>Parâmetros</b>	<b>nHA</b>	
<b>Ângulo inicial <math>2\Theta</math></b>	3°	
<b>Ângulo final <math>2\Theta</math></b>	80°	35 °
<b>Amplitude de passo</b>	0,02°	0,02°
<b>Tempo de contagem por passo</b>	1 s	1s

### 3.2.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – MEV-FEG

Está técnica foi utilizada para caracterizar os grânulos do compósito 1 (C1), e as superfícies de fratura dos corpos de prova fabricados em HA0, HA5 e HA10. As superfícies de fratura foram obtidas de maneira criogênica. Todas as amostras analisadas por esta técnica foram recobertas por uma camada de ouro. Para obtenção de imagens de até 2000x foi utilizado um equipamento da marca PHILIPS, modelo XL30 (MEV), que fica localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), no Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. Para obtenção de imagens com ampliação maior do que 5000x foi utilizado um equipamento

da marca Jeol, modelo JSM-6701F (MEV-FEG), que fica localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC.

### 3.2.2.9 Ensaios Mecânicos

O comportamento mecânico dos materiais extrudados foi avaliado por meio de ensaios *quasi*-estáticos e ensaios dinâmicos. Os parâmetros utilizados em cada ensaio estão apresentados na Tabela 3.7 e na Tabela 3.8, respectivamente. Estes ensaios foram realizados em um equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA) da marca TA Instruments, modelo Q800, localizado no laboratório CIMJECT, no Departamento de Engenharia Mecânica/UFSC. A garra utilizada foi a de flexão em dois pontos (*single cantilever*). As dimensões dos corpos de prova foram mensuradas utilizando um paquímetro da marca Mytutoyo. Os corpos de prova para esta análise apresentaram uma geometria cilíndrica, com comprimento de aproximadamente 35 mm. Para a medida do diâmetro foram realizadas nove medições em três alturas diferentes: diâmetro da região inferior, central e superior. Entre os valores obtidos, o maior e o menor valor foram excluídos, sendo considerada a média entre os sete valores restantes.

Os ensaios *quasi*-estáticos foram realizados em 5 corpos de prova de cada composição, sendo que as respostas avaliadas foram o módulo elástico e a tensão na deformação à 5 %, a qual foi baseada na norma ASTM 790 (2003). Já os ensaios dinâmicos foram realizados em 3 corpos de prova de cada composição.

Tabela 3.7 – Parâmetros utilizados no ensaio *quasi*-estático.

<b>Temperatura</b>	25 °C
<b>Taxa de carregamento</b>	2 N/min
<b>Carga Máxima</b>	18 N



Tabela 3.8 – Parâmetros utilizados no ensaio dinâmico.

<b>Temperatura inicial</b>	45 °C
<b>Temperatura final</b>	170 °C
<b>Taxa de aquecimento</b>	3 °C/min
<b>Frequência</b>	1 Hz
<b>Deformação</b>	0,3 %

As análises estatísticas dos ensaios mecânicos foram realizadas utilizando a Análise de Variância (ANOVA) com um fator. O nível de significância utilizado foi de 0,05, sendo 5 o número de replicações para os ensaios *quasi*-estáticos e 3 para os ensaios dinâmicos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

#### 4.1.1 Poli(L-Ácido Lático) – PLLA

O material polimérico PLLA foi caracterizado por meio das técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Picnometria a Hélio. A técnica de DSC permitiu identificar as transições térmicas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$ , bem como o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do material. Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas obtidas no primeiro e no segundo aquecimentos.

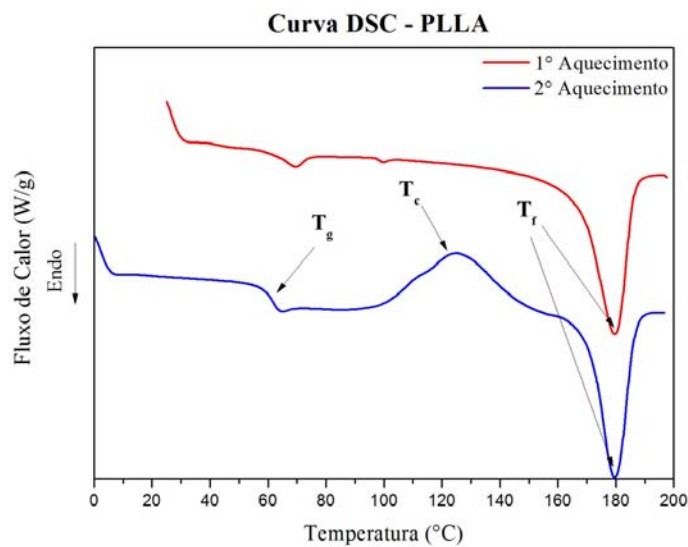


Figura 4-1 - Curvas de fluxo de calor para o 1° e 2° aquecimentos do PLLA

Conforme apresentado no termograma, nota-se no 1° aquecimento a presença de um pico de fusão ( $T_f$ ), caracterizado por ser uma transição de primeira ordem, com uma variação endotérmica da entalpia. No 2° aquecimento observa-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), caracterizada por ser uma variação da capacidade calorífica do material,

identificada na curva fluxo de calor por temperatura como uma variação da linha base. Ainda na curva obtida após o 2º aquecimento é possível notar o pico de cristalização, identificado como  $T_c$ , e por fim novamente o pico de fusão ( $T_f$ ). Na Tabela 4.2 estão apresentadas as transições térmicas, bem como grau de cristalinidade do PLLA utilizado neste trabalho.

Tabela 4.1 – Propriedades térmicas e grau de cristalinidade do PLLA utilizado.

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PLLA</b>	63,09	122,05	180,54	27,39	27,96	0,61

Nota-se que há uma semelhança entre os calores de fusão e cristalização para o material analisado, indicando que o polímero apresenta-se com um baixo grau de cristalinidade. Isso ocorreu em função da taxa de resfriamento utilizada na análise de DSC, após o primeiro aquecimento.

A partir da técnica da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foram obtidos os resultados das massas molares numérica média ( $M_n$ ) e mássica média ( $M_w$ ), além do índice de polidispersividade (IP). Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.2 – Valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e IP, obtidos por meio de GPC.

	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	IP
<b>PLLA</b>	267602	248943	1,07

A medida de densidade, obtida por meio de Picnometria a Hélio, forneceu como resultado o valor de 1,30 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.2 Hidroxiapatita – HA

O material cerâmico hidroxiapatita (HA) foi caracterizado por meio das técnicas de Difração de Raios - X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Picnometria a Hélio.

A técnica de DRX permitiu identificar as fases cristalinas do material cerâmico. Os dados das análises, obtidos após o ensaio, foram analisados através do software X'Pert HighScore, da Philips, o qual é capaz

de identificar as possíveis fases correspondentes presentes no material analisado. Para o caso da hidroxiapatita, o software indicou que o material apresenta reflexões típicas da hidroxiapatita considerada padrão (009-0432), indicada pelo *National Institute of Standards & Technology*. Na Figura 4.2 está apresentado o difratograma contendo os picos obtidos da análise da HA utilizada neste trabalho, bem como os picos da HA padrão, usada como referência.

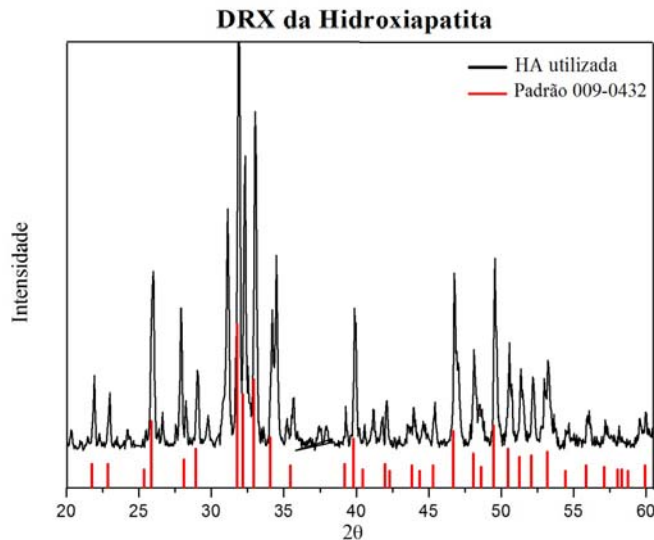


Figura 4-2 – Difratograma da hidroxiapatita utilizada, em relação à padrão.

Nota-se no difratograma que a maioria dos picos observados para a hidroxiapatita sintetizada está posicionada em ângulos coincidentes aos indicados pela HA padrão. Porém é possível observar também que alguns picos menores, não estão alinhados com nenhum pico considerado padrão. Estes pequenos picos são na verdade ruído da análise, cuja causa provável foram os parâmetros utilizados no ensaio, tais como amplitude de passo e tempo de contagem por passo. Picos relativos a outras fases cristalinas não foram indicados pela análise através do software.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada com o intuito de avaliar a morfologia e o tamanho das partículas de

hidroxiapatita. Na Figura 4.3 estão apresentadas imagens, com diferentes ampliações, do material cerâmico utilizado.

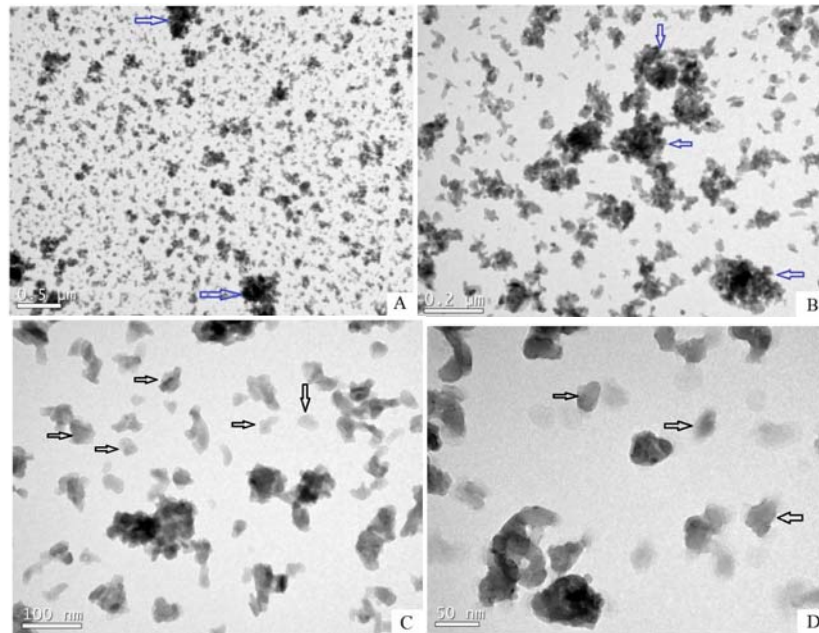


Figura 4-3 – Imagens obtidas por MET, da hidroxiapatita utilizada.

As observações das micrografias mostram uma morfologia das partículas com estruturas, esférica e de agulha. Notam-se também partículas com diferentes tonalidades, identificadas como regiões mais claras, as quais são partículas soltas de HA, com um tamanho inferior a 100 nm, identificadas nas imagens C e D pelas flechas em cor preta. É possível notar também regiões com uma coloração mais escura, identificadas como sendo aglomerados de partículas de HA, e que chegaram a apresentar um comprimento em torno de 300 nm, conforme indicado pelas flechas azuis, nas imagens A e B. A medida do comprimento e da largura das nanopartículas ficou na faixa entre 30 – 65 nm e 25 – 40 nm, respectivamente. Na Figura 4.4 mostra-se um histograma com a distribuição dos comprimentos medidos das partículas nanométricas. Nota-se que o comprimento das partículas ficou abaixo de 100 nm.

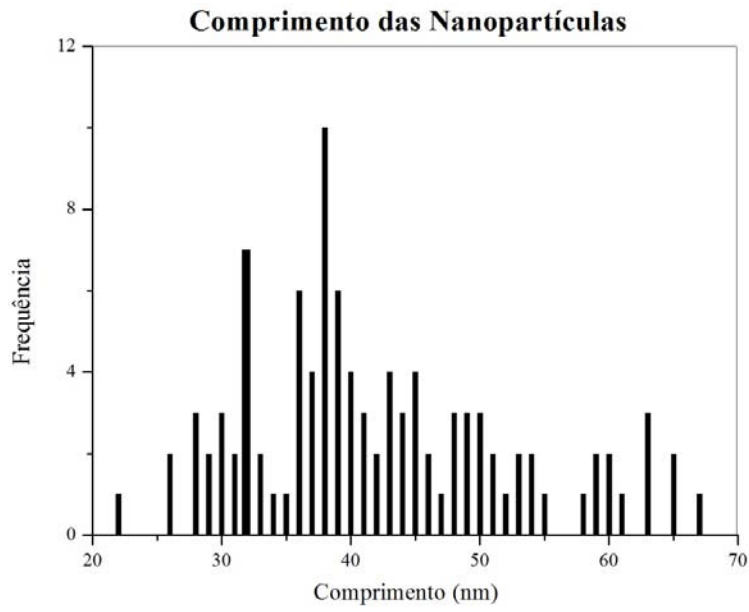


Figura 4-4 – Distribuição do comprimento medido das partículas de nHA.

Na Figura 4.5 está apresentado espectro de infravermelho do material analisado, com as respectivas vibrações dos grupamentos presentes na amostra.

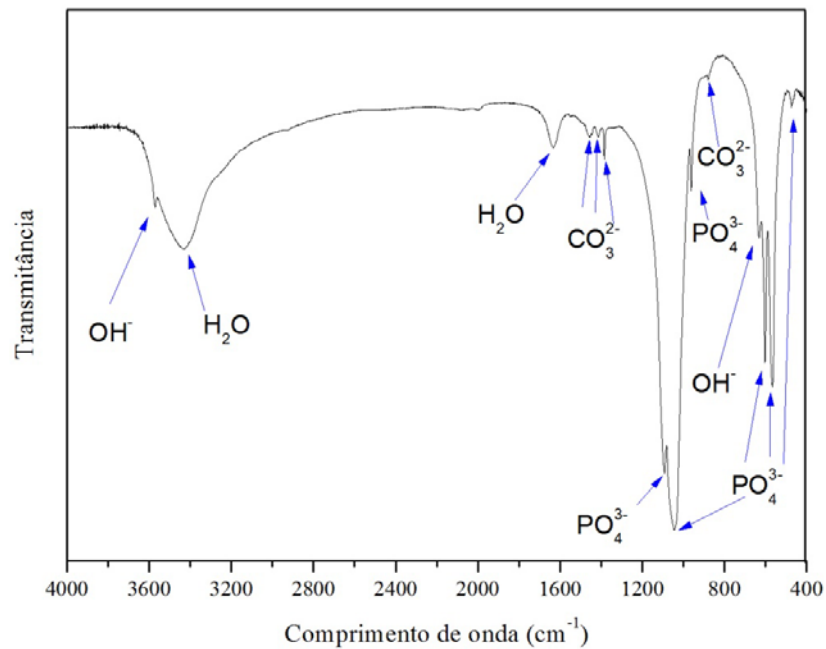


Figura 4-5 – Espectro de infravermelho da hidroxiapatita utilizada.

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 4.5 apresenta bandas em posições características da hidroxiapatita. As diferentes bandas vibracionais para um mesmo grupo estão relacionadas ao tipo de vibração correspondente ao grupamento naquele determinado comprimento de onda. Os grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) são observados nas bandas vibracionais 473, 567, 603, 961, 1044 e  $1093\text{ cm}^{-1}$ . A ligação O-H está presente nas bandas vibracionais de 632 e  $3571\text{ cm}^{-1}$ . As bandas nos comprimentos de onda de 1633 e 3431 correspondem à presença da água adsorvida. Notam-se também bandas que indicam a presença de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) na estrutura do material. Este grupo é encontrado nos comprimentos de onda 873, 1384, 1415 e  $1456\text{ cm}^{-1}$ . A incorporação do  $\text{CO}_3^{2-}$  na hidroxiapatita é favorecida pela rota de síntese adotada na preparação do material, e sua presença pode causar uma redução no tamanho dos cristais e da cristalinidade, o que acaba aumentando a solubilidade da hidroxiapatita. As bandas vibracionais indicadas pelo espectro de infravermelho, vão de encontro às observadas no trabalho de RABELO, 2009, e que caracterizam a hidroxiapatita.

Com o intuito de avaliar o comportamento das partículas de HA com relação à aglomeração em um determinado meio, neste caso em água, amostras do pó cerâmico foram submetidas a uma análise granulométrica por meio da técnica de DLS. Os tamanhos médios estão mostrados na Tabela 4.3, e os histogramas obtidos das análises apresentados no Anexo A.

Tabela 4.3- Tamanhos dos aglomerados de hidroxiapatita em solução aquosa.

<b>Tamanho Médio dos Aglomerados (nm)</b>	
<b>Amostra 1</b>	1216
<b>Amostra 2</b>	913
<b>Amostra 3</b>	1624

Percebe-se que o tamanhos dos aglomerados, em solução aquosa ficou próximo de 1  $\mu\text{m}$ . Resultados semelhantes foram obtidos por RIOS, 2011.

A densidade da hidroxiapatita utilizada, mensurada por meio de picnometria a hélio, foi de 3,07  $\text{g/cm}^3$ .

## 4.2 FABRICAÇÃO DOS MATERIAIS

Uma das principais dificuldades em trabalhar com partículas nanométricas está relacionada à sua elevada energia superficial, o que torna a característica de formação de aglomerados inerente a esta classe de material. Sendo assim buscou-se neste trabalho, obter um material nanocompósito com uma estrutura homogênea, em termos de dispersão de partículas de hidroxiapatita, na matriz polimérica, apesar da tendência à aglomeração da nanohidroxiapatita (nHA).

Após definido o processo de extrusão como técnica de processamento, era sabido que apenas uma mistura mecânica simples entre os pellets poliméricos e o pó nHA, previamente à extrusão, não seria suficiente para obter-se um material com homogeneidade de dispersão. Sendo assim a maneira encontrada para minimizar a aglomeração do material cerâmico no compósito final, foi misturá-lo (o pó) a uma solução polimérica (PLLA + solvente), na proporção que, após a evaporação do solvente, tornasse o compósito (C1) frágil o suficiente a permitir a sua moagem, e então obtenção deste material em pó, para posterior mistura



(misturador em “Y”) com os pellets de PLLA, preparando-se assim a mistura entre os materiais para a extrusão.

Na Figura 4.7 estão mostradas análises de microscopia eletrônica, bem como de EDS, do pó do composto 1, obtidos após a evaporação do solvente e após a moagem.

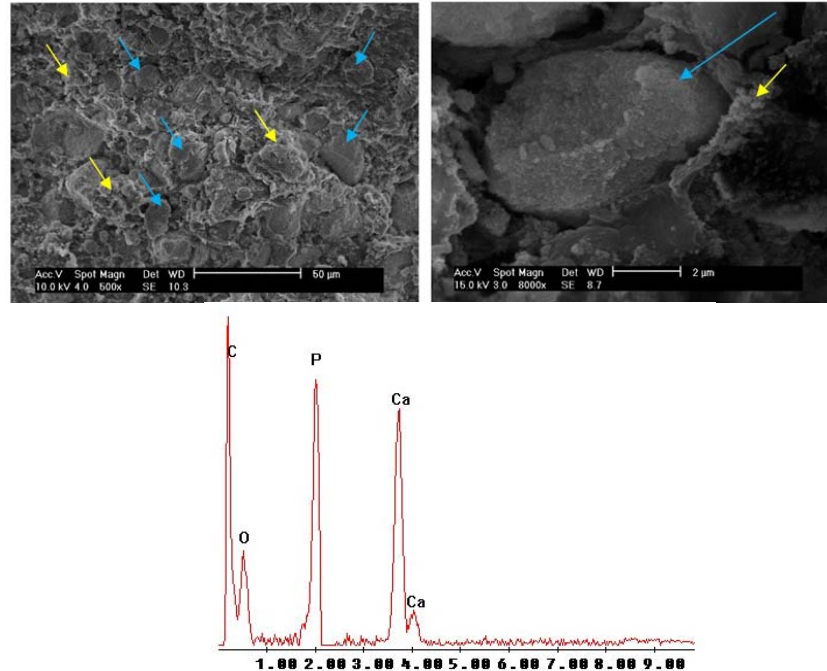


Figura 4-6 – Microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS do pó do composto 1.

Percebe-se pela análise das imagens, a presença do material cerâmico, identificados pelas setas em azul, as quais estão envolvidas pelo material polimérico, identificado pelas flechas em amarelo, comprovados pela análise química.

O processo de extrusão foi escolhido como técnica de processamento, pois o mesmo é capaz de promover uma adequada homogeneização entre os materiais. No entanto as características do equipamento disponível para a realização deste trabalho não foram as mais

adequadas à mistura, já que a rosca do equipamento não apresentava uma zona com perfil indicado à mistura e homogeneização entre o polímero e cerâmica.

Outra dificuldade encontrada ao longo do trabalho foi com relação à disponibilidade suficiente de material polimérico que permitisse avaliar diferentes parâmetros inerentes ao processo, na qualidade do material compósito final. Isso se deu em função do alto custo do PLLA.

Sendo o PLLA puro (HA0) a ser processado inicialmente, neste foi observada uma maior variação no diâmetro do extrudado, já que este foi utilizado para adequar os parâmetros de processo, principalmente com relação à velocidade da rosca da extrusora e do puxador, utilizado após o resfriamento do material. Já com relação às composições HA5 e HA10, que foram extrudadas com a máquina já estabilizada, foi possível obter um extrudado com maior uniformidade no diâmetro.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EXTRUDADO

#### 4.3.1 Cromatografia de Permeação em Gel

Após a extrusão somente a amostra HA0 foi analisada por meio de da técnica de GPC. Os valores de Mw, Mn e IP estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de Mn, Mw e IP, obtidos por meio de GPC. PLLA antes da extrusão e HA0 (PLLA após a extrusão).

	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>IP</b>
<b>PLLA</b>	267602	248943	1,07
<b>HA0</b>	262488	250386	1,05

Observa-se que o processo de extrusão não causou alterações significativas nos valores de massa molar.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras das 3 composições estudadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens das áreas de secção transversa, obtidas por fratura criogênica dos corpos de prova estão mostradas a seguir.

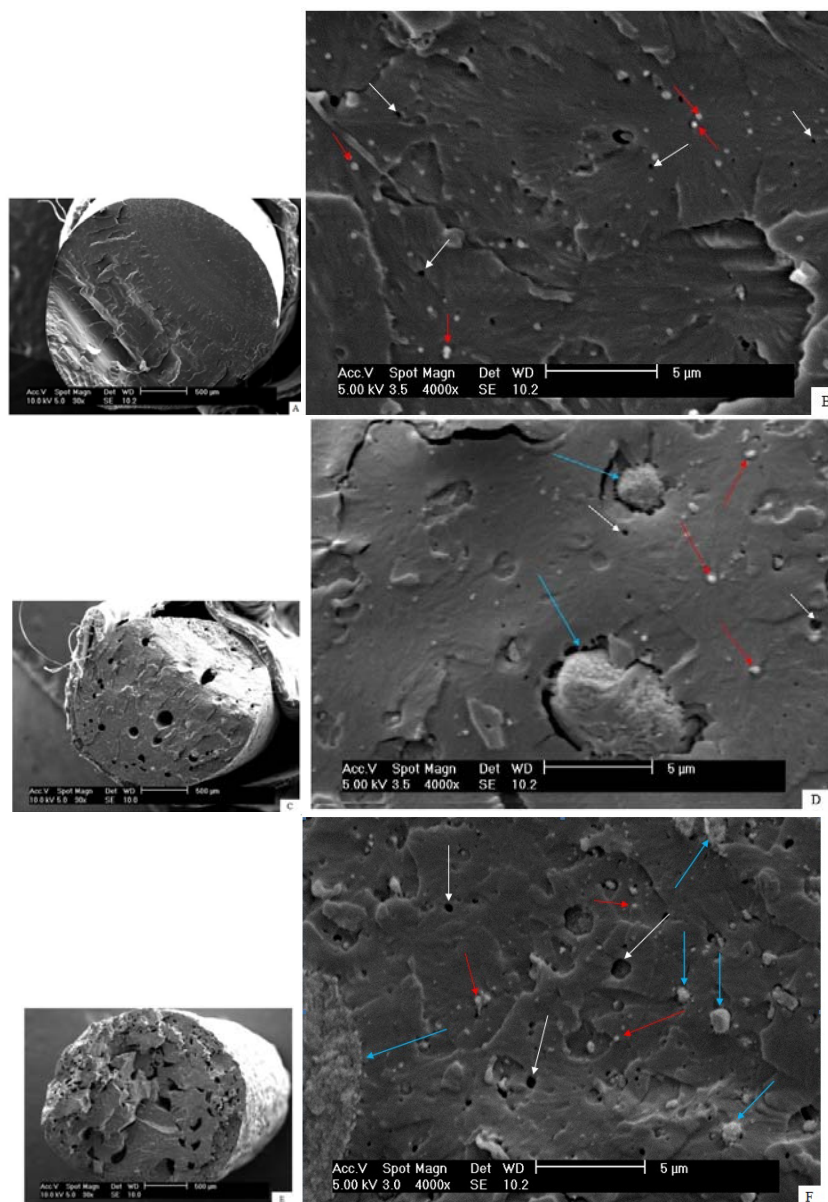


Figura 4-7- Imagens da região de fratura dos corpos de prova das amostras estudadas. a,b) amostra HA0; c,d) amostra HA5; e,f) amostra HA10.

É possível observar na imagem “a”, que a região não apresenta poros visíveis com aumento de 30x na sua estrutura. Entretanto quando se observa a imagem com aumento de 4000x, é possível identificar a presença de poros com dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , os quais são identificados por flechas em branco. Nessa magnificação é perceptível também a presença de várias esferas, identificadas por flechas vermelhas, com diâmetro também menores que 1  $\mu\text{m}$ , espalhadas ao longo da superfície fraturada. Com intuito de identificar a composição química de tais esferas, análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas sobre as mesmas, e os resultados comparados com a composição química obtida da matriz polimérica. Na Figura 4.9 estão apresentadas análises de EDS na matriz polimérica e na esfera.

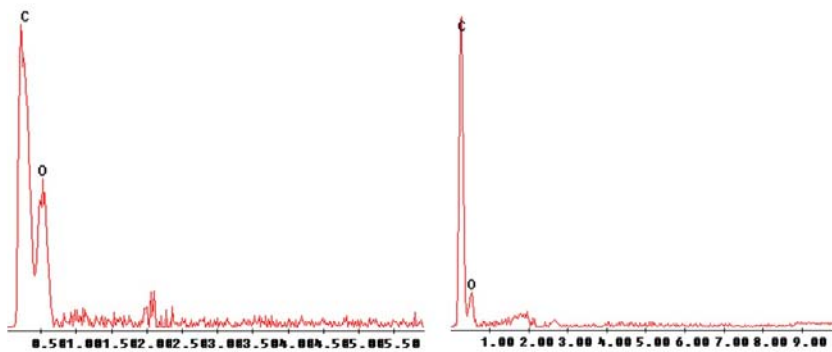


Figura 4-8 – Análise por EDS da matriz polimérica e de uma das esferas observadas, respectivamente. Análise realizada na amostra de HA0.

Percebe-se que, tanto a matriz quanto a esfera, apresentam os mesmos elementos químicos em sua composição, ou seja, apenas carbono e oxigênio, os quais compõem as cadeias poliméricas do PLLA. Uma das hipóteses levantada para a presença dessas esferas foi a formação de pequenas bolhas oriundas da liberação de gases do polímero devido à alta temperatura de processamento, 190°C, acima da temperatura de fusão do PLLA, que é de 179 °C, aproximadamente.

Ainda com relação à Figura 4.8, a análise das imagens “c” e “e”, correspondentes às composições com 5 e 10% de cerâmica respectivamente, nota-se a presença de poros em escala superior a 100  $\mu\text{m}$

distribuídos no interior dos corpos de prova das duas amostras. Notam-se também a presença de aglomerados de partículas de hidroxiapatita, destacados por flechas azuis, nas imagens com ampliação de 4000x.

Vale ressaltar que as 3 composições passaram pelo processo de extrusão utilizando-se os mesmos parâmetros de controle de processo descritos anteriormente, entretanto apenas nas amostras que contém cerâmica foram encontrados poros nessas dimensões. Uma explicação para esse fato pode estar relacionado aos parâmetros de secagem do compósito 1 (C1), antes da mistura (em misturador em “Y”) e da extrusão. Isto leva a crer que a temperatura de secagem de 50 °C, provavelmente foi insuficiente para eliminar toda a umidade presente, apesar do tempo de secagem ter sido de 12 horas. Não se optou por uma temperatura de secagem superior, em função da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PLLA ser próxima a 60 °C, o que poderia iniciar movimentos de relaxação entre as cadeias, culminado com uma “soldagem” entre as partículas do pó.

As imagens “b” e “c” da Figura 4.10 mostram a distribuição homogênea das partículas de cerâmica na matriz do polímero. Nessas imagens é possível identificar a presença de aglomerados com dimensões variando entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ , entretanto esses aglomerados são oriundos do compósito C1 que foi misturado ao polímero puro antes da extrusão, e cujo pó apresentava tamanho de partículas variando entre 1000 e 45  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado no histograma da Figura 3.6. Sendo assim observou-se que o equipamento de extrusão utilizado não teve capacidade suficiente para quebrar os aglomerados formados.

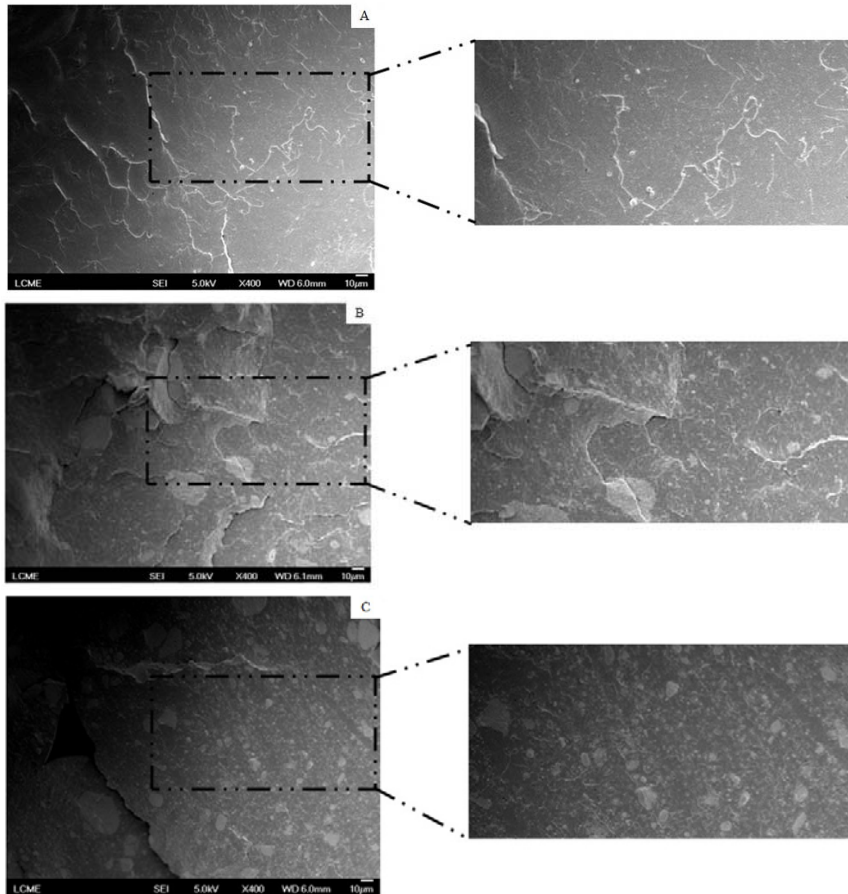


Figura 4-9 – Micrografia eletrônica mostrando a dispersão das partículas cerâmicas na matriz do polímero. a) HA0, b) HA5, c) HA10. Aumento de 400x.

Na Figura 4.11 estão apresentados os resultados das análises de EDS, realizada na superfície de fratura de cada amostra.

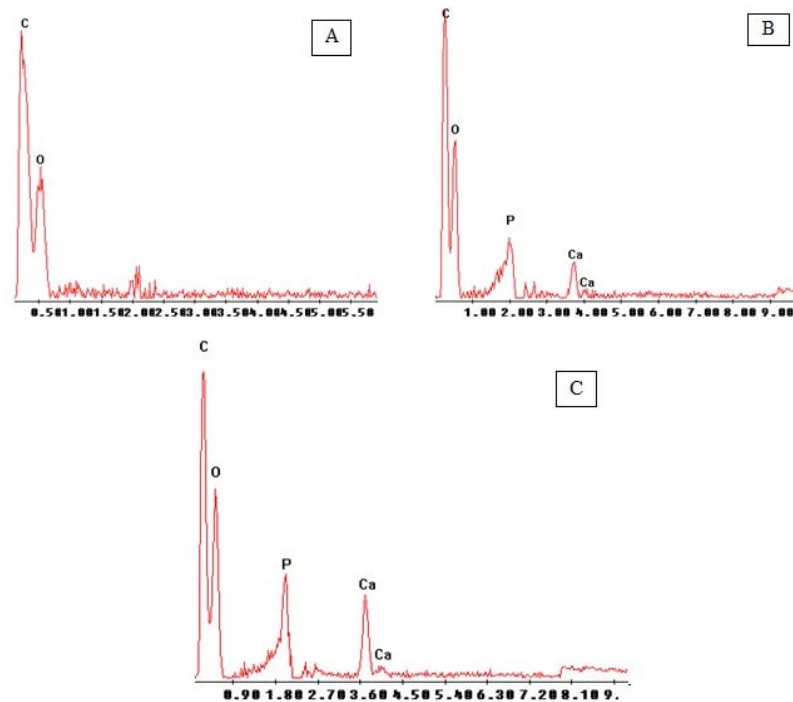


Figura 4-10 – EDS das amostras. a) HA0, b) HA5, c) HA10.

A análise por EDS indicou a presença de elementos que compõem a hidroxiapatita (principalmente fósforo e cálcio), assim como elementos que compõem o polímero (carbono e oxigênio), conforme esperado.

A Figura 4.12 mostra em maior aumento (5000x) a distribuição das partículas de cerâmica na matriz polimérica, evidenciando que a maior parte do compósito C1 foi disperso de uma maneira homogênea no polímero durante o processo de extrusão. Nestas imagens é possível identificar partículas de cerâmica com dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .

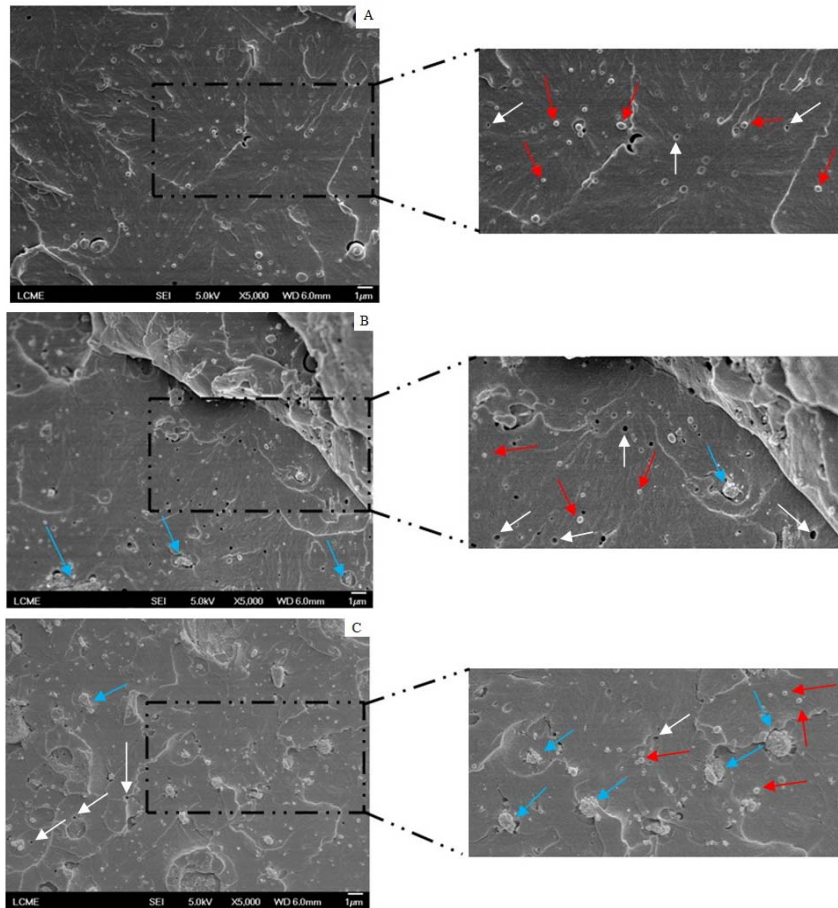


Figura 4-11 – Micrografia eletrônica mostrando a dispersão das partículas cerâmicas na matriz do polímero. Em a) polímero puro; em b) a amostra HA05 (5% de cerâmica) e em c) a amostra HA10 (10% de cerâmica). Aumento 5000x.

Notam-se também, com maior clareza, as esferas, identificadas pelas flechas vermelhas; porosidades, identificadas pelas flechas brancas; além de pequenos aglomerados de hidroxiapatita, identificados pelas flechas azuis. Os aglomerados presentes na figura são na verdade, também de material compósito PLLA/HA formados em C1, que o processo de extrusão não foi eficiente o bastante para desaglomerar.



As imagens na Figura 4.13 apresentam com maiores detalhes a estrutura dos materiais.

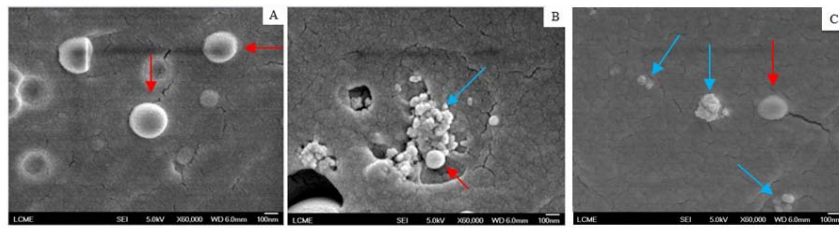


Figura 4-12 – a) HA0, b) HA5, c) HA10.

Percebe-se pelas imagens da Figura 4.13, a presença das esferas (flechas vermelhas), além de pequenos aglomerados (flechas azuis), com dimensões na escala nanométrica.

### 4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Através da análise pela técnica de DSC determinaram-se as transições térmicas dos materiais fabricados. Na Figura 4.14 estão apresentadas as curvas do primeiro aquecimento, para as três composições analisadas.

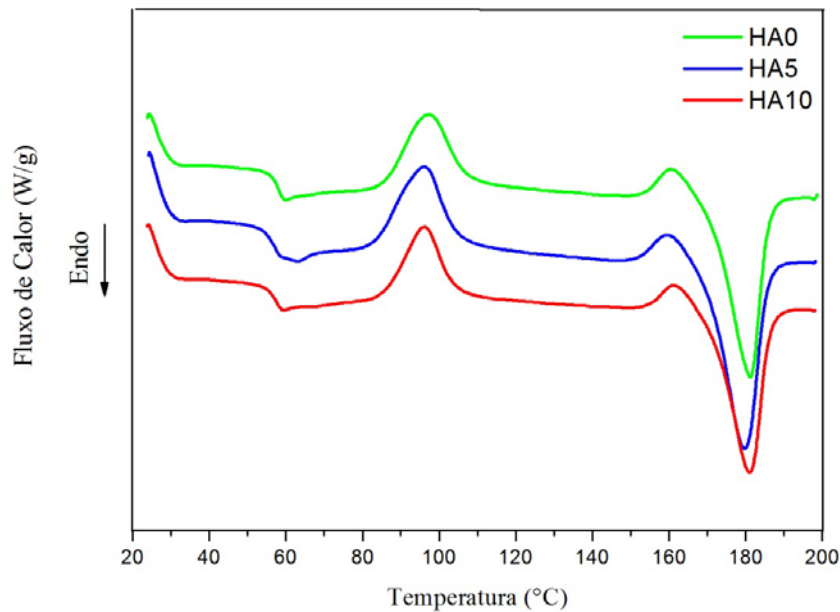


Figura 4-13 – Termogramas obtidos por DSC dos materiais fabricados.

Nota-se pelas curvas obtidas, que todas as composições apresentaram um comportamento de material semicristalino, pois é possível visualizar as temperaturas de transição vítrea e de fusão, nas três composições. A  $T_g$  localiza-se em uma região próxima a 60 °C, sendo esta caracterizada por ser uma transição de segunda ordem, e por isso um processo acompanhado de uma variação de capacidade calorífica do material, que se manifesta como uma variação da linha base da curva DSC. Nesta faixa de temperatura ocorre o processo de relaxação da cadeia polimérica, através da movimentação de segmentos da cadeia, passando do estado amorfo vítreo, mais ordenado, para o estado amorfo borrachoso, o qual apresenta uma maior flexibilidade e menor ordenação.

A temperatura de fusão ( $T_f$ ) é uma transição de primeira ordem, caracterizada por apresentar uma variação da entalpia, que pode ser identificada como um pico endotérmico na curva DSC. Esta transição ocorre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanhos das regiões cristalinas presentes, sendo que no caso dos materiais analisados, o pico endotérmico correspondente à fusão localiza-se próxima à temperatura de 180 °C para as três composições.

É perceptível nas curvas obtidas, além das transições mencionadas, um pico exotérmico característico de cristalização do material, próximo à temperatura de 100 °C. Uma explicação para a presença deste pico exotérmico na curva de aquecimento pode estar relacionada à taxa de resfriamento do material após o processamento via extrusão simples, a qual provavelmente não foi lenta o suficiente, de modo a possibilitar a cristalização do material, sendo formados apenas pequenos núcleos cristalinos na estrutura, porém sem o crescimento dos mesmos. Entretanto, no aquecimento posterior (pela técnica de DSC) é fornecida energia suficiente a estes núcleos, permitindo o crescimento de regiões cristalinas, que são indicadas como sendo um pico exotérmico na curva DSC. Outro processo de cristalização é observado em temperaturas pouco abaixo da temperatura de fusão, porém em menor intensidade. Esse pico foi observado também em outros trabalhos, e explicado como sendo função de um processo de recristalização ocorrido durante a análise de DSC (DEPLAINE et al., 2010; WILBERFORCE et al., 2011).

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores das transições térmicas obtidas da análise térmica das três composições.

Tabela 4.5 – Propriedades térmicas. 1° aquecimento da curva DSC.

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>HA0</b>	58,15	97,34	181,14	26,46	40,23	14,70
<b>HA5</b>	56,82	96,16	179,69	23,01	37,14	15,08
<b>HA10</b>	57,43	95,93	180,93	20,82	37,08	17,35

Com relação à  $T_g$ , percebe-se que a presença da hidroxiapatita tende a reduzir o seu valor, sendo que valores semelhantes foram encontrados por MOTTA; DUEK, 2006, em análises de DSC de PLLA puro. Pode-se notar também uma tendência na redução da temperatura de cristalização dos materiais com o aumento da porcentagem do material cerâmico, indicando que hidroxiapatita possa estar atuando como agente nucleante para as regiões cristalinas do PLLA, modificando a cinética de cristalização do material, de maneira a contribuir também para o aumento no grau de cristalinidade ( $X_c$ ), conforme apresentado. Os  $X_c$  observados indicam materiais semicristalinos, com a fase amorfa predominante em sua estrutura, para todas as composições analisadas, sendo tais porcentagens resultado da taxa de resfriamento utilizado, que foi a mesma para as três composições, após o processo de extrusão. As temperaturas de fusão

observadas não apresentaram mudança significativa com relação à presença da hidroxiapatita.

#### 4.3.4 Ensaios Mecânicos

##### 4.3.4.1 Ensaios *Quasi*-Estáticos

Os ensaios *quasi*-estáticos foram realizados em corpos de prova (CP) de todas as composições (HA0, HA5 e HA10). Conforme comentado no tópico 1.2 (Fabricação dos Materiais), algumas dificuldades foram encontradas durante o processo de extrusão, com relação à uniformidade dos diâmetros do extrudado obtido, principalmente dos corpos de prova confeccionados em PLLA puro (HA0). Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores de diâmetros médios dos corpos de prova testados.

Tabela 4.6 – Diâmetros dos corpos de prova de cada composição.

	<b>HA0</b>	<b>HA5</b>	<b>HA10</b>
<b>CP1</b>	2,37	2,32	2,36
<b>CP2</b>	2,25	2,33	2,38
<b>CP3</b>	2,09	2,33	2,32
<b>CP4</b>	2,24	2,26	2,36
<b>CP5</b>	2,06	2,33	2,39
<b>Média (mm)</b>	2,20 ± 0,13	2,31 ± 0,03	2,36 ± 0,03

Na Figura 4.15 estão apresentadas as curvas Tensão x Deformação dos corpos de prova de composição HA0.

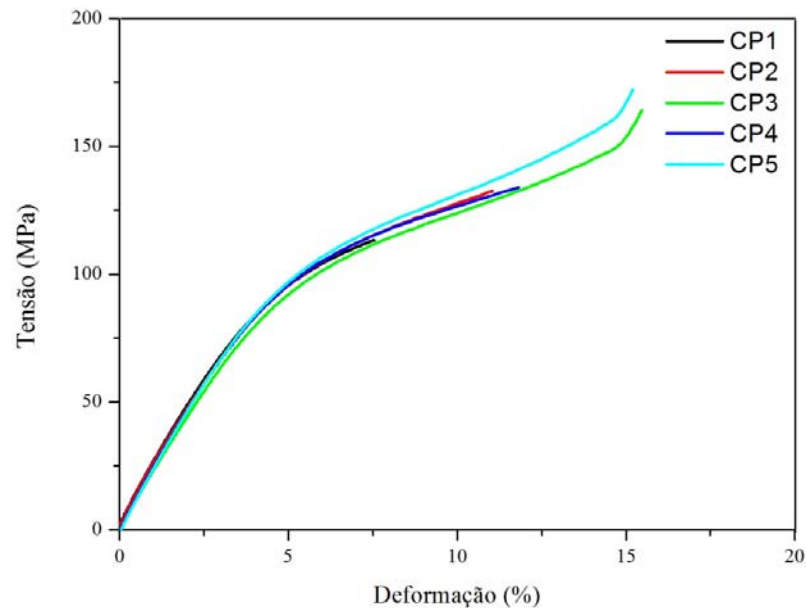


Figura 4-14 – Curvas Tensão x Deformação de corpos de prova confeccionados em HA0.

Nas curvas apresentadas na Figura 4.15 é possível notar diferentes comportamentos entre os corpos de prova avaliados para esta composição (HA0). Percebe-se que os corpos de prova 3 e 5 apresentaram uma maior deformação, até aproximadamente 15 %, juntamente com um incremento nos valores de resistência. A menor deformação foi observada no CP1. Já os CPs 2 e 4 apresentaram um comportamento intermediário em relação aos CP3 e CP5, e CP1. Tal fato pode ser explicado pela diferença no diâmetro entre os corpos de prova observada nesta composição. Os corpos de prova 3 e 5, que apresentaram os menores diâmetros, após o carregamento mecânico máximo de 18 N, foram solicitados mecanicamente até atingir o regime plástico do material, apresentando um “esbranquiçamento” nas regiões tensionadas, fenômeno este que acontece quando se excede a máxima deformação permissível do material. O aumento da resistência observado nestes CPs pode ser explicado pela tendência das cadeias poliméricas em alinharem-se progressivamente, conforme o material é solicitado mecanicamente. No entanto, para CP1 que apresentou o maior diâmetro, o carregamento máximo de 18 N, permitido pelo equipamento, não foi suficiente para promover o alinhamento das

cadeias, e conseqüentemente o aumento da resistência mecânica ao longo do ensaio, bem como superar a deformação máxima inerente ao material, sendo por isso não observado nenhum fenômeno de “esbranquiçamento” neste corpo de prova. Com relação aos CP2 e CP4, em função de seus diâmetros, estes apresentaram uma deformação pouco maior do que o CP1, resultando em um provável maior alinhamento das cadeias poliméricas, refletindo em valores de tensão maiores do que o CP1, porém inferiores aos valores observados nos CP3 e CP5. É possível afirmar então que para os CPs 1, 2 e 4, que apresentaram um maior diâmetro, a continuação do ensaio, utilizando um maior carregamento mecânico, resultaria em uma curva com um comportamento semelhante ao observado nos CPs 3 e 5.

Com relação à composição HA5, na Figura 4.16 estão apresentadas as curvas obtidas após os ensaios.

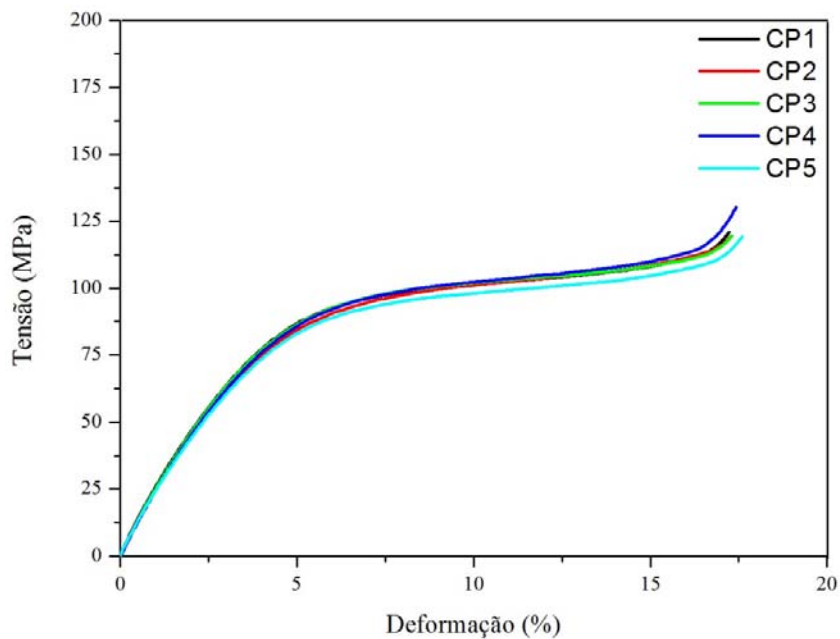


Figura 4-15 – Curvas Tensão x Deformação de corpos de prova confeccionados em HA5.

Nesta condição, percebe-se que os corpos de prova analisados apresentaram o mesmo comportamento frente ao carregamento mecânico

realizado, sendo uma das razões para isto, o semelhante valor do diâmetro entre os corpos de prova desta composição. Além do mais, nota-se um menor incremento nos valores de tensão ao longo do ensaio, em relação aos CPs de HA0. Tal fato pode ser explicado pela presença de aglomerados de HA, que acabam localizando-se entre as cadeias do material polimérico, dificultando o seu alinhamento, resultando em menores valores de tensão, em relação ao polímero puro (HA0). Todos os CPs fabricados em HA5 apresentaram o “esbranquiçamento” nas regiões do corpo de prova que foram tensionadas ao longo do ensaio, porém maiores deformações (em torno de 17 %) foram necessárias para a ocorrência de tal fenômeno, conforme pôde ser visualizado na Figura 4.16.

Na Figura 4.17 estão apresentadas as curvas Tensão x Deformação obtidas dos corpos de prova confeccionados em HA10.

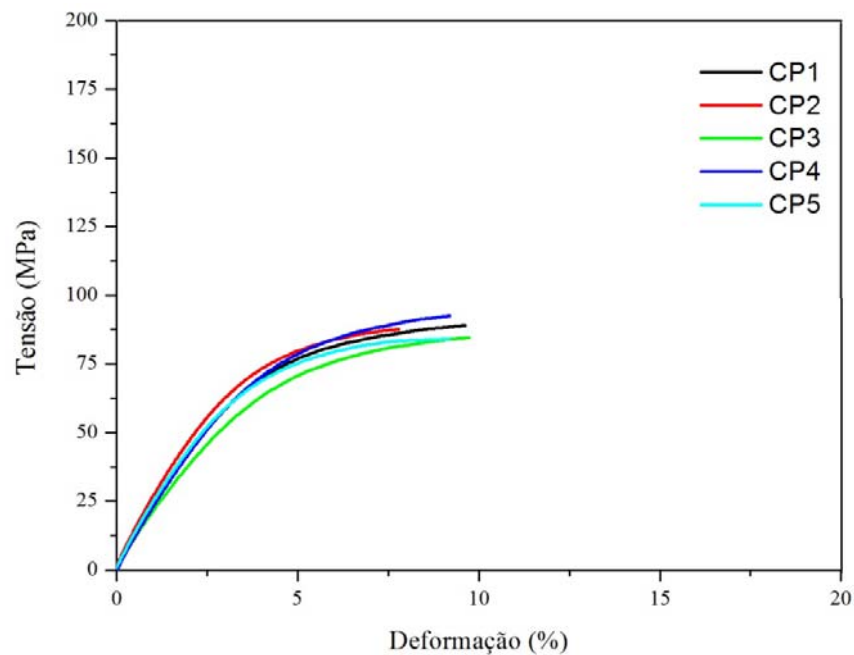


Figura 4-16 – Curvas Tensão x Deformação de corpos de prova confeccionados em HA10.

Pelo gráfico, nota-se também neste caso, que todos os corpos de prova fabricados em HA10 apresentaram o mesmo comportamento ao longo do ensaio. No entanto, diferentemente dos CPs fabricados em HA0 e HA5, todos os CPs de HA10 romperam ao longo do ensaio, sendo os valores de tensão e deformação de ruptura, localizados ao final das curvas Tensão x Deformação, na Figura 4.17.

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores da Força Estática máxima alcançada para cada corpo de prova das três composições analisadas.

Tabela 4.7 – Força estática máxima (N).

<b>CP</b>	<b>HA0</b>	<b>HA5</b>	<b>HA10</b>
<b>1</b>	17,95	17,92	14,00
<b>2</b>	17,96	17,92	13,97
<b>3</b>	17,94	17,90	12,49
<b>4</b>	17,91	17,93	14,41
<b>5</b>	17,95	17,90	13,63

Nota-se pela Tabela 4.7, que a força estática máxima para os corpos de prova fabricados em HA0 e HA5 apresentaram praticamente os mesmos valores, próximos ao máximo de 18 N, permitido pelo equipamento. Para os CPs confeccionados em HA10 observa-se que uma força estática inferior a 18 N foi suficiente para fraturar os corpos de prova, sendo que as deformações máximas, no caso de HA10 na fratura, também foram inferiores às deformações observadas nos corpos de prova de HA0 e HA5, indicando um comportamento mais frágil do compósito HA10, em relação às demais composições.

Como os CPs confeccionados em HA0 e HA5 não apresentaram fratura, não sendo por isso possível a comparação de valores de tensão, destas composições, com as tensões de ruptura observadas no compósito HA10, optou-se então, com base na norma ASTM D790-03, comparar os valores de tensão, a 5 % de deformação, dos corpos de prova das três composições estudadas.

Na Figura 18 estão plotadas em um mesmo gráfico as curvas Tensão x Deformação obtidas dos corpos de prova de cada composição.



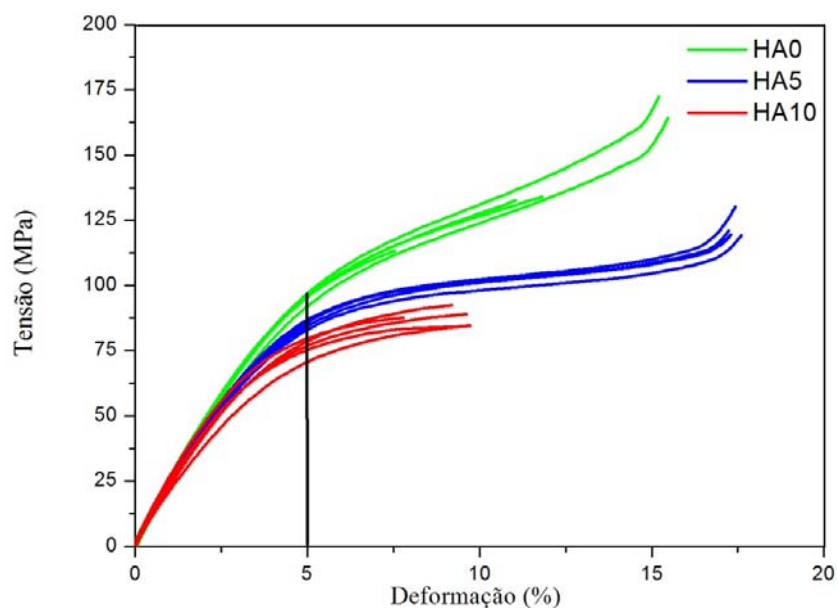


Figura 4-17 – Tensão x Deformação dos corpos de prova de HA0, HA5, HA10.

Nota-se pelas curvas apresentadas na Figura 4.18, que há uma tendência na redução da resistência mecânica do material conforme aumenta a quantidade de material cerâmico no compósito. Isto indica que o material cerâmico atua como um concentrador de tensão, reduzindo a resistência mecânica do material. Na Tabela 4.8 estão apresentados os valores de tensão obtidos na deformação de 5 %.

Tabela 4.8 – Valores de tensão (MPa) na deformação de 5 %.

	HA0	HA5	HA10
CP1	95,49	86,77	76,85
CP2	95,61	84,41	79,67
CP3	92,04	86,46	70,64
CP4	95,79	85,83	78,53
CP5	96,97	83,07	75,25
<b>Média (MPa)</b>	95,18 ± 1,85	85,31 ± 1,85	76,19 ± 3,53

Para o tratamento estatístico dos dados de tensão, apresentados na Tabela 4.8, utilizou-se a análise de variância (ANOVA) com um fator, sendo o nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ), e as hipóteses conforme abaixo:

- $H_0$ : os valores de tensão a 5 % de deformação são iguais para as três composições;
- $H_1$ : os valores de tensão a 5 % de deformação não são todos iguais para as três composições;

Os resultados da análise indicaram, com 95 % de confiança, que os valores de tensão, na deformação de 5 %, para as três composições não são iguais, ou seja, rejeita-se a hipótese nula, pois o valor de “p” obtido é muito menor do que o nível de significância (0,05). Na Figura 4.19 mostra-se um gráfico com os resultados das análises de comparações múltiplas onde esta diferença fica mais clara.

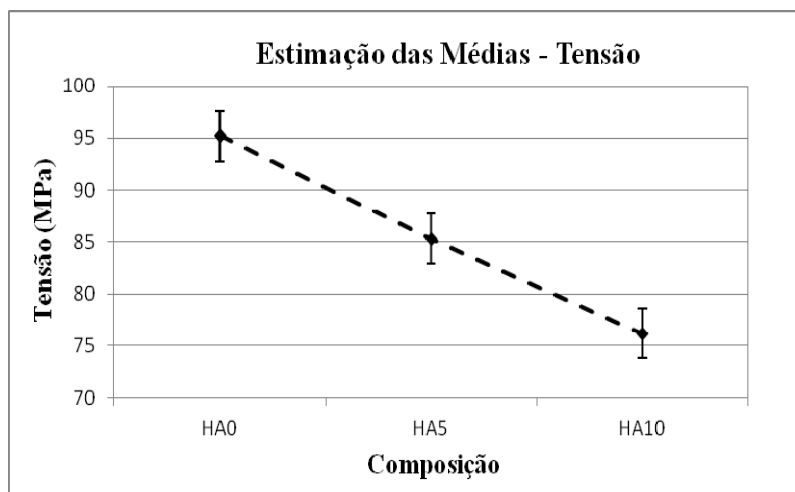


Figura 4-18 – Estimativas, através de intervalos de 95 % de confiança, para valores de tensão na deformação de 5 %.

Com base no gráfico é possível afirmar que os valores de tensão na deformação de 5 % são diferentes entre as três composições estudadas, pois os intervalos de confiança não se sobrepõem no gráfico.

Com relação aos módulos elásticos obtidos, os mesmos foram coletados a partir do gráfico Tensão x Deformação, entre 0,2 e 0,4 % de deformação. Na Tabela 4.9 estão apresentados os valores de módulo elástico dos corpos de prova analisados.

Tabela 4.9 – Módulos elásticos (MPa) dos corpos de prova.

	<b>HA0</b>	<b>HA5</b>	<b>HA10</b>
<b>CP1</b>	2542	2673	2481
<b>CP2</b>	2552	2617	2607
<b>CP3</b>	2416	2655	2226
<b>CP4</b>	2590	2568	2409
<b>CP5</b>	2571	2531	2519
<b>Média (MPa)</b>	2534,20 ± 68,59	2608,80 ± 59,25	2448,40 ± 43,37

Os parâmetros de entrada da análise estatística utilizada para avaliar os dados mostrados na Tabela 4.9 foram os mesmos utilizados na análise das tensões na deformação de 5 %. As hipóteses avaliadas estão discriminadas abaixo:

- $H_0$ : os valores do módulo elástico são iguais para as três composições;
- $H_1$ : os valores do módulo elástico não são todos iguais para as três composições;

As análises indicaram, com 95 % de confiança, que os resultados de módulo elástico são iguais para as três composições, pois o valor de “p” obtido foi de 0,07, ou seja, superior ao nível de significância (0,05), aceitando-se a hipótese nula ( $H_0$ ). Tal fato pôde ser confirmado pela análise das comparações múltiplas para o módulo elástico, mostrado na Figura 4.20.

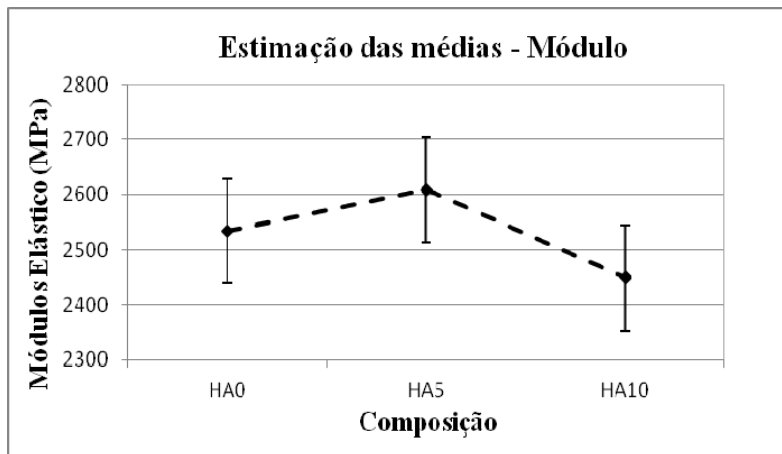


Figura 4-19 – Estimativas, através de intervalos de 95 % de confiança, para o módulo elástico.

Observa-se pelo gráfico da Figura 4.20 que, apesar da composição HA5 apresentar a maior média de módulo elástico dentre as composições, não é possível afirmar que há diferença entre os valores de módulo elástico das três composições, pois os intervalos de confiança sobrepõem-se, corroborando com os resultados obtidos da análise de variância.

#### 4.3.4.2 Ensaio Dinâmicos

Os ensaios dinâmicos fornecem informações sobre as propriedades viscoelásticas, sendo utilizados para determinação dos processos de relaxação dos materiais. Esta análise foi realizada em corpos de prova de todas as composições (HA0, HA5 e HA10), com o intuito de obterem-se as curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e tangente de perda ( $Tan\delta$ ), ambos em função da variação da temperatura. Os valores do módulo de armazenamento foram selecionados na temperatura de 50 °C, e a temperatura de transição vítrea do material e altura do pico de  $Tan\delta$ , obtidas a partir da curva da tangente de perda.

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura de cada composição está apresentada na Figura 4.21.

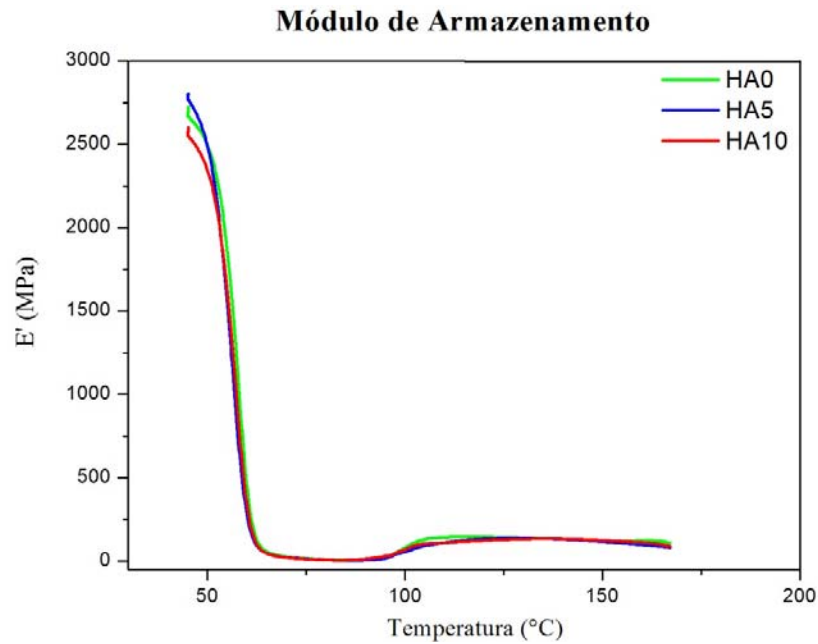


Figura 4-20 – Módulo de armazenamento dos compostos de PLLA/HA.

Nota-se pelo gráfico que as três composições analisadas apresentaram o mesmo comportamento em relação ao módulo de armazenamento. Observa-se uma queda acentuada no  $E'$ , em uma temperatura pouco acima de 60 °C. Tal ocorrência deve-se à movimentação de segmentos de cadeia a partir desta temperatura, fazendo com o que o valor do módulo caia abruptamente, caracterizando a região como sendo o intervalo de temperatura onde ocorre a transição vítrea ( $T_g$ ) do material. Esta transição, chamada também de relaxação primária, é resultado de movimentos moleculares que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal, sendo que em temperaturas acima desta transição o polímero apresenta um maior volume livre, além dos movimentos eletrônico, vibracional e rotacional, encontrando-se assim no estado amorfo borrachoso. Próximo à temperatura de 95 °C é possível visualizar um aumento repentino do módulo  $E'$ , o qual pode ser atribuído à cristalização do material durante o ciclo de aquecimento pelo equipamento, o que contribui para um leve aumento de  $E'$  a partir desta temperatura. Tal fenômeno pôde ser observado também por meio da técnica de DSC, sendo

que as temperaturas de cristalização indicadas nas duas técnicas apresentaram valores semelhantes.

Com relação ao módulo de armazenamento obtido na temperatura de 50 °C, na Tabela 4.10 estão apresentados os valores dos corpos de prova analisados.

Tabela 4.10 – Módulos de armazenamento a 50 °C.

	<b>HA0</b>	<b>HA5</b>	<b>HA10</b>
<b>CP1</b>	2496,00	2489,00	2526,00
<b>CP2</b>	2358,00	2394,00	2345,00
<b>CP3</b>	2255,00	2613,00	2323,00
<b>Média</b>	2369,67 ±	2498,67 ±	2398,00 ±
<b>(MPa)</b>	120,92	109,82	111,40

Para a análise estatística dos dados apresentados na Tabela 4.9 foram consideradas duas hipóteses, conforme a seguir:

- $H_0$ : os valores do módulo de armazenamento a 50 °C são iguais para as três composições;
- $H_1$ : os valores do módulo de armazenamento a 50 °C não são todos iguais para as três composições;

O valor de "p" obtido nesta análise foi de 0,40, que é maior do que o nível de significância (0,05 %), levando-se assim a aceitar a hipótese nula, ou seja, os módulos de armazenamento obtidos na temperatura de 50 °C são estaticamente iguais para as três composições estudadas. A análise de comparações múltiplas está apresentada na Figura 4.22.

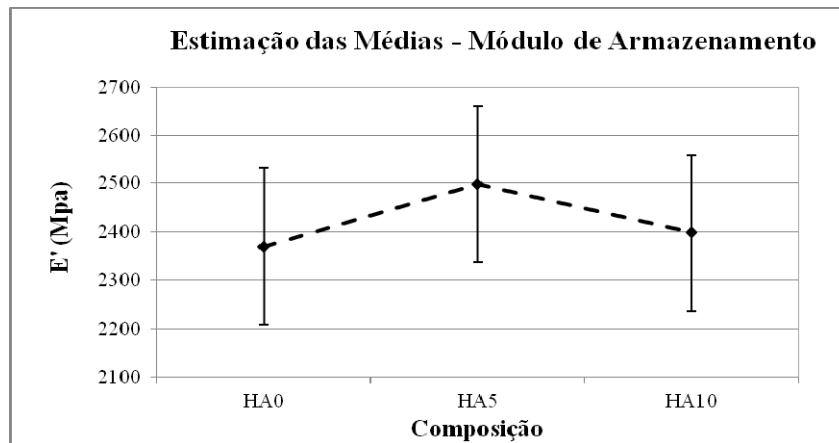


Figura 4-21 – Estimativas, através de intervalos de 95 % de confiança, para o módulo de armazenamento.

Com base no gráfico da Figura 4.22, pode-se afirmar que, em termos do módulo de armazenamento ( $E'$ ), não há diferença entre as composições analisadas.

Os valores de módulo obtidos na temperatura de 50 °C são levemente inferiores aos observados nos ensaios *quasi*-estáticos, que foram realizados na temperatura de 25 °C. A redução dos valores do módulo na temperatura de 50 °C está relacionada à proximidade desta com a temperatura de transição vítrea do material, a qual tende favorecer uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, em função do aumento do volume livre, reduzindo assim os valores de módulo elástico.

Na Figura 4.23 estão apresentadas as curvas de tangente de perda ( $\text{Tan}\delta$ ) para os materiais estudados.

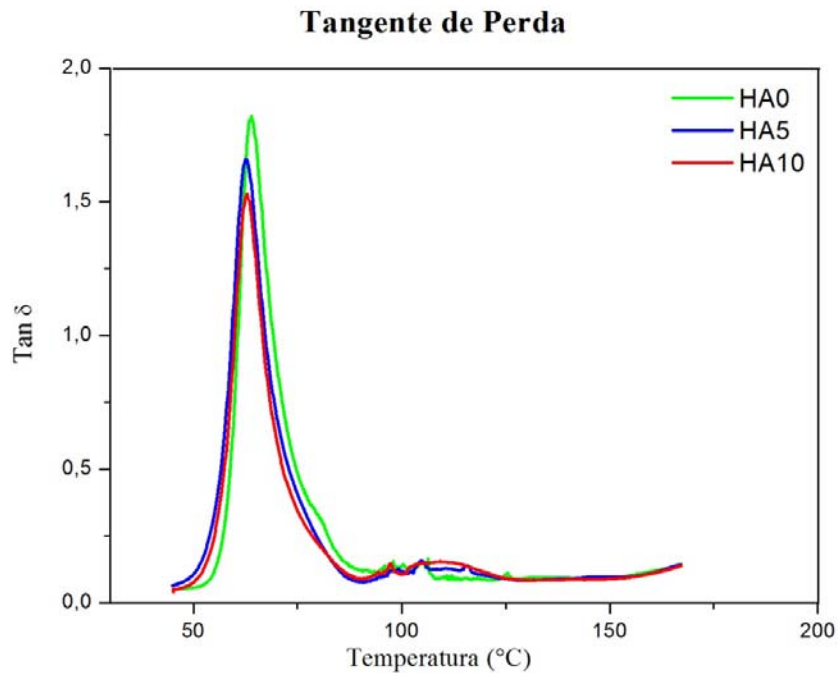


Figura 4-22 – Curvas de  $\text{Tan } \delta$  obtidas das três composições estudadas.

Conforme comentado anteriormente, o pico máximo na curva de  $\text{Tan } \delta$  define a temperatura de transição vítrea do material. Na Tabela 4.11 estão apresentados os valores de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidos dos corpos de prova de cada composição.

Tabela 4.11 – Temperaturas de transição vítrea obtidas do ensaio dinâmico-mecânico.

	<b>HA0</b>	<b>HA5</b>	<b>HA10</b>
<b>CP1</b>	62,61	62,61	62,61
<b>CP2</b>	63,89	63,04	62,76
<b>CP3</b>	63,74	63,32	63,18
<b>Média (°C)</b>	63,41 ±	62,99 ±	62,85 ±
	0,70	0,36	0,30



Nota-se pela média dos valores de  $T_g$ , uma aparente tendência de redução no valor desta transição com o aumento da porcentagem de hidroxiapatita no compósito.

Para avaliar os dados obtidos, na análise estatística foram consideradas as seguintes hipóteses:

- $H_0$ : os valores das temperaturas de transição vítrea são iguais para as três composições;
- $H_1$ : os valores das temperaturas de transição vítrea não são todos iguais para as três composições;

Apesar do valor das médias apontarem uma leve tendência na redução dos valores de  $T_g$ , com o aumento da concentração de hidroxiapatita, a análise estatística indicou um valor de “p” de 0,39, o qual é maior do que o nível de significância, levando-se a aceitar estaticamente a hipótese nula, de que a presença da hidroxiapatita não influenciou na temperatura de transição vítrea dos materiais, conforme pode ser visualizado na Figura 4.24.

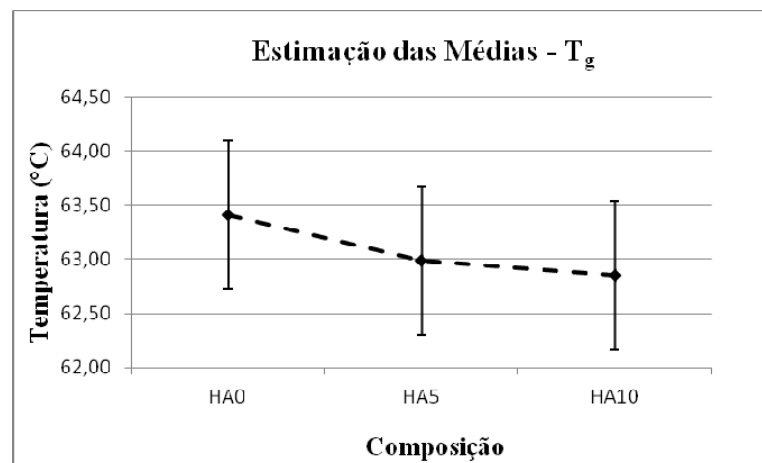


Figura 4-23 - Estimativas, através de intervalos com 95 % de confiança, para a temperatura de transição vítrea.

Os valores da  $T_g$  obtidos tanto pela técnica de DMA quanto pela técnica de DSC, apresentaram valores diferentes entre si. Tais divergências foram também observadas por WILBERFORCE et al., 2011, o qual sugere

como causa, diferenças inerentes às duas técnicas de análise. Apesar desta inconsistência, é possível notar que a presença da hidroxiapatita tende a reduzir a temperatura de transição vítrea, conforme constado por estas duas técnicas.

Com relação ao valor de  $\text{Tan}\delta$  (amortecimento), o qual corresponde à energia dissipada em relação à energia armazenada pelo material ( $\text{Tan}\delta = E''/E'$ ), o mesmo é obtido a partir do pico da curva mostrada no gráfico da Figura 4.23. Observa-se que este tende a reduzir com o aumento da concentração do material cerâmico. Na Tabela 4.12 estão apresentados os valores de  $\text{Tan}\delta$  obtidos dos ensaios dinâmicos dos corpos de prova.

Tabela 4.12 – Valores de  $\text{Tan}\delta$  obtidos dos ensaios dinâmicos.

	<b>HA0</b>	<b>HA5</b>	<b>HA10</b>
<b>CP1</b>	1,72	1,69	1,55
<b>CP2</b>	1,73	1,66	1,52
<b>CP3</b>	1,82	1,74	1,59
<b>Média</b>	<b>1,76 ± 0,06</b>	<b>1,70 ± 0,04</b>	<b>1,55 ± 0,04</b>

Na análise estatística dos dados mostrados na Tabela 4.12 foram consideradas as seguintes hipóteses:

- $H_0$ : os valores da tangente de perda são iguais para as três composições;
- $H_1$ : os valores da tangente de perda não são todos iguais para as três composições;

Como resposta, o valor de “p” encontrado foi igual a 0,0036, que é inferior ao nível de significância adotado, indicando que estatisticamente a hipótese nula deve ser rejeitada, ou seja, os valores da tangente de perda não são todos iguais para as três composições. Na Figura 4.25 está apresentado o gráfico de estimação das médias para a tangente de perda.

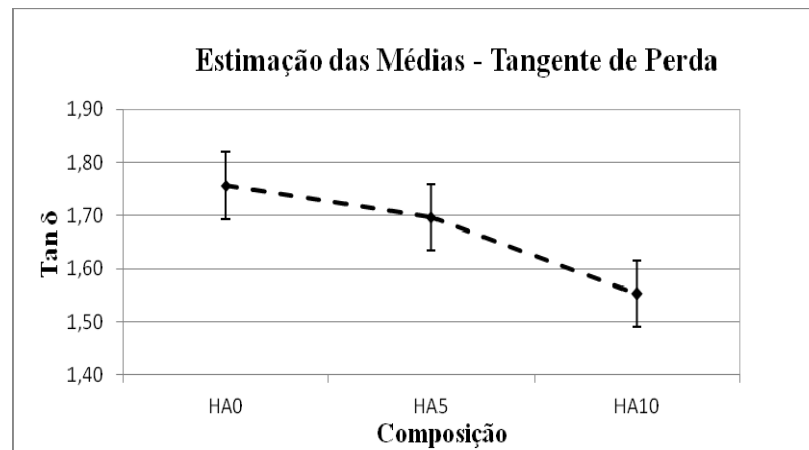


Figura 4-24 - Estimativas, através de intervalos com 95 % de confiança, para os valores de  $Tan\delta$ .

Observa-se que há uma tendência de redução da  $Tan\delta$  com o aumento da concentração de hidroxiapatita na matriz de PLLA, porém somente a composição com 10 % de material cerâmico apresentou-se estatisticamente diferente das demais. Tal redução nos valores de  $Tan\delta$ , com aumento da concentração de HA, indica que há uma redução na fração volumétrica da fase em transição naquela faixa de temperatura. Conforme definido anteriormente, o pico na curva da tangente de perda define a temperatura de transição vítrea do material, portanto, relacionado à relaxação da fase amorfa. Sendo assim a diminuição dos valores de  $Tan\delta$  indicam uma diminuição da fração volumétrica desta fase na estrutura, ou seja, aumento da fração volumétrica de regiões cristalinas, o qual pode ser confirmado pelo aumento do grau de cristalinidade, obtido por DSC. Conforme comentado anteriormente o aumento do grau de cristalinidade pode ser explicado pelo efeito de nucleação de cristais, ocasionado pelas partículas de hidroxiapatita na matriz polimérica.

É possível notar também nas curvas de tangente de perda das três composições, a formação de pequenos picos entre as temperaturas de 80 e 120 °C. Tal fenômeno pode estar associado à fusão de fases meta-estáveis com posterior recristalização, e fusão definitiva na temperatura de fusão (não indicada na Figura 4.23). Isto foi observado também por FAMBRI et al., 2003, o qual atribuiu esta ocorrência ao processo de cristalização do material polimérico, ao longo do aquecimento promovido pela análise

térmica. Isso vem a corroborar com o aumento do módulo de armazenamento na temperatura próxima a 100 °C, mostrada na Figura 4.21 ( $E'$ ), já que esta propriedade tende a aumentar com o aumento do grau de cristalinidade de um material polimérico semicristalino.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme comentado anteriormente, buscou-se neste trabalho avaliar a influência da hidroxiapatita nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas, bem como características microestruturais do PLLA. Para alcançar este objetivo foi necessário caracterizar a matéria-prima a ser utilizada. Observou-se que esta etapa teve uma importância significativa, no que diz respeito à determinação das principais características dos materiais utilizados, o que permitiu a escolha adequada dos parâmetros de processamento a serem utilizados posteriormente. Observou-se então que o material polimérico (PLLA) utilizado nos experimentos apresentou-se como um material semicristalino, porém com baixo grau de cristalinidade, sendo suas transições térmicas ( $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$ ) próximas às encontradas na literatura. Com relação ao material cerâmico, através das análises de DRX e FTIR foi constatado que este se trata da hidroxiapatita, conforme esperado. Na análise por MET deste material foi mostrado que o tamanho de partícula da HA ficou abaixo de 100 nm, porém aglomerados de partículas de até 300 nm também foram observados, devido à elevada energia superficial das nanopartículas.

Após a caracterização dos materiais processados por extrusão ficou clara a dificuldade em evitar, ou ao menos minimizar a aglomeração de partículas na escala nanométrica. Neste trabalho os aglomerados observados nos compósitos apresentaram tamanhos com dimensões que variaram entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, conforme visto nas análises de MEV, principalmente na ampliação de 400x. Tal fato indicou que a extrusora utilizada não foi capaz de quebrar e desaglomerar a hidroxiapatita ao longo do processamento. Apesar disto foi possível perceber uma dispersão homogênea, inclusive dos aglomerados, do material cerâmico, na matriz polimérica. Outra característica importante observada na análise microestrutural foi a presença de porosidades nas amostras contendo a cerâmica (HA5 e HA10). Tais defeitos podem ser justificados pela baixa temperatura de secagem do compósito 1, a qual não foi alta o suficiente para eliminar toda a umidade presente no material, e que devido à velocidade de rotação da rosca, utilizada durante a extrusão, culminou com um baixo tempo de residência do material, não permitindo a liberação dos gases gerados, aprisionando-os na massa fundida, e que após a

solidificação resultou em um material com presença de porosidades em sua estrutura.

Apesar da presença de porosidades, na composição HA5 notou-se que a nanopartícula conferiu uma maior rigidez, em relação ao PLLA puro (HA0), pois o módulo elástico do referido compósito foi, em média, superior ao material sem as partículas cerâmicas. Já para composição com 10 % de hidroxiapatita (HA10) a presença da porosidade apresentou-se mais significativa do que o efeito enrijecedor da nanopartícula, reduzindo assim os valores do módulo elástico, inclusive em relação à composição HA0. Tal raciocínio pode ser extrapolado para os valores de tensão na deformação de 5 %. No entanto, neste caso os efeitos da porosidade e da presença da hidroxiapatita, principalmente relacionado aos aglomerados, se somam, contribuindo assim para redução da resistência mecânica.

Com relação aos resultados obtidos através das análises térmica, por DSC e dinâmico-mecânica, por DMA, foi possível notar uma complementação entre os resultados destas duas análises. Observou-se que a presença da nanohidroxiapatita no PLLA tendeu a atuar como elemento nucleante de regiões cristalinas na estrutura do polímero, pois a sua adição culminou em menores temperaturas de cristalização, assim como aumentou o grau de cristalinidade do material polimérico. As temperaturas de cristalização, obtidas por DSC, corroboraram com a faixa de temperaturas (entre 90 e 120 °C) onde ocorreu um incremento dos valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ), após a temperatura de transição vítrea na curva  $E'$  x Temperatura. Esse aumento em  $E'$  pode ser justificado pelo processo de cristalização que ocorre com o material nesta faixa de temperatura, conforme comentado por FAMBRI et al., 2003.

O efeito gerado pelo processo de cristalização pôde ser visualizado também na curva de  $\text{Tan}\delta$  x Temperatura, na mesma faixa de temperatura descrita acima, e identificado no gráfico através da formação de pequenos picos. Ainda com relação às curvas de  $\text{Tan}\delta$ , observou-se uma redução deste valor com o aumento da concentração de material cerâmico. A causa disto pode estar relacionada à menor fração volumétrica da fase amorfa, causada pelo aumento do grau de cristalinidade do polímero.

Com base no comentado acima, observa-se que a composição que apresentou os melhores resultados, em termos de propriedades mecânicas, foi o material com 5 % de hidroxiapatita, o qual de acordo com os resultados obtidos poderia ser indicado para utilização em situações onde há esforços mecânicos de compressão, já que em tração a presença da

hidroxiapatita pode atuar como concentrador de tensão, reduzindo a resistência mecânica do material.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades dos materiais extrudados após a esterilização;
- Fabricar nanocompósitos com maiores concentrações de material cerâmico, com o intuito de verificar as variações em suas propriedades;
- Avaliar a mistura e homogeneização de nanocompósitos obtidos através da extrusão, utilizando um equipamento que possua uma rosca com perfil adequado à mistura de materiais;
- Avaliar a mistura e homogeneização de nanocompósitos obtidos através da extrusão, utilizando um equipamento de dupla-rosca;
- Estudar meios de promover a interação química entre o PLLA e a hidroxiapatita, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, em relação ao polímero puro;
- Fabricar dispositivos para fixação de fraturas ósseas (placas e parafusos), por meio da moldagem por injeção, utilizando os materiais obtidos neste trabalho, e posteriormente avaliar as propriedades térmicas, mecânicas, além das características microestruturais, de tais dispositivos.



**REFERÊNCIAS**

- AGASSANT, J.-F. e. a.; Polymer processing: principles and modeling. 2ª Edição, Carl Hanser Verlag, Munich, 1991. 475p.
- ARMENTANO, I., DOTTORI, M., FURTUNATI, E., MATTIOLLI, S.; KENNY, J. M.; Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. Polymer Degradation and Stability. Vol 11: 2126-2146, 2010.
- BAIRD, D. G. a. C., D. I.; Polymer processing: principles and design. John Wiley & Sons, Ltd., New York, 1998. 346p.
- BARBANTI, S. H., ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R.; Polímeros biorreabsorvíveis na engenharia de tecidos. Polímeros. Vol: 13-21, 2005.
- BENDIX, D.; Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications. Polymer Degradation and Stability. Vol 1-3: 129-135, 1998.
- BLASS, A.; Processamento de Polímeros. Editora da UFSC, Florianópolis - SC, 1988. 312p.
- BLEACH, N. C., TANNER, K. E., KELLOMÄKI, M.; TÖRMÄLÄ, P.; Effect of filler type on the mechanical properties of self-reinforced polylactide-calcium phosphate composites. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. Vol 10: 911-915, 2001.
- CALDERÍN, L.; STOTT, M. J.; Electronic and crystallographic structure of apatites. Physical Review B. Vol 13: 134106, 2003.
- CALLISTER, W. D.; Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª Edição, LTC, São Paulo - SP, 2002. 408p.
- CANEVAROLO, S. V.; Ciência dos Polímeros: um curso básico para tecnólogos e engenheiros. 1ª Edição, Artliber Editora, São Paulo - SP, 2002. 182p.

CANEVAROLO, S. V.; Técnicas de caracterização de polímeros. 1<sup>o</sup> Edição, Artliber Editora, São Paulo - SP, 2004. 448p.

CARRASCO, F., PAGÈS, P., GÁMEZ-PÉREZ, J., SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L.; Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 2: 116-125, 2010.

CASADEI, A. P. M.; Arcabouço de PLLA/HAP sinterizado, com potencial de utilização em regeneração de tecido ósseo. 2009. 77p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I.; Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*. Vol: 255-263, 2005.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol 7: 1245-1255, 2009.

CHOW, L. C.; Next generation calcium phosphate-based biomaterials. *Dent Mater J*. Vol 1: 1-10, 2009.

COSTA, A. F., LIMA, M. G.; LIMA, L. H.; Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. Vol: 29 - 38, 2009.

CRAWFORD, R. J.; *Plastics engineering*. 3<sup>o</sup> Edição, Butterworth-Heinemann, Woburn, 1998. 352p.

DELABARDE, C., PLUMMER, C. J. G., BOURBAN, P.-E.; MÅNSON, J.-A. E.; Accelerated ageing and degradation in poly-l-lactide/hydroxyapatite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 4: 595-607, 2011.

DELABARDE, C., PLUMMER, C. J. G., BOURBAN, P. E.; MÅNSON, J. A. E.; Solidification behavior of PLLA/nHA nanocomposites. *Composites Science and Technology*. Vol 13: 1813-1819, 2010.

DEPLAINE, H., RIBELLES, J. L. G.; FERRER, G. G.; Effect of the content of hydroxyapatite nanoparticles on the properties and bioactivity of poly(L-lactide) - Hybrid membranes. *Composites Science and Technology*. Vol 13: 1805-1812, 2010.

DI LORENZO, M. L.; Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). *European Polymer Journal*. Vol 3: 569-575, 2005.

DI LORENZO, M. L.; The Crystallization and Melting Processes of Poly(L-lactic acid). *Macromolecular Symposia*. Vol 1: 176-183, 2006.

DINGEE, F.; Fabricação de arcabouços tridimensionais : aplicação futura em regeneração guiada de tecido ósseo. 2007. 79p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

DOI, Y. a. S., A.; Biopolymers: polyesters III - Applications and Commercial Products. 2002. 398p.

DOROZHKIN, S.; Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials. *Journal of Materials Science*. Vol 9: 2343-2387, 2009.

FAMBRI, L., KESENCI, K.; MIGLIARESI, C.; Characterization of modulus and glass transition phenomena in poly(L-lactide)/hydroxyapatite composites. *Polymer Composites*. Vol 1: 100-108, 2003.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V.; New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*. Vol 10: 4053-4074, 2007.

IGNATIUS, A. A., AUGAT, P.; CLAES, L. E.; Degradation behavior of composite pins made of tricalcium phosphate and poly(L,DL-lactide). *J Biomater Sci Polym Ed*. Vol 2: 185-194, 2001.

IGNJATOVIC, N.; USKOKOVIC, D.; Synthesis and application of hydroxyapatite/polylactide composite biomaterial. *Applied Surface Science*. Vol 1-4: 314-319, 2004.

JAHNO, V. D.; Síntese e caracterização do poli (L-ácido láctico) para uso como biomaterial 2005. 94p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

JAMES, L.; Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 1-3: 145-152, 1998.

JAYABALAN, M., SHALUMON, K. T., MITHA, M. K., GANESAN, K.; EPPLE, M.; Effect of hydroxyapatite on the biodegradation and biomechanical stability of polyester nanocomposites for orthopaedic applications. *Acta Biomaterialia*. Vol 3: 763-775, 2010.

KALITA, S. J., BOSE, S., HOSICK, H. L.; BANDYOPADHYAY, A.; CaO-P2O5-Na2O-based sintering additives for hydroxyapatite (HAp) ceramics. *Biomaterials*. Vol 12: 2331-2339, 2004.

KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., REIS, R. R. D.; ALVES, O. L.; Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*. Vol: 518-522, 2000.

KOBAYASHI, S.; YAMADI, S.; Strain rate dependency of mechanical properties of TCP/PLLA composites after immersion in simulated body environments. *Composites Science and Technology*. Vol 13: 1820-1825, 2010.

KUMAR, A. P., DEPAN, D., SINGH TOMER, N.; SINGH, R. P.; Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization--Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*. Vol 6: 479-515, 2009.

LASPRILLA, A. J. R., MARTINEZ, G. A. R., LUNELLI, B. H., JARDINI, A. L.; FILHO, R. M.; Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices -- A review. *Biotechnology Advances*. Vol, 2011.

LIBERMAN, S. (2011). "Nanocompósitos poliméricos. Novos mercados para a indústria do plástico. ." Retrieved 26/05/2011, from [http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/palavras\\_tecnicas/Nanocomp%C3%B3sitos%20Polim%C3%A9ricos.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/palavras_tecnicas/Nanocomp%C3%B3sitos%20Polim%C3%A9ricos.pdf).

LIM, L. T., AURAS, R.; RUBINO, M.; Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. Vol 8: 820-852, 2008.

MA, G.; LIU, X. Y.; Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic? *Crystal Growth & Design*. Vol 7: 2991-2994, 2009.

MANO, J. F., SOUSA, R. A., BOESEL, L. F., NEVES, N. M.; REIS, R. L.; Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments. *Composites Science and Technology*. Vol 6: 789-817, 2004.

MARTEN, E., MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D.; Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 3: 485-501, 2003.

MATHIEU, L. M., BOURBAN, P. E.; MÅNSON, J. A. E.; Processing of homogeneous ceramic/polymer blends for bioresorbable composites. *Composites Science and Technology*. Vol 11-12: 1606-1614, 2006.

MAVROPOULOS, E.; A hidroxiapatita como removedora de chumbo. 1999. 126p. Dissertação (Mestrado). Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

MENARD, K. P.; Dynamical mechanical analysis. CRC Press, 2008. 240p.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J.; Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. Vol 23: 2335-2346, 2000.

MOTTA, A. C.; Síntese e caracterização de dispositivos de poli (L-co-D, L ácido lático) : estudo da degradação in vitro e in vivo. 2007. 149. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R.; Síntese, caracterização e degradação " in vitro" do Poli(L-Ácido láctico). *Polímeros*. Vol: 26-32, 2006.

MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S.; Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology*. Vol 15-16: 2385-2406, 2005.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T.; Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science*. Vol 8-9: 762-798, 2007.

NASCIMENTO, L., GAMEZ-PEREZ, J., SANTANA, O., VELASCO, J., MASPOCH, M.; FRANCO-URQUIZA, E.; Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. Vol 4: 654-660, 2010.

NEJATI, E., MIRZADEH, H.; ZANDI, M.; Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite rods/poly(l-lactide acid) composite scaffolds for bone tissue engineering. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Vol 10: 1589-1596, 2008.

NIEMELÄ, T.; Effect of [beta]-tricalcium phosphate addition on the in vitro degradation of self-reinforced poly-l,d-lactide. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 3: 492-500, 2005.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M e MANSUR, H. S *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações 3º Edição*, Cultura Médica, Rio de Janeiro, 2006. 538p.

OU, Y., YANG, F.; YU, Z.-Z.; A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. Vol 5: 789-795, 1998.

PAMPA QUISPE, N. B.; Estudos de nanocompósitos de Poli(tereftalato de butileno) reciclado e Montmorilonita organicamente modificada. 2007. 170p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

PARK, J. B.; *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*. 1º Edição, Springer, Iowa City, 2008. 376p.

PARK, J. B.; LAKES, R. S.; *Biomaterials : an introduction*. 3º Edição, Springer, New York, 2007. 564p.

RABELO, J. S.; Hidroxiapatita sintética nanoestruturada e esmalte dental aquecidos e irradiados por laser de Er,Cr:YSGG. Caracterização por FTIR e por DRX. 2009. 120p. Dissertação (Mestrado)

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

RAMAKRISHNA, S., MAYER, J., WINTERMANTEL, E.; LEONG, K. W.; Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*. Vol 9: 1189-1224, 2001.

RENOUF-GLAUSER, A. C., ROSE, J., FARRAR, D. F.; CAMERON, R. E.; The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA. *Biomaterials*. Vol 29: 5771-5782, 2005.

RIOS, A. C.; Potencial zeta de hidroxiapatita dopadas com zinco e carbonato. 2011. 101p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro - RJ.

SANTOS, C. F.; Materiais fosfocálcicos para utilização em sistemas de liberação de fármacos. 2006. 127p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Universidade de Aveiro, Aveiro.

SANTOS, T. A.; Desenvolvimento de nanomateriais absorvedores no ultravioleta para aplicação em filtros solares. 2010. 153p. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE.

SHIKINAMI, Y., MATSUSUE, Y.; NAKAMURA, T.; The complete process of bioresorption and bone replacement using devices made of forged composites of raw hydroxyapatite particles/poly l-lactide (F-u-HA/PLLA). *Biomaterials*. Vol 27: 5542-5551, 2005.

SHIKINAMI, Y.; OKUNO, M.; Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly--lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics. *Biomaterials*. Vol 9: 859-877, 1999.

SHIKINAMI, Y.; OKUNO, M.; Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly -lactide (PLLA). Part II: practical properties of miniscrews and miniplates. *Biomaterials*. Vol 23: 3197-3211, 2001.

SIMÕES, M. S.; Desenvolvimento e estudo in vitro de implante biorreabsorvível em poli(l-lactídeo) (PLLA) para artrodese de coluna lombar. 2007. 124. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

STARES, S. L.; Usinagem de parafusos implantáveis de P(L/DL)LA autorreforçados. 2010. 179. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

TAKAYAMA, T., TODO, M.; TAKANO, A.; The effect of bimodal distribution on the mechanical properties of hydroxyapatite particle filled poly(L-lactide) composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol 1: 105-112, 2009.

TAUBNER, V.; SHISHOO, R.; Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 12: 2128-2135, 2001.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A.; Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 1: 33-37, 2001.

VALLET-REGÍ, M.; Ceramics for medical applications. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. Vol 2: 97-108, 2001.

WANG, L., WENG, L., SONG, S., ZHANG, Z., TIAN, S.; MA, R.; Characterization of polyetheretherketone-hydroxyapatite nanocomposite materials. *Materials Science and Engineering: A*. Vol 10-11: 3689-3696, 2011.

WEBSTER, T. J., ERGUN, C., DOREMUS, R. H., SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R.; Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. *Biomaterials*. Vol 17: 1803-1810, 2000.

WEBSTER, T. J., ERGUN, C., DOREMUS, R. H., SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R.; Specific proteins mediate enhanced osteoblast adhesion on nanophase ceramics. *J Biomed Mater Res*. Vol 3: 475-483, 2000.

WEI, J.-C., SUN, J.-R., WANG, H.-J., CHEN, X.-S.; JING, X.-B.; Isothermal crystallization behavior and unique banded spherulites of hydroxyapatite/poly(L-lactide) nanocomposites. *Chinese Journal of Polymer Science*. Vol 4: 499-507, 2010.

WILBERFORCE, S. I. J., FINLAYSON, C. E., BEST, S. M.; CAMERON, R. E.; A comparative study of the thermal and dynamic mechanical behaviour of quenched and annealed bioresorbable poly-l-



lactide/[alpha]-tricalcium phosphate nanocomposites. *Acta Biomaterialia*. Vol 5: 2176-2184, 2011.

WILBERFORCE, S. I. J., FINLAYSON, C. E., BEST, S. M.; CAMERON, R. E.; The influence of hydroxyapatite (HA) microparticles (m) and nanoparticles (n) on the thermal and dynamic mechanical properties of poly-l-lactide. *Polymer*. Vol 13: 2883-2890, 2011.

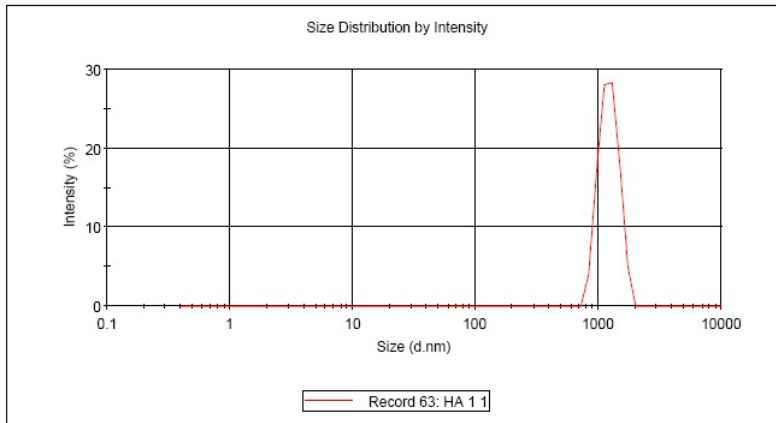
WILLIAMS, D. F.; On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*. Vol 20: 2941-2953, 2008.

YAMADI, S.; KOBAYASHI, S.; Effects of strain rate on the mechanical properties of tricalcium phosphate/poly(L-lactide) composites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol 1: 67-74, 2009.

**ANEXO A – Tamanho médio dos aglomerados da hidroxiapatita**

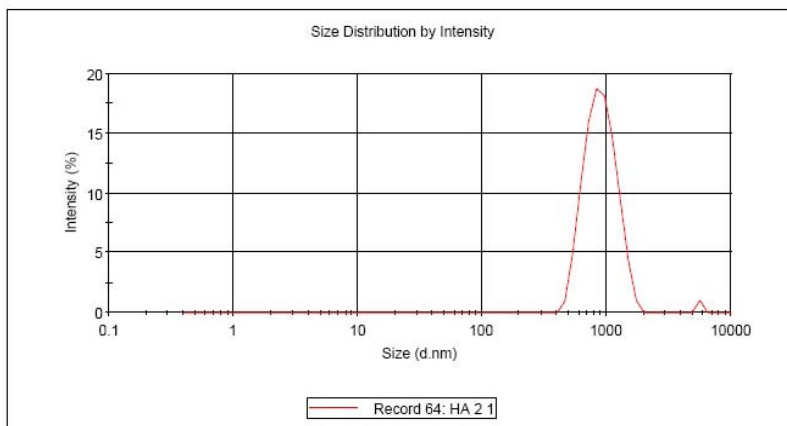
	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 1886	<b>Peak 1:</b> 1216	100,0	218,4
<b>Pdl:</b> 0,387	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 1,01	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality :** Refer to quality report



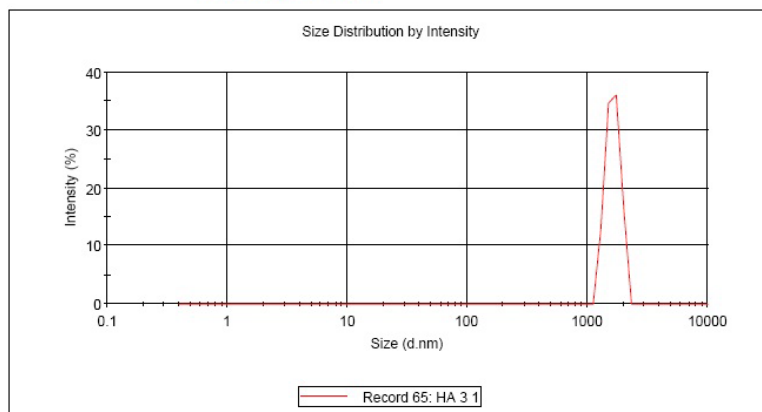
	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 1036	<b>Peak 1:</b> 912,9	98,9	258,7
<b>Pdl:</b> 0,281	<b>Peak 2:</b> 5560	1,1	6,104e-5
<b>Intercept:</b> 0,944	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality :** Refer to quality report



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 2194	<b>Peak 1:</b> 1624	100,0	217,0
<b>Pdl:</b> 0,423	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,992	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality :** Refer to quality report



## ANEXO B - Testes preliminares com PLA grau não médico

Previamente à extrusão do PLLA, testes foram realizados com um PLA, de grau não médico adquirido no mercado. O material utilizado As características deste material estão apresentadas no data sheet abaixo.

Physical Property	ASTM Test Method	Values	Values
Tensile Strength @ Max	D 638	7,190 psi	49.6 Mpa
Tensile Elongation @ Break	D 638	5.1 %	5.1 %
Tensile Modulus	D 638	520,000 psi	3,590 Mpa
Flexural Modulus	D 790	487,000 psi	3,360 Mpa
Flexural Strength	D 790	11,600 psi	80 Mpa
Gardner Impact	D 5420	10 In-lb	1.13 J
Notched Izod Impact Strength (23°C)	D 256	0.62 ft-lb/in	0.033 kJ/m
Temperature Deflection Under Load (0.45 Mpa)	D 648	112 °F	44 °C
Melt Flow Index 190°C @ 2.16 Kg	D 1238	8 g/10min.	8 g/10min
Density	D792 Method A	1.28	1.28

O fabricante deste material é a *Cereplast Compostables*, sendo o *Compostable 1001* o tipo de polímero utilizado.

Os testes foram realizados com os seguintes parâmetros de processo:

- Zona 1: 125 °C
- Zona 2: 130 °C
- Zona 3: 135 °C

Rotação da Rosca: 40 RPM.

Tais parâmetros permitiram a obtenção de um material extrudado de boa qualidade.