



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DOMINGOS LUSITÂNEO PIER MACUVELE

COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR REFORÇADO COM HIDROXIAPATITA E
BENTONITA ORGANOFÍLICA PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS

Florianópolis/SC
2018

DOMINGOS LUSITÂNEO PIER MACUVELE

COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR REFORÇADO COM HIDROXIAPATITA E
BENTONITA ORGANOFÍLICA PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS

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

Orientador

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis/SC

2018

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

Macuvele, Domingos Lusitâneo Pier

Compósito de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Reforçado com Hidroxiapatita e Bentonita Organofílica para Aplicações Biomédicas / Domingos Lusitâneo Pier Macuvele ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientadora, Cintia Soares ; coorientador, Márcio Antônio Fiori – Florianópolis, SC, 2018.
173 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Compósitos de UHMWPE. 3 tribologia. 4. propriedades mecânicas de tração. 5. degradação *in vitro*. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cintia. III. Fiori, Márcio Antônio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Domingos Lusitâneo Pier Macuvele

**COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR REFORÇADO COM HIDROXIAPATITA E
BENTONITA ORGANOFÍLICA PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2018.

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador

Prof^a. Cintia Soares, Dr^a.
Coorientadora

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.
Coorientador

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Anicleto Poli, Dr.
UFSC/PPGF

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
UFSC/PPGMAT

Prof. LucianoLuiz Silva, Dr.
UNOCHAPECÓ

Dedico este trabalho aos meu pais,
irmão e a todos que desde cedo me
apoiaram nesta árdua caminhada.

AGRADECIMENTOS

Á DEUS pelo amparo em todos momentos.

Aos meus pais Pinare Domingos Francisco Macuvele (in *memorian*), Laurentina Vamajane Uamusse e Isabel Elias Mahlome, aos meus irmãos e as minhas Tias em especial a Ana Paula Dulamo.

Ao meu orientador, Prof. Dr Humberto Gracher Riella pelo apoio desde o momento que cheguei à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pelo conhecimento passado de uma forma prática, por ser essa ciência ambulante que tanto nos incentiva a buscar conhecimentos, por todas as oportunidades oferecidas sem medir esforços é que agradeço sua bondade e amizade. O meu muito obrigado.

Aos Profa. Dra Cíntia Soares (Coorientadora) e Prof. Dr. Márcio Atonio Fiori (Coorientador), pela paciência e dedicação para com as minhas dificuldades. E que desde o começo desta árdua missão acreditaram em mim apesar das minhas infinitas imperfeições. O meu muito obrigado.

Ao Professor Nivaldo, pelo contacto inicial que culminou com a minha vinda ao Brasil.

Aos Professores da Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos passados durante este percurso.

Á Universidade Federal de Santa Catarina pelo acolhimento, o meu muito obrigado.

Aos Professores Antônio Euzêbio, Marília Goulart, Armindo Monjane, Antônio Suluda, Gerre Zebedias pelo apoio sempre presente.

Aos Professores: Everton Rafael (Unochapecó) e César Edil (UDESC-Joinville) pela colaboração e ajuda durante todas etapas (incluindo a discussão dos resultados) da realização dos ensaios tribológicos e ensaios Mecânico.

Aos Prof. Josealdo Tonholo e ao Dr Márcio Henrique Andrade por terem participado ativamente nas conversas iniciais que culminaram com a doação do polietileno de ultra alto peso molecular (UTEC) pela BRASKEM. Agradeço igualmente a BRASKEM-Polo petroquímico de Camaçari pela doação do polímero usado neste trabalho.

Ao Laboratório CERMAT-UFSC por disponibilizar o moinho de bolas planetário para realizar o processamento do compósito. Agradeço igualmente a Elvira pela simplicidade e cordialidade durante o treinamento.

A Professora Marta Elisa e a Fernanda do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física pela ajuda na realização dos ensaios de profilometria.

Aos colegas do Laboratório Materiais e Corrosão: e os demais que já passaram por aqui, em outros tempos, onde vivemos em uma grande família, com confissões, alegrias, comilanças, discussões acadêmicas, liberdades, enfim muita diversão e troca de harmonia. A todas estas pessoas, meu carinho e meu muito obrigado do fundo do meu coração.

Ao Laboratório de Tecnologias Integradas (Intelab), por ter permitido a realização dos experimentos de degradação *in vitro* e de hemacompatibilidade dos materiais. Agradeço ao Prof. Luismar Porto responsável pelo Laboratório por ter tornado a realização dos experimentos possível.

A Karina Cesca e o Guilherme Colla pela cordialidade durante a realização dos experimentos no Intelab. Agradeço-os igualmente pela ajuda na discussão dos resultados.

A Karina Cesca, pela amizade e sempre disponível para me apoiar em vários momentos desta caminhada.

A Janaína Nones pela amizade, simplicidade e dedicação em todos os momentos que precisei desde a síntese da bentonita organofílica até escrita da tese e dos artigos.

Aos colegas do LCP, pelo apoio no processamento do compósito em especial ao Luiz Belchior que se dedicou bastante para me ajudar a interpretar vários parâmetros de processo bem como na discussão dos resultados dos ensaios mecânicos e dos resultados de DSC.

A Central da Análise da Engenharia Química pela cordialidade na maior das análises físico-química realizadas neste trabalho. Agradeço igualmente ao Leandro Guarezi pela Cordialidade em todos os momentos.

Ao Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (UFSC), pela ajuda na análise (FTIR-ATR) de materiais moldados. Agradeço especialmente a Bruna Rosa pela simplicidade e cordialidade durante as análises.

Ao Laboratório Central de Microscopia Electrónica (LCME), pela realização das análises de Microscopia de todos os materiais desenvolvidos nesta pesquisa. Agradeço igualmente a todos os funcionários pela simplicidade e cordialidade sempre presente.

Aos meus amigos, Janaína Nones, Jonas Valente Matsinhe, Karina Cesca, Jéssica Lira, Ana Paula, Rozineide A. Antunes, Gabriela Amaral, Thais, Lara, Larissa, Giorgio Miraglia, Ana Fagundes, Jarina Moreira, Carol, Thais, Gabriela Xavier, Leonardo, Marcos Macamo, Ingrid, Vódice, Anderson, Camila Rodrigues, Camila Gonçalves, Leidiane,

Marla, Camila, Iasmin Cristina, Larissa, Lúcio, Ingrid (minha querida IC), Célia Baloi, Tancredo Tivane, Virgínia, Ricardina, Sarmiento Mazivila, Baltazar Vasco, Anastácio Boane, Neuana Fernando Neuana, Ezra Nhampoca, Manecas Baloi, Ivo, Cláudia Santos, Policarpo Matiquite (Mais velho), Cassio Leoni, Luiz Belchior, Américo Cruz, Lázaro Cuinica, Geraldo Gueze, Júlio Masquete, Aida Binze, Diana de Azeredo (e toda a família), Nestor Azeredo, Rita de Azeredo, Luana de Azeredo, Douclasse Campos, Juliana, Edilberto, Melchior, Arestides Macamo, Aline, Isa & Matheus Galieta, Gabriel, Rafael Drago, Juan, Edgard, Ilda, Dante, Julien, Ken, MozFloripa, Samira, Calawia, Hélder Siteo, Virginia Sousa, Rodolfo Chissico, Gimo Daniel, André Mello, Márcia, Guilherme (LCP), Amanda (IC-LCP), Daniela Bresolin Zé Luis (LCP), Valdete (Técnica do LCP), Ricardo (LCP), Marcelo (LCP), Evandro (UDESC), Armando Abel, Paula Machava, entre outros que não citei os nomes aqui, vai o meu obrigado pela amizade, companheirismo e sobretudo pela paciência em esclarecer as minhas dúvidas durante a realização dos trabalhos experimentais bem como na discussão de alguns resultados.

Aos meus amigos do Clube Entre Irmãos (CEI) e do Pangeia pelo amparo durante estes quatro anos. Os nossos momentos de diversão contribuíram muito para que eu seguisse em frente sem retroceder. Vai o meu muito obrigado.

Ao Secretário do POSENQ Edevilson, sempre amigo e disposto a ajudar.

Á minha namorada pelo companheirismo, amizade e sobre tudo pela compreensão nos momentos mais difíceis desta caminhada. O meu muito obrigado.

Ao TWAS-CNPq, pelo auxílio financeiro, permitindo a realização do meu trabalho e permitindo que percorresse fronteiras em busca de mais saber científico.

Á Reitoria da Universidade Pedagógica de Moçambique pela autorização concedida para dar continuidade aos estudos.

À direção da Universidade Pedagógica Delegação de Niassa na pessoa de Professor Doutor Manuel Crispo Bucuto (atual reitor da Academia de Altos Estudos e Estratégicos-Moçambique).

Aos meus colegas do Departamento de Ciências Naturais e Matemática-UP-Niassa.

Aos amigos que será difícil especificar o nome de cada um por serem tantos.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desse trabalho.

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela” Albert Einstein

RESUMO

A substituição das articulações naturais por articulações artificiais tem melhorado significativamente a vida dos pacientes com articulações danificadas por doenças ou por injúrias causadas por acidentes de tráfego ou prática de esportes. O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) é um dos polímeros termoplásticos largamente usados para aplicações a resistência mecânica e ao desgaste. Este polímero possui propriedades excelentes tais como boa estabilidade química, baixo coeficiente de atrito e mínima absorção de água quando comparado com os outros polímeros. Devido a estas características é aplicado para produzir materiais para substituição total da articulação. Contudo, o seu módulo de Young e a sua dureza são baixos. E como consequência o desempenho a logo prazo desses materiais fica comprometido conduzindo a uma série de falhas. Por este motivo o presente trabalho tem como objetivo desenvolver o compósito de UHMWPE reforçado com HA e bentonita organofílica com vista a obter melhores propriedades mecânicas e tribológicas, sem, no entanto, afetar significativamente as propriedades biológicas do material. Para tal, algumas etapas metodológicas foram seguidas a saber: organofilização da bentonita, processamento do compósito, caracterização mecânica, tribológica e biológica *in vitro*. Por fim pode-se concluir que hipótese levantada no início do trabalho foi confirmada pois a bentonita organofílica melhorou as características interfaciais entre UHMWPE e HA compatibilizando desta forma as duas fases e como consequência as propriedades mecânicas e tribológicas foram significativamente melhoradas. Além disso, a adição da bentonita organofílica diminuiu adesão e agregação das plaquetas e também conseguiu manter o percentual da hemólise dentro dos parâmetros normais estabelecidos. Pelo ensaio de degradação em SBF, concluiu-se que o compósito UHMWPE/HA/BO apresentou uma baixa degradação e mineralizou apatitas na sua superfície que é um indicativo útil na predição da bioatividade *in vivo* e da regeneração óssea. Com base nestes resultados, o material desenvolvido é promissor para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Compósitos de UHMWPE; tribologia; propriedades mecânicas de tração; degradação *in vitro*; hemocompatibilidade.

ABSTRACT

The replacement of natural joints with artificial joints have significantly improved the lives of patients with joints damaged by diseases or injuries caused by traffic accidents or sports. The ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is a thermoplastic polymer widely used for applications in mechanical strength and wear resistance. This polymer has excellent properties such as good chemical stability, low coefficient of friction and minimum water absorption compared with other polymers. Due to these characteristics is applied to produce materials for total joint replacement. However, its Young's modulus and hardness are low. And as a consequence the right term performance of these materials is compromised leading to a range of fails. For this reason the present work aims to develop the UHMWPE composite reinforced with hydroxyapatite and organophilic bentonite in order to obtain composite with better mechanical and tribological properties, however without significantly affect the biological properties of the material. To this end, some methodological steps will be followed to know: organophilization bentonite, composite processing, mechanical, tribological and *in vitro* biological characterization. Finally, we conclude that the hypothesis raised at the beginning of the work was confirmed because the organophilic bentonite improved the interfacial characteristics between UHMWPE and HA, thus making the two phases compatible and as a consequence the mechanical and tribological properties were significantly improved. In addition, the addition of organophilic bentonite decreased platelet adhesion and aggregation and also maintained the percentage of hemolysis within normal established parameters. By the degradation test in SBF, it was concluded that the UHMWPE / HA / BO composite showed low degradation and mineralized apatites on its surface which is a useful indicator in predicting *in vivo* bioactivity and bone regeneration. Based on these results, the material developed is promising for biomedical applications.

Keywords: UHMWPE based composites, tribology; tensile mechanical properties; *in vitro* degradation; hemocompatibility.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR.	42
FIGURA 2 - RELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA, CRISTALINIDADE, PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS.	43
FIGURA 3 - SÍNTESE DE UHMWPE A PARTIR DE GÁS ETILENO.	44
FIGURA 4- MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO VIA PROCESSO DE ZIGLER-NATTA.	45
FIGURA 5 - ESTRUTURAS DE ALGUNS SOLVENTES GERALMENTE USADOS NO PROCESSAMENTO DE UHMWPE.	46
FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DA HA.	46
FIGURA 7 - EQUAÇÃO DA REAÇÃO DE SÍNTESE DE HA PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EM MEIO AQUOSO.	47
FIGURA 8 - ESBOÇOS ESQUEMÁTICOS DA ESTRUTURA DOS ARGILOMINERAIS: (A) FOLHA OCTAÉDRICA; (B) FOLHA TETRAÉDRICA.	48
FIGURA 9 - FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS.	49
FIGURA 10 - EXEMPLOS DE ARGILO MINERAIS COM TO E TOT.	50
FIGURA 11- PARTÍCULAS DE ARGILOMINERAIS.	51
FIGURA 12 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA DE ESMETITAS.	51
FIGURA 13 - SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA E DE NANOCOMPÓSITO COM POLÍMERO INTERCALADO.	55
FIGURA 14 - VÁRIOS MATERIAIS USADOS PARA ARTICULAÇÃO DE QUADRIL.	57
FIGURA 15 –DIAGRAMA DA ESTRUTURA ÓSSEA.	58
FIGURA 16 - POLÍMEROS BIOCAMPATÍVEIS GERALMENTE USADOS COMO IMPLANTES.	59
FIGURA 17 - ESQUEMA RESUMIDO DE VÁRIOS MÉTODOS USADOS NO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE UHMWPE/HA.	70
FIGURA 18 – ALGUNS ENSAIOS PARA AVALIAR A BIOCAMPATIBILIDADE DE COMPÓSITOS A BASE UHMWPE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.	75
FIGURA 19 - ORGANOGRAMA COM AS PRINCIPAIS ETAPAS DE PESQUISA.	81
FIGURA 20 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS PRINCIPAIS ETAPAS DA SÍNTESE DA BENTONITA ORGANOFÍLICA.	84
FIGURA 21 – ETAPAS DO PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS.	88

FIGURA 22 - ESQUEMA DO TRATAMENTO DOS COMPÓSITOS EM MOINHO PLANETÁRIO DE ALTA ENERGIA.....	90
FIGURA 23 - MODELO DE CORPO DE PROVA PARA ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO (ASTM-D638).....	92
FIGURA 24 - ESQUEMA DE UM TRIBÔMETRO PINO NO DISCO	93
FIGURA 25 - ESQUEMA COM OS PONTOS QUE A SONDA DO PERFILÔMETRO PASSA E O RESPECTIVO MODELO DE PERFIL OBTIDO PELO PERFILÔMETRO.	94
FIGURA 26 - ESQUEMA RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS.	95
FIGURA 27 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE CRESCIMENTO DE APATITAS NA SUPERFÍCIE DO MATERIAL.....	96
FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR DA BENTONITA NÃO TRATADA (M-NT) E DA OCTADECILAMINA (ODA).	102
FIGURA 29 - ESPECTROS DE FTIR DA BENTONITA NÃO TRATADA (M-NT) E DA BENTONITA MODIFICADA COM ODA (M-ODA-1 A M-ODA-9).	103
FIGURA 30 - ESPECTROS DE FTIR – BANDA DE ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO DE CH ₂ DAS AMOSTRAS DE BENTONITA MODIFICADA COM ODA (M-ODA-1 A M-ODA-5).....	104
FIGURA 31 - DIAGRAMA DE PARETO: FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO [YAS(CH ₂)].	106
FIGURA 32 - CURVAS DE NÍVEL PARA A RELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE ONDA DO MODO DE ESTIRAMENTO ASSIMÉTRICO DE CH ₂ [YAS(CH ₂)] EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE ODA.	106
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DA BENTONITA NÃO MODIFICADA. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA (Mt-MONTMORILONITA, Q-QUARTZO, Cr-CRISTOBALITA E M- MUSKOVITA)	108
FIGURA 34 - PERFIS DE DRX DE TODAS AS AMOSTRAS: BENTONITA NÃO TRATADA (M-NT) E BENTONITA MODIFICADA COM ODA (M-ODA-1 A M-ODA-9).	109
FIGURA 35 - PERFIS DE DRX – DESLOCAMENTO DO PICO (001) DA MONTMORILONITA APÓS A ORGANOFILIZAÇÃO. BENTONITA NÃO MODIFICADA (M-NT) E BENTONITA MODIFICADA COM ODA (M-ODA-1 A M-ODA-5).	110
FIGURA 36 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA BENTONITA NÃO TRATADA (M-NT) E DE BENTONITAS MODIFICADAS COM ODA (M-ODA-1, M-ODA-2, M-ODA-5).	110
FIGURA 37 - RESULTADOS DE EDS (ANÁLISE PONTUAL) PARA AS AMOSTRAS DA BENTONITA ORGANOFÍLICA (M-ODA-1,M-ODA-5,) E BENTONITA NÃO TRATADA (M-NT).....	112

FIGURA 38 - DIAGRAMA DE PARETO PARA O ESPAÇAMENTO BASAL (D001)	113
FIGURA 39 - CURVAS DE NÍVEL PARA O ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR (D ₀₀₁) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ODA E DA TEMPERATURA	114
FIGURA 40 - ESPECTRO DE FTIR DA HA CALCINADA E NÃO CALCINADA.	116
FIGURA 41 - DIFRATOGRAMA DA HA SINTETIZADA PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA EM FASE AQUOSA.	117
FIGURA 42 - MICROGRAFIA DA HA SINTETIZADA PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.	118
FIGURA 43 - RESULTADO DE EDS (ANÁLISE PONTUAL) DA HIDROXIAPATITA SINTETIZADA.	118
FIGURA 44 - ESPECTRO DE FTIR DE UHMWPE.	119
FIGURA 45 - DIFRATOGRAMA DE UHMWPE	120
FIGURA 46 - MICROGRAFIA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDA PARA O UHMWPE.	121
FIGURA 47 - PERFIS DE DRX DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS APÓS A SINTERIZAÇÃO/MOLDAGEM POR COMPRESSÃO.	122
FIGURA 48 - PERFIS DE DRX DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS APÓS A SINTERIZAÇÃO/MOLDAGEM POR COMPRESSÃO.	123
FIGURA 49 - CURVAS DE DSC DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS ANTES DA SINTERIZAÇÃO/MOLDAGEM POR COMPRESSÃO.	125
FIGURA 50 - CURVAS DE DSC DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS ANTES DA SINTERIZAÇÃO/MOLDAGEM POR COMPRESSÃO.	126
FIGURA 51 - ESPECTRO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS.	127
FIGURA 52 - MICROGRAFIAS DE MEV DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS	129
FIGURA 53 - MAPA DOS ELEMENTOS SI E CÁLCIO DOS COMPÓSITOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).	130
FIGURA 54 - CURVA TÍPICA DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS.	131
FIGURA 55 - MÓDULO DE YOUNG DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS. OS VALORES REPRESENTAM A MÉDIA ± ERRO PADRÃO DA MÉDIA (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	132

FIGURA 56 - RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS. OS VALORES REPRESENTAM A MÉDIA ± ERRO PADRÃO DA MÉDIA (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	133
FIGURA 57 - COEFICIENTE DE ATRITO DE UHMWPE, UHMWPE/HA E UHMWPE/HA/BO-10%. OS VALORES REPRESENTAM A MÉDIA ± ERRO PADRÃO DA MÉDIA EM TRIPLICATA.	135
FIGURA 58 - COEFICIENTES DE ATRITO DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS (GRÁFICO REPRESENTATIVO).....	136
FIGURA 59 - RUGOSIDADE MÉDIA DO UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS. OS VALORES REPRESENTAM A MÉDIA ± ERRO PADRÃO DA MÉDIA (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	137
FIGURA 60 - TAXA DE DESGASTE DE UHMWPE, UHMWPE/HA E UHMWPE/HA/BO-10%. OS VALORES REPRESENTAM A MÉDIA ± ERRO PADRÃO DA MÉDIA (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	138
FIGURA 61 - MORFOLOGIA DO DESGASTE DE UHMWPE, UHMWPE/HA E UHMWPE/HA/BO-10%	140
FIGURA 62 - MICROGRAFIAS DE MEV DE UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% E UHMWPE/HA/BO-10% APÓS A IMERSÃO EM SBF.....	142
FIGURA 63 - GANHO DE MASSA DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS APÓS A IMERSÃO EM SBF DURANTE 14 DIAS E 21 DIAS (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	143
FIGURA 64 - ABSORÇÃO DA ÁGUA DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS APÓS A IMERSÃO EM SBF DURANTE 14 E 21 DIAS. OS VALORES REPRESENTAM A MÉDIA ± ERRO PADRÃO DA MÉDIA (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	144
FIGURA 65 - HEMÓLISE DE GLÓBULOS VERMELHOS APÓS A INCUBAÇÃO DE AMOSTRAS DE UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% E UHMWPE/HA/BO-10% COM SANGUE TOTAL (MÉDIAS SEGUIDAS DE MESMA LETRA NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE ENTRE SI, PELO TESTE DE TUKEY A 5% DE PROBABILIDADE).	146

FIGURA 66 - MICROGRAFIAS DE MEV DE PLAQUETAS ADERENTES EM
DIFERENTES AMOSTRAS: UHMWPE, UHMWPE/HA,
UHMWPE/HA/BO-5% E UHMWPE/HA/BO-10%..... 148

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES DE TRAÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS GERALMENTE USADOS NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS PARA APLICAÇÃO NA SUBSTITUIÇÃO TOTAL DA ARTICULAÇÃO.	41
TABELA 2 – COEFICIENTE DE FRICÇÃO DINÂMICO DE ALGUNS POLÍMEROS USADOS NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS PARA SUBSTITUIÇÃO TOTAL DE ARTICULAÇÃO.....	42
TABELA 3 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DE UHMWPE E DE OUTROS POLIETILENOS.	44
TABELA 4 - DISTRIBUIÇÃO DA CARGA NA CAMADA DA ESMECTITA.	52
TABELA 5 - BIOMATERIAIS MAIS COMUNS PARA APLICAÇÕES ORTOPÉDICAS.....	57
TABELA 6 - POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS REFORÇADOS COM HA.	63
TABELA 7 - POLÍMEROS SINTÉTICOS REFORÇADOS COM HA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.	67
TABELA 8 - PROCESSAMENTO DE UHMWPE/HA E SUA RELAÇÃO COM PROPRIEDADES.....	71
TABELA 9 - EXPERIMENTOS DEFINIDOS DE ACORDO COM A METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2 ² COM PONTO CENTRAL PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE ODA NO VALOR DO ESPAÇAMENTO INTERLAMELAR DA BENTONITA.	83
TABELA 10 - FORMULAÇÕES DOS MATERIAIS TRATADOS EM MOINHO PLANETÁRIO DE ALTA ENERGIA.	89
TABELA 11 - PARÂMETROS DE MOLDAGEM POR COMPRESSÃO DE UHMWPE SEGUNDO A ISO2818.....	91
TABELA 12 – CONDIÇÕES DE PROCESSO DE MOLDAGEM	91
TABELA 13 - CONDIÇÕES DE PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO/MOLDAGEM POR COMPRESSÃO	92
TABELA 14 - SOLUÇÕES E SEQUÊNCIA DE ADIÇÃO NA PREPARAÇÃO DO SBF.....	97
TABELA 15 - POSIÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE GRUPOS DE ÁTOMOS CORRESPONDENTES A BANDAS DE VIBRAÇÃO NO IR NO INTERVALO DE 4000-400 CM ⁻¹	104
TABELA 16 - VALORES DO NÚMERO DE ONDA PARA A BANDA ANTIASSIMÉTRICA DO GRUPO CH ₂ -[YAS(CH ₂)] DA BENTONITA TRATADA COM ODA COM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E DE CONCENTRAÇÃO DE ODA.	105

TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DEPENDENTE [YAS(CH ₂)]	105
TABELA 18 - VALORES DE D ₀₀₁ DA BENTONITA ORGANOFÍLICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO.	113
TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA-ESPAÇAMENTO BASAL (D ₀₀₁) ...	113
TABELA 20 - PARÂMETROS DE CRISTALIZAÇÃO DE UHMWPE E SEUS COMPÓSITOS ANTES (A) E DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO/MOLDAGEM (B).	126

LISTA DE ABREVIATURAS

PEG	Poli(etileno)glicol
UHMWPE	Poli(etileno) de ultra alto peso molecular
BO	Bentonita organofílica
HA	Hidroxiapatita
SBF	Fluido sanguíneo simulado
ODA	Octadecilamina
PEAD	Poli(etileno) de alta densidade
PMMA	Polimetilmetacrilato
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PA	Poliamida
PE	Poli(etileno)
PP	Polipropileno
PGA	Poli(ácido glicólico)
PCL	Policaprolactona
PC	Policarbonato
PLGA	poli(L ácido láctico-co-ácido glicólico)
PHB	Poli-3-hidroxibutirato
PVA	Poli(acetato de vinila)
IR	Espectroscopia na região de Infravermelho

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	33
1.1	JUSTIFICATIVA.....	36
1.2	OBJETIVOS.....	39
1.2.1	<i>Objetivo geral</i>	39
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	39
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
2.1	POLIETILENO DE ULTRA ALTA PESO MOLECULAR (UHMWPE) ..	41
2.2	HIDROXIAPATITA	46
2.3	ARGILA ORGANOFÍLICA	47
2.3.1	<i>Argilas e argilo minerais</i>	47
2.3.2	<i>Estrutura e classificação de minerais de argila</i>	48
2.3.2.1	Classificação	49
2.3.3	<i>Esmectitas</i>	51
2.3.3.1	Bentonita.....	53
2.3.4	<i>Argila organofílica</i>	54
2.4	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM HA.....	56
2.4.1	<i>Compósitos de HA reforçados com polímeros biodegradáveis</i>	60
2.4.2	<i>Polímeros bioestáveis reforçados com HA</i>	64
2.4.2.1	Compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular reforçados com HA (UHMWPE/HA)	68
2.4.2.1.1	Processamento dos compósitos UHMWPE/HA	68
2.4.2.1.2	Propriedades: desgaste e dureza	72
2.4.2.1.3	Biocompatibilidade de HA e compósitos UHMWPE/HA	74
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	81
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	81
3.2.1	<i>Síntese da bentonita organofílica</i>	81
3.2.2	<i>Síntese da hidroxiapatita</i>	84
3.2.3	<i>Caracterização dos materiais</i>	85
3.2.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho em transformadas de Fourier - FTIR	85
3.2.3.2	Difração de Raios-X.....	86
3.2.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	86
3.2.3.4	Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	87

3.3	PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR REFORÇADO COM HIDROXIAPATITA E ARGILA ORGANOFÍLICA	87
3.3.1	<i>Homogeneização em moinho periquito</i>	88
3.3.2	<i>Ultrassonificação</i>	88
3.3.3	<i>Formulação de UHMWPE+HA+BO e UHMWPE+HA</i>	89
3.3.4	<i>Moagem em moinho de bolas planetário</i>	89
3.3.5	<i>Sinterização-Moldagem por compressão</i>	90
3.3.6	<i>Caracterização mecânica</i>	92
3.3.7	<i>Caracterização tribológica</i>	93
3.4	CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA <i>IN VITRO</i> DO COMPÓSITO UHMWPE/HA-BO	95
3.4.1	<i>Degradação in vitro em SBF</i>	95
3.4.2	<i>Hemocompatibilidade</i>	98
3.4.3	<i>Preparação de amostras de sangue</i>	98
3.4.4	<i>Potencial hemolítico</i>	98
3.4.5	<i>Adesão plaquetária</i>	99
3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	99
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1	SÍNTESE DA BENTONITA ORGANOFÍLICA.....	101
4.1.1	<i>Estudo da conformação das moléculas de octadecilamina nas galerias da montmorilonita</i>	101
4.1.2	<i>Efeito da temperatura e concentração de ODA no espaço interlamelar</i>	108
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA HA	115
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR	119
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR REFORÇADO COM HIDROXIAPATITA E POR BENTONITA ORGANOFÍLICA	121
4.4.1	<i>Difração de Raios X</i>	121
4.4.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	124
4.4.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho tratada com transformadas de Fourier - FTIR</i>	127
4.4.4	<i>Caracterização morfológica por MEV</i>	128
4.5	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	131
4.6	CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA	135
4.6.1	<i>Coefficiente de atrito</i>	135
4.6.2	<i>Desgaste</i>	138
4.7	CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA DOS COMPÓSITOS	141

4.7.1	<i>Degradação in vitro com SBF</i>	141
4.7.2	<i>Avaliação da hemocompatibilidade dos compósitos</i>	145
4.7.2.1	Potencial hemolítico.....	146
4.7.3	<i>Adesão Plaquetária</i>	147
5	CONCLUSÕES	151
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

1 INTRODUÇÃO

Doenças articulares e fraturas ósseas são problemas que afetam os seres humanos e os animais desde os tempos antigos. Estes problemas ósseos podem ser causados pelo envelhecimento, injúria durante a prática de atividades esportivas, acidentes ou ainda por cânceres ósseos ou por outras doenças.

Desde os tempos antigos até os dias atuais, tentativas diferentes e inovadoras para o tratamento destas doenças ósseas têm sido desenvolvidas com sucesso. Porém, também muitos projetos têm fracassado (MACLENNAN, 1999).

Um dos procedimentos usuais e iniciais para o tratamento das doenças ósseas inclui a fisioterapia e o uso de medicamentos anti-inflamatórios. Contudo, quando essas práticas não têm resultados positivos, normalmente a opção restante são os procedimentos cirúrgicos, com a maioria das situações envolvendo a substituição da articulação doente por uma articulação artificial. Esse procedimento é denominado por artroplastia. A substituição de um osso danificado, por exemplo, por um material artificial permite que a dor do paciente seja reduzida e as atividades diárias praticamente sejam reestabelecidas à normalidade. Logo, estes procedimentos de substituição total de articulações são considerados um dos avanços cirúrgicos mais importantes do século passado (TREBŠE, MIHELIC, 2012).

Nos dias atuais existem vários materiais para a substituição óssea, nomeadamente: metal-polietileno, cerâmica-polietileno, cerâmica-cerâmica e cerâmica-metal (KNIGHT et al., 2011). As articulações do tipo metal-polímero são as mais usadas por possuem um alto desempenho clínico. Porém, quando usados por muito tempo, eles liberam partículas devido à elevada taxa de desgaste. Por outro lado, os materiais do tipo metal-metal são usados com vista a reduzir a taxa de desgaste. No entanto, estes materiais liberam partículas com dimensões micrométricas, os quais desencadeiam uma série de eventos biológicos nefastos. Os materiais do tipo cerâmica-cerâmica apresentam uma excelente biocompatibilidade e ótima resistência ao desgaste; porém, resultados clínicos com estes materiais não são satisfatórios e relata-se instabilidade mecânica (SAVARINO et al., 2006; TIPPER et al., 2006; HOSMAN et al., 2010).

O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) tem sido considerado como o “material padrão de ouro” utilizado em aplicações de artroplastia (BAENA et al., 2015). Esta designação é devido ao fato deste

polímero apresentar excelentes propriedades mecânicas, ótima inércia química e biológica e boa resistência ao desgaste quando comparado a outros polímeros bioestáveis, como o polietileno de alta densidade. Apesar de apresentar boas propriedades, quando aplicado como junta em articulações do tipo metal-polietileno e submetido a movimentos regulares, sofre desgaste geralmente associada a sua alta ductilidade e dureza, baixa rigidez e baixo módulo de Young (BHUSHAN, 2003).

As partículas resultantes da degradação são um dos maiores problemas visto que causam osteólise. Este fenômeno de osteólise se inicia com a fagocitose de partículas de desgaste geradas devido ao movimento da articulação entre os componentes do mancal de apoio e ativação de macrófagos e células do corpo estranho. Esta reação ao corpo estranho tem como principal função eliminar as infecções de origem bacteriana e sob estas circunstâncias as bactérias internalizadas serão digeridas e degradadas.

Pesquisas anteriores sugerem que, dependendo do tamanho de partículas, diferentes respostas biológicas podem ser observadas. Por exemplo, partículas menores que 10 μm podem ser fagocitadas com facilidade quando comparadas com partículas de desgaste maiores (GOODMAN et al., 2006; INGRAM et al., 2002). Outro aspecto a ser levado em consideração é a morfologia das partículas, pois partículas alongadas causam mais reação inflamatória do que as esféricas (FANG et al., 2006).

As propriedades mecânicas são de grande importância quando as inserções UHMWPE são submetidas às tensões de contato elevadas que podem exceder o limite de elasticidade do UHMWPE, levando à deformação permanente e à ruptura catastrófica e falha do implante.

Um dos requisitos importantes no desenvolvimento de biomateriais para aplicação ortopédica é a biocompatibilidade e a capacidade de regeneração óssea. Alguns materiais à base de polímeros apresentam boa tribologia, boas propriedades mecânicas, mas fraca biocompatibilidade e regeneração óssea, o que ainda deixa este campo em desenvolvimento, muito fértil.

A fim de melhorar as propriedades do UHMWPE e, conseqüentemente, reduzir os problemas que têm causado a perda do implante, vários avanços tecnológicos foram realizados. Uma das possibilidades é a reticulação da estrutura molecular do polímero com a exposição à radiação gama. Apesar de este processo resultar na redução significativa da taxa de desgaste por abrasão, algumas propriedades mecânicas são prejudicadas, a exemplo da resistência ao impacto devido ao aumento da fragilidade. Porém, as partículas de desgaste liberadas por

materiais elaborados com UHMWPE reticulado são de menor tamanho e estas têm uma maior contribuição nos processos da osteólise, que culminam com a perda do implante (ILLGEN et al., 2009; BAENA et al., 2015).

Outra forma para melhorar o desempenho mecânico do UHMWPE é o seu reforço com biocerâmicas como a hidroxiapatita (HA). Resultados promissores foram obtidos por vários grupos (FANG et al., 2005; 2006; 2007; ABADI et al., 2010; AHMAD et al., 2012; PANIN et al., 2012; JAGGI et al., 2015; MIRSALEHI et al., 2015; HUANG et al., 2017). Os resultados obtidos apontam que a adição de HA realmente melhora as propriedades tribológicas, mecânicas e de biocompatibilidade do material resultante. Porém, problemas interfaciais entre o UHMWPE e HA são reportados como um dos pontos críticos para a obtenção de um compósito para a aplicação em implantes. Nesta direção, agentes compatibilizantes dos elementos de compósito com a matriz polimérica têm sido empregados na tentativa de minimizar estes efeitos negativos.

Neste âmbito, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver o compósito de polietileno de ultra alto peso molecular reforçado com hidroxiapatita e bentonita organofílica com propriedades mecânicas, tribológicas e de biocompatibilidade melhoradas. Com este trabalho espera-se obter um compósito com propriedades mecânicas, tribológicas e de biocompatibilidade, como consequência da adição da bentonita organofílica. A bentonita possui minerais como montmorilonita, quartzo, entre outros, que possuem silício na sua estrutura. Segundo Hench (2009), o silício, um dos componentes da bentonita, tem um papel essencial na mineralização e na ativação de genes no processo de regeneração de ossos. Por isso, espera-se que o compósito resultante tenha propriedades de regeneração óssea melhorada.

Com vistas ao alcance do objetivo previamente traçado, três etapas foram seguidas, a saber:

- (i) produção da bentonita organofílica;
- (ii) estudo do efeito da adição da bentonita organofílica nas propriedades mecânicas e tribológicas do biocompósito;
- (iii) estudo da degradação *in vitro* do compósito e da hemocompatibilidade.

1.1 JUSTIFICATIVA

A demanda recente por substituição óssea está crescendo devido ao aumento da população idosa. Grande parte é formada por pacientes que sofrem com injúrias causadas por práticas desportivas, por acidentes de trânsito e por câncer ósseo. Estas situações têm motivado várias pesquisas com o objetivo de desenvolver materiais aprimorados e capazes de substituir as funções estruturais dos ossos em humanos e em animais.

O desenvolvimento de materiais compósitos com matrizes de polietileno de alta densidade contendo hidroxiapatita tem sido objeto de muitos estudos científicos e tecnológicos. A grande vantagem de usar a hidroxiapatita como reforço é o fato de ser um composto biocompatível com as células humanas e animais, por ter a sua composição química e estrutura cristalina similar à fase mineral dos ossos humanos e animais (MIRSALEHI et al., 2015). Porém, devido às baixas propriedades mecânicas da hidroxiapatita estes materiais cerâmicos não são empregados de forma pura, mas sim como elementos de materiais compósitos de matrizes poliméricas (YAMAGUCHI et al., 2001). O uso da hidroxiapatita também como fase de reforço em compósitos poliméricos para aplicação em implantes e para a substituição de ossos foi introduzido por Bonfield e colaboradores em 1980 (BONFIELD et al., 1981). Os autores relataram um efeito positivo da hidroxiapatita nas propriedades mecânicas do compósito PEAD/HA. Demonstraram que a hidroxiapatita reforça a matriz de PEAD e resulta no aumento do módulo de Young.

Embora o PEAD tenha sido muito usado como matriz polimérica para os compósitos de substituição óssea, suas propriedades mecânicas e tribológicas são inferiores ao polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), como resistência a tração, resistência ao impacto (KURT, 2015). No entanto, apesar de polietileno de ultra alto peso molecular possuir muitas vantagens, o seu módulo de Young e a sua dureza são baixos e apresenta, o que limita o seu desempenho a longo prazo como componentes de implantes.

Atualmente existem vários métodos para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas do UHMWPE. Uma alternativa é envolver a sua estrutura molecular com materiais inorgânicos e orgânicos que favoreçam as interações secundárias entre as moléculas do polímero. A outra é promover a reticulação das moléculas poliméricas. Muitos materiais inorgânicos, como a argila organofílica, o composto Walosita, o óxido de zinco, entre outros já foram empregados com sucesso no reforço do UHMWPE. Nestes estudos, as propriedades mecânicas e tribológica do

UHMWPE foram melhoradas, porém alguns destes reforços possuem pouca ou nenhuma bioatividade junto aos tecidos ósseos (ALAM et al., 2015, BAENA et al., 2015).

Neste sentido, a hidroxiapatita, uma biocerâmica, tem sido aplicada na produção de compósitos com UHMWPE com vistas às aplicações biomédicas. Os compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular reforçados com hidroxiapatita já são desenvolvidos consolidados e com muitas melhorias nas suas propriedades mecânicas e tribológicas (FANG et al., 2005; 2006; 2007; ABADI et al., 2010; AHMAD et al., 2012; PANIN et al., 2012; JAGGI et al., 2015; MIRSALEHI et al., 2015).

Apesar dos avanços com estes compósitos e com as melhorias das propriedades mecânicas e tribológicas quando comparado com os demais polímeros, alguns desafios ainda prevalecem e devem ser resolvidos para os compósitos de UHMWPE e hidroxiapatita. Por exemplo, os desafios no seu processamento. A elevada viscosidade do UHMWPE dificulta o processamento do compósito e gera perfis de elevada taxa de cisalhamento, que podem comprometer a homogeneização e promover a degradação prematura do material. Nesta situação, a parafina líquida tem sido usada como agente lubrificante e para favorecer o processamento do UHMWPE e dos seus compósitos com menor taxa de cisalhamento (FANG et al., 2007; MIRSALEHI et al., 2015). Estudos demonstraram que o uso da parafina líquida no processamento do polímero resulta na melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas do compósito (LIU et al., 2014). FANG et al. (2006) e sugerem que a parafina líquida aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas do UHMWPE, além de favorecer a penetração das partículas de HA nos espaços interfibrilares durante os processos de extrusão.

Outro desafio importante são as características de interface entre as partículas de hidroxiapatita e as moléculas do polietileno de ultra alto peso molecular. Este é um fator importante na definição das propriedades mecânicas e tribológicas do compósito UHMWPE/HA em estado sólido. A fraca adesão e interação entre as duas fases do compósito resulta em falhas de interface e, conseqüentemente, a produção de compósitos com propriedades mecânicas prejudicadas, especialmente aos esforços de tração e de flexão (SUPOVÁ, 2009).

A hidroxiapatita e o polietileno de ultra alto peso molecular têm interações físicas de interface fracas, o que limita a distribuição de cargas geradas por esforços através das interfaces e concentra tensões residuais (ROEDER et al., 2008). Este problema pode ser atenuado com a

modificação superficial da hidroxiapatita usando ácidos orgânicos, silanos, polietileno glicol (PEG), entre outros (SUPOVÁ, 2009).

Entretanto, apesar dos avanços com estudos para a melhoria das características de interface entre o UHMWPE e a HA, muitos trabalhos ainda são necessários para tornar estes compósitos mais resistentes e com maior durabilidade. Na literatura ainda não foram encontrados trabalhos que avaliam o efeito da adição de nanoargilas funcionalizadas como agentes de compatibilização entre as moléculas do UHMWPE e as partículas de HA, a exemplo da bentonita organofílica. Esta compatibilização, também tratada como acoplamento, poderá modificar de forma positiva as propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos UHMWPE/HA.

Em tese, espera-se que com adição de bentonita organifilizada no compósito UHMWPE/HA os seguintes efeitos sejam observados: i) que a interação física entre as moléculas do polímero UHMWPE e as partículas de hidroxiapatita sejam favorecidas e como consequência as propriedades mecânicas do compósito sejam beneficiadas; ii) que a bentonita compatibilize a matriz polimérica de UHMWPE com as partículas de HA e favoreça a homogeneização das partículas de hidroxiapatita e com isso beneficie as propriedades mecânicas e o processo de recalcificação sobre a superfície do compósito; iii) que devido à compatibilização entre a matriz polimérica de UHMWPE e as partículas de HA, as superfícies do compósitos apresentem menor rugosidade e, com isso, proporcionem menores coeficientes de fricção e melhorem as propriedades tribológicas.

Neste sentido, este trabalho contempla o desenvolvimento do compósito de polietileno de ultra alto peso molecular–hidroxiapatita reforçado com bentonita organofílica modificada com octadecilamina. Isso se faz a fim de obter um material com propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas sem afetar significativamente as propriedades biológicas *in vitro* e a capacidade de indução de crescimento de apatitas.

Para a organifilização da bentonita, inicialmente será estudado o efeito simultâneo da temperatura e da concentração da octadecilamina no espaço interlamelar da bentonita, de modo a se encontrar a condição que proporcione à produção de bentonitas organofílicas com maior distância interlamelar. A temperatura e a concentração foram escolhidas como fatores visto que, na literatura, não foram encontrados trabalhos que estudam diretamente o efeito simultâneo destes fatores no espaçamento basal.

A melhor condição de temperatura e concentração é aquela que irá resultar numa bentonita organofílica com maior espaçamento basal. De

referir que quanto maior o espaço basal maior será a chance de obter um compósito com maior razão intercalação/esfoliação o que culminará com a melhoria da interface bentonita organofílica, HA e UHMWPE no compósito.

A etapa da organofilização da bentonita é considerada importante, pois é necessário garantir a melhor condição de interação da nanoargila com a matriz polimérica. A incorporação de cátions orgânicos por intercalação no espaço interlamelar da bentonita reduzirá a energia superficial da nanoargila e resultará no aumento do espaço interlamelar. Estes cátions poderão interagir com a matriz polimérica e melhorar as qualidades das interfaces entre o polímero e a parte inorgânica.

Na segunda etapa do trabalho, foi avaliado o efeito da adição da bentonita organofílica nas propriedades mecânicas e tribológicas do biocompósito. Foram feitas formulações, fixando a quantidade de HA em 20% e um máximo de bentonita organofílica em 10%.

A última etapa do trabalho teve como foco a avaliação das propriedades biológicas *in vitro* do biocompósito. Nesta etapa, ensaios biológicos *in vitro* com o objetivo de avaliar a biodegradação dos compósitos em SBF com vista a: avaliar a degradação do material nessa solução e a possibilidade de ligação-óssea do compósito, examinando a capacidade da formação de apatita na sua superfície quando este for imerso no fluido corporal simulado (SBF) com concentrações de íons quase iguais às do plasma sanguíneo humano.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um compósito de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) reforçado com hidroxapatita (HA) e bentonita organofílica (BO) para aplicações biomédicas – UHMWPE/HA-BO.

1.2.2 Objetivos específicos

- (i) avaliar o efeito da temperatura e da concentração de octadecilamina (ODA) no espaçamento interlamelar da bentonita organofílica;
- (ii) avaliar a influência da proporção de bentonita organofílica nas propriedades mecânicas e tribológicas do compósito (UHMWPE/HA);

- (iii) avaliar a influência da proporção da bentonita organofílica nas propriedades microestruturais e físico-químicas do compósito (UHMWPE/HA);
- (iv) avaliar a capacidade de degradação in vitro do UHMWPE e seus compósitos;
- (v) avaliar a hemocompatibilidade do UHMWPE e seus compósitos;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietileno de ultra alta peso molecular (UHMWPE)

O UHMWPE é um polímero com excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas (KURTZ, 2004). As propriedades mais notáveis são: a inércia química, a autolubrificação, a resistência ao impacto e a resistência à abrasão (KURT, 2004). Devido a estas características, tem sido usado desde 1950 em várias aplicações médicas, com maior destaque na área de implantes ortopédicos.

Este material também tem sido usado na substituição total e parcial de articulação. Duas propriedades determinam a prioridade na pesquisa e aplicação deste polímero como biomaterial. A primeira é o módulo de elasticidade (Tabela 1), que é próximo ao módulo de elasticidade do osso cortical humano (PARK; LAKES, 1992). A segunda é o coeficiente de fricção (Tabela 2). O UHMWPE possui o mais baixo coeficiente de fricção entre os polímeros que exibiram menor desgaste de implantes e o risco para pacientes (KATTI, 2004). Apesar do sucesso do UHMWPE na aplicação em procedimento restaurativo, este polímero possui um tempo de vida útil bastante limitado. O desgaste é um dos fatores que influencia na longevidade do implante (KNIGHT et al., 2011; BAENA et al., 2015).

Tabela 1 - Propriedades de tração de alguns polímeros geralmente usados na produção de compósitos para aplicação na substituição total da articulação.

Polímero	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (J/m)	Elongação
UHMWPE	39-48	1	Not break	350-525
PEAD	22-31	1,8	21-214	10-1200
PMMA	2,55	4,5	-	-
PEEK	110	8,3	-	-

Fonte: adaptado de Schmitt (1985), Ramakrishna et al. (2001) e Katti (2004).

A estrutura é formada por ligações covalentes C-C e nesta estrutura existem regiões ordenadas e outras desordenadas (Figura 1), isto é, regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. A fase cristalina contém cadeias embebidas em lamelas altamente orientadas, com cristais ortorrômbicos na estrutura (LIN; ARGON, 1994). As lamelas possuem de 10 a 50 nm de espessura e de 10 a 50 m de comprimento (KURT, 2004)

e orientados aleatoriamente dentro da fase amorfa com moléculas ligando lamelas individuais umas as outras (SOBIERAJ, RIMNAC, 2009).

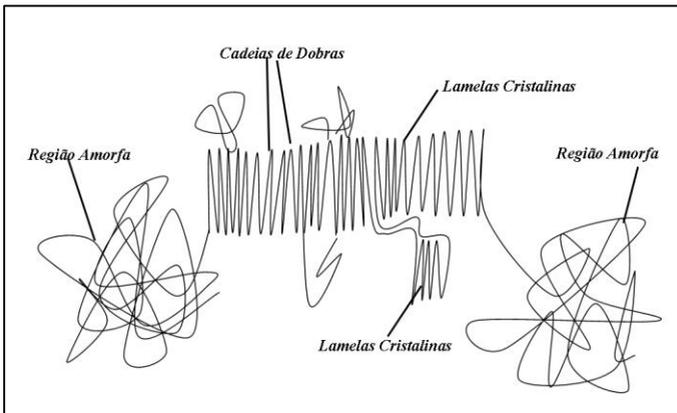
Tabela 2 – Coeficiente de fricção dinâmico de alguns polímeros usados na produção de materiais para substituição total de articulação.

Polímero	Coeficiente de fricção dinâmico		
	Seco	Água	Óleo
UHMWPE	0,10 – 0,22	0,05 – 0,10	0,05 – 0,08
NYLON 6,6	0,15 – 0,40	0,14 – 0,19	0,02 – 0,11
PA	0,12 – 0,20	0,10 – 0,12	0,08 – 0,10
PTFE	0,01 – 0,25	0,04 – 0,08	0,04 – 0,05

Fonte: adaptado de Nicholson (2002).

É importante destacar que o grau de cristalinidade de UHMWPE e seus compósitos pode ser influenciado por uma dose integral de radiação gama (STEPHENS et al., 2005; MARTÍNEZ-MORLANES et al., 2011) e pela alta pressão de cristalização (BISTOLFI et al., 2008). Por exemplo, Martinez-Morlaneses et al (2011) observaram um aumento considerável da cristalinidade após o tratamento do compósito de UHMWPE reforçado com nanotubos de carbono com uma dose de radiação gama.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do polietileno de ultra alto peso molecular.

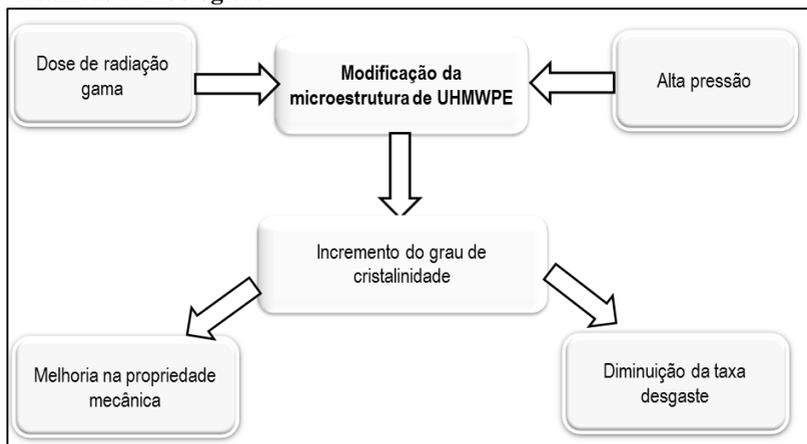


Fonte: adaptado de Kurt (2004).

As propriedades mecânicas e físicas do UHMWPE são influenciadas pela sua cristalinidade. Por exemplo, a elevada dureza, rigidez estão diretamente relacionadas com o maior grau de cristalinidade. Karrupiah et al. (2008) demonstraram que o elevado grau de

crystalinidade de UHMWPE resultou em menor força de atrito e um aumento da resistência na micro e nanoescala. Na nanoescala, a estrutura lamelar pareceu afetar a resistência ao desgaste e mostrou que um aumento na cristalinidade também resultou em profundidade e largura na diminuição do desgaste (KARRUPAIH et al., 2008). Estes resultados corroboram fortemente com os do Simis et al. (2006), que relacionaram as propriedades mecânicas em termos de fração de massa cristalina, tamanho e distribuição de lamelas (Figura 2).

Figura 2 - Relação entre a microestrutura, cristalinidade, propriedades mecânicas e tribológicas.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017)..

Outros fatores importantes em materiais poliméricos são as transições térmicas. Geralmente, muitos polímeros apresentam três tipos de transições térmicas: (1) temperatura de transição vítrea; (2) temperatura de fusão e; (3) temperatura de fluxo. O UHMWPE apresenta uma temperatura de transição vítrea perto de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de fusão de $137\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo que a temperatura de fluxo depende da massa molecular do polímero.

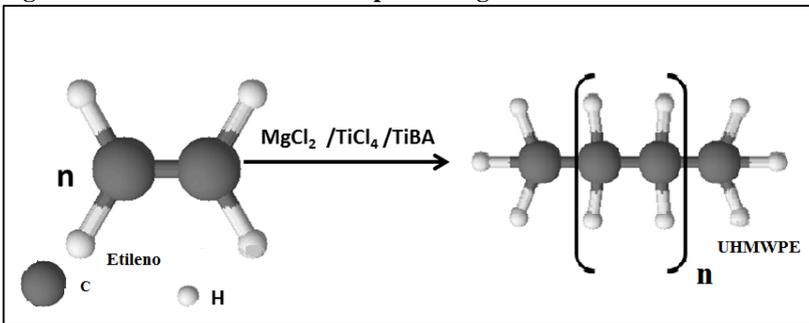
Os polietilenos com massa molecular abaixo de 500.000 g/mol apresentam a temperatura de fluxo. Por outro lado, polímeros com massa molecular superior a 500.000 g/mol apresentam muito emaranhamento na cadeia, o que dificulta a fluidez do polímero. Por estas razões, o UHMWPE não apresenta a temperatura de fluxo. Outras propriedades térmicas do UHMWE e de outros polietilenos estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades térmicas de UHMWPE e de outros polietilenos.

Propriedades térmicas	PEAD	PEMD	PEBD	PELBD	UHMWPE
Temperatura de fusão (Tm) (oC)	126-135	120-125	105-118	126	130-135
Temperatura de transição vítrea (Tg) (oC)	-110	-110	-110	-110	-120
Capacidade térmica cp (KJ/KgK)	2,1-2,7		2,1-2,5		1,7-1,8
Condutividade térmica (W/m.K)	0,38-0,51		0,32-0,40		0,41
Entalpia de fusão (KJ/mol)	3,9-4,1		3,9-4,1		
Entropia de fusão (J/(K.mol))	9,6-9,9		9,6-0,9		

Fonte: adaptado de Martiensen e Warlimont (2006).

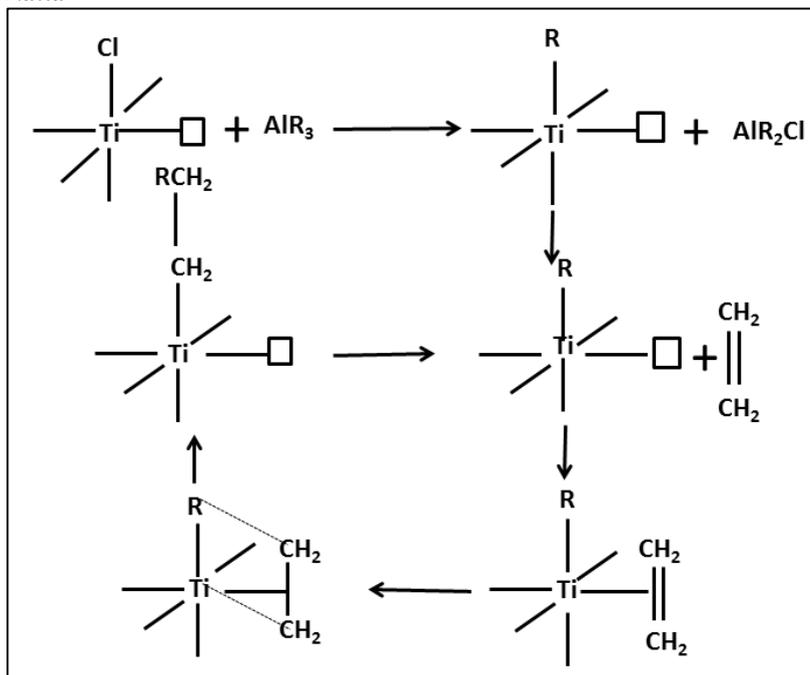
O UHMWPE pode ser sintetizado a partir do gás etileno usando o processo de Ziegler-Natta (Figura 3) em meio contendo o solvente tetracloreto de titânio (TiCl₄) como catalisador (JAMJAH et al., 2008; PADMANABHAN et al., 2009).

Figura 3 - Síntese de UHMWPE a partir de gás etileno.

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017)..

O catalisador de Ziegler-Natta é uma combinação de compostos contendo um metal de transição e um alquil alumínio. É importante mencionar que vários cientistas propuseram o mecanismo de polimerização do etileno, porém, o mais aceito foi proposto por Cossee em 1964. Segundo o mecanismo de Cossee o Ti reage com co-catalisador produzindo um espaço vazio (vacância). A ligação π do monômero coordena o espaço vazio. Depois, o anel com membros é formado como estado de transição, a ligação σ Ti-C é quebrada e uma molécula do monômero é inserida (Figura 4) (NAKATANI et al., 2015).

Figura 4- Mecanismo de polimerização de etileno via processo de Ziegler-Natta



Fonte: adaptado de Nakatani et al. (2015).

Devido à elevada viscosidade do UHMWPE, processos convencionais de processamento, como moldagem por injeção, e extrusão, não são viáveis. Por isso, a síntese de compósitos de UHMWPE é um desafio muito grande quando comparado a outros polímeros. As técnicas convencionais de processamento de polímeros são praticamente impossíveis de serem aplicadas sem ajuda de solventes (Figura 5) ou adição de polietileno de alta densidade (GAO, MACKLEY, 1994; AHMAD et al., 2012). Porém, apenas são conhecidos poucos solventes capazes de dissolver o UHMWPE. Estes solventes incluem o xileno, o óleo de parafina e a decalina (FANG et al., 2007, JAGGI et al., 2015; YEH et al., 2012). Contudo, o xileno não é viável por ser um solvente tóxico, o que acaba inviabilizando a aplicação do produto final na área biomédica.

2013). Para este fim, são usados diferentes métodos, incluindo a síntese e a extração a partir de produtos naturais.

A HA sintética possui um elevado grau de cristalinidade e, conseqüentemente, uma alta estabilidade estrutural (MALAKAUSKAITE-PETRULEVICIE et al., 2015). Porém, alguns métodos de síntese podem propiciar a adsorção de algumas espécies tóxicas na superfície que podem causar efeitos adversos nos tecidos vivos, inviabilizando a sua aplicação biomédica (MILOVAC et al., 2014). Por isso, a escolha de um método de síntese é importante de modo a garantir a segurança do material. Os métodos mais usados na síntese de HA incluem a mecano-síntese, o sol-gel, a precipitação química, a hidrotérmica e a microemulsão (KAVITHA et al., 2015). É importante destacar que quando o ácido fosfórico e o hidróxido são usados como reagentes no método de precipitação química, a reação decorre de acordo com a equação abaixo (Figura 7). Este método é vantajoso porque o subproduto é apenas água.

Figura 7 - Equação da reação de síntese de HA pelo método de precipitação química em meio aquoso.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A HA também pode ser extraída de fontes naturais, visto que ela constitui cerca de 70% de tecidos duros de vertebrados como, por exemplo, ossos e dentes. É importante destacar que a extração é vantajosa sob o ponto de vista de segurança biológica e econômica, visto que não são usadas substâncias tóxicas e as matérias-primas podem ser casca de ovos, ossos de peixes, etc.

2.3 Argila organofílica

2.3.1 Argilas e argilo minerais

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade (TEIXEIRA-NETO, 2009). O termo *argilas* refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (TEIXEIRA-NETO,

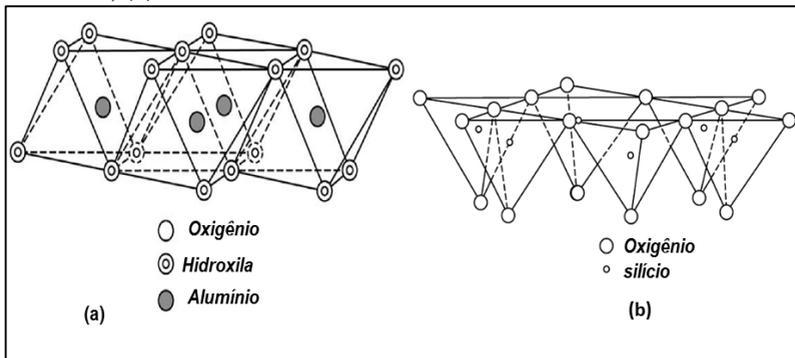
2009; BERGAYA, LAGALY, 2013). Estes materiais possuem uma elevada área superficial, a mais elevada dentre os minerais naturais conhecidos (TOURNASSAT et al., 2013).

A maioria das propriedades macroscópicas da argila está relacionada a processos físicos e químicos que ocorrem na sua superfície. Por sua vez, as propriedades de superfície de minerais de argila estão intimamente relacionadas com as suas propriedades cristalográficas (TOURNASSAT et al., 2013). Dentre os vários tipos de argilas, destaca-se a bentonita. Este material é constituído por cerca de 60 a 95% de montmorilonita (PAIVA et al., 2008). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios, como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita.

2.3.2 Estrutura e classificação de minerais de argila

Estruturalmente os argilominerais são definidos como silicatos de alumínio hidratados. A estrutura atômica dos minerais de argila é constituída basicamente por duas unidades: uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica (Figura 8). A folha octaédrica é composta por átomos de oxigênio e hidroxilas estreitamente embalados em que os átomos de alumínio, ferro e magnésio estão arranjados em coordenação octaédrica. É importante destacar que além dos átomos citados, cátions como Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} já foram identificados na folha octaédrica de argilo minerais (BRIGATTI et al., 2006).

Figura 8 - Esboços esquemáticos da estrutura dos argilominerais: (a) folha octaédrica; (b) folha tetraédrica.



Fonte: adaptado Murray (2007).

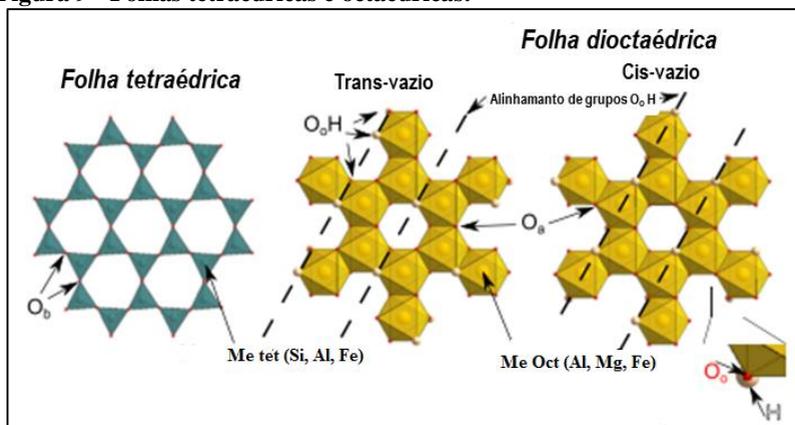
Quando o alumínio Al^{3+} é o cátion presente na folha octaédrica, apenas dois terços das posições possíveis são preenchidos de modo a equilibrar as cargas. Neste caso, o mineral é denominado dioctaédrico. Minerais de argila que apresentam esta estrutura com Al^{3+} como o principal cátion octaédrico (incluindo esmectita, illita e caulim), são o tipo predominante de minerais de argila em muitos ambientes sedimentares (TOURNASSAT et al., 2013). No caso em que o cátion presente na folha octaédrica é o Fe^{2+} e/ou o Mg^{2+} , todas as três posições estão preenchidas para balancear a estrutura, e o mineral é denominado trioctaédrico.

A segunda unidade estrutural é a camada tetraédrica de sílica, na qual o átomo de silício está equidistante de quatro átomos de oxigênio ou possivelmente hidroxilas dispostas na forma de um tetraedro com o átomo de silício no centro. Esses tetraedros estão dispostos de modo a formar uma rede hexagonal repetida indefinidamente em duas direções horizontais para formar o que é chamado de folha tetraédrica de sílica.

2.3.2.1 Classificação

O primeiro critério na classificação de minerais de argila é o seu tipo de camada: camadas com uma folha tetraédrica formam a camada tipo 1:1 (tetrahedral - octaedral, TO); camadas com duas folhas tetraédricas formam a camada tipo 2:1 (tetrahedral - octahedral - tetrahedral, TOT) (Figuras 9 e 10). Esmectita e illita têm a estrutura da camada 2:1, enquanto que o caulim tem a estrutura da camada 1:1 (TOURNASSAT et al., 2013).

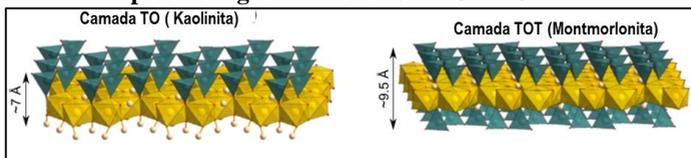
Figura 9 - Folhas tetraédricas e octaédricas.



Fonte: adaptado de TOURNASSAT (2013)

Neste contexto, estes dois tipos de camadas (TOT e TO) têm certas características específicas para cada camada. Uma destas características é a disposição espacial dos diferentes tipos de oxigênio. Por exemplo, em argilominerais com estrutura de camada tipo TO, uma superfície basal é a superfície do siloxano, enquanto que outra superfície é um plano tipo óxido metálico de oxigênios octaédricos protonados. Por outro lado, as camadas de argilominerais tipo TOT apresentam em ambas as superfícies siloxano, isto é, planos de oxigênio basal (TOURNISSATI et al., 2013).

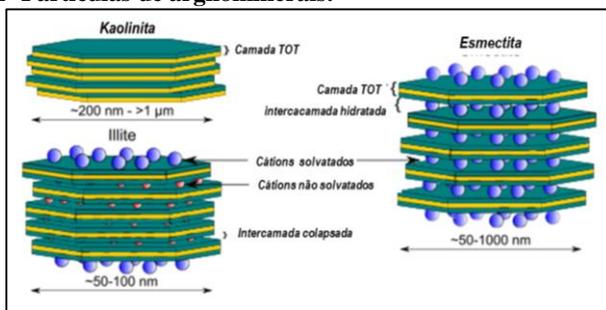
Figura 10 - Exemplos de argilo minerais com TO e TOT.



Fonte: adaptado de Tourmissati et al(2013) (caulinita)

Em camadas 2:1 (TOT) (Figura 11), cada local octaédrico é cercado por dois átomos de oxigênio octaédrico (Oo) e quatro átomos de oxigênio apical (Oa). Porém, nem todos os locais octaédricos têm a mesma geometria no que diz respeito às posições dos seus ânions Oo. Especificamente, um terço dos locais octaédricos é conhecido como *trans*-octaedro, porque os seus átomos Oo estão localizados em cantos opostos do octaedro; os sítios restantes de coordenação octaédrica são *cis*-octaedros porque os seus átomos Oo estão localizados na mesma borda do octaedro. Consequentemente, a camada TOT dioctaédrica pode ser ou *cis* ou *trans*-vago, dependendo se suas vagas octaédricas estão localizadas em sítios *cis* ou *trans*-octaédricos (Figura 13). Montmorilonita, um tipo comum de esmetita dioctaédrica, geralmente tem uma estrutura *cis*-vago, enquanto que illita apresenta tanto estruturas *cis* ou *trans*-vago (DRITS, ZVIAGINA, 2009; BRIGATTI et al., 2013).

Figura 11- Partículas de argilominerais.

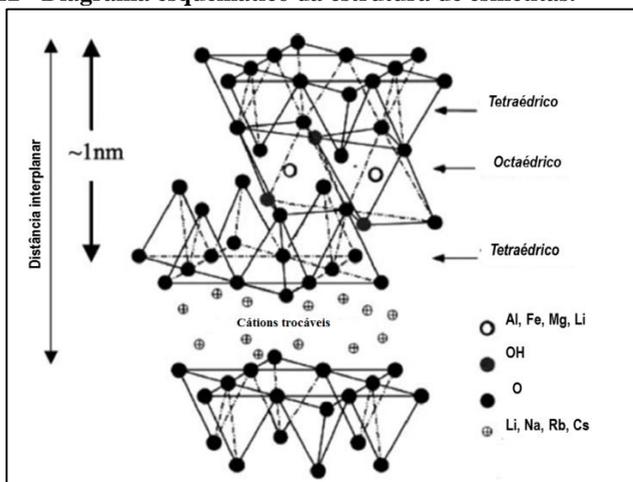


Fonte: adaptado de Tournissati et al(2013)

2.3.3 Esmeclitas

Esmeclita é o nome do grupo para vários aluminossilicatos hidratados de sódio, magnésio, ferro e lítio. Os nomes de minerais individuais do grupo são montmorilonita de sódio, montmorilonita de cálcio, saponita (Mg), nontronita (Fe), e hectorita (Li). Este grupo de minerais é composto por duas folhas de sílica tetraédricas com uma folha octaédrica central e é designado como um mineral com camada 2:1 (TOT) (Figura 12). A água e outros cátions ocupam o espaço entre as camadas 2:1.

Figura 12 - Diagrama esquemático da estrutura de esmeclitas.



Fonte: Adaptado de Ray e Okamoto (2003).

Geralmente os argilominerais do tipo TOT apresentam uma densidade da carga negativa (TOURNISSAT et al., 2013). Esta carga da camada surge das substituições isomórficas de metais tetraédricos ou octaédricos. Outros fatores, como a presença de vazios em sítios octaédricos e a perda parcial de hidroxilas da folha octaédrica decorrente das reações oxidação-redução do ferro octaédrico, podem influenciar a carga da camada (MANCEAU et al., 2000; TOURNISSAT et al., 2013). Portanto, a carga da camada não é necessariamente espacialmente uniforme na camada (TOURNISSAT et al., 2013). As substituições isomórficas podem ser ordenadas, agrupadas e randomicamente distribuídas (NGOUANA, KALINICHEV, 2014). A carga negativa resultante da camada é equilibrada, principalmente, pela presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos sobre a superfície basal do argilomineral (TOURNISSAT et al., 2013).

A esmectita pode ter uma ordem de carga negativa da camada x entre 0,22 e 0,60 molécula·mol⁻¹ (BRIGATTI et al., 2013). A distribuição da carga teórica na camada de esmectita sem considerar a substituição na estrutura é mostrada na Tabela 4 (MURRAY, 2007). É importante destacar que a esmectita apresenta a carga 10⁻ para 4O²⁻ + 2HO⁻ e este valor é típico do plano comum de folhas octaédricas e tetraédricas.

Tabela 4 - Distribuição da carga na camada da esmectita.

Íons	Carga total
6O ²⁻	12 ⁻
4Si ⁴⁺	16 ⁺
4O ²⁻ + 2HO ⁻	10 ⁻ (plano comum das folhas tetraédricas e octaédricas)
4Al ³⁺	12 ⁺
4O ²⁻ + 2HO ⁻	10 ⁻ (plano comum das folhas tetraédricas e octaédricas)
4Si ⁴⁺	16 ⁺
6O ²⁻	12 ⁻

Fonte: adaptado de Murray (2007).

A fórmula teórica é (OH)₄Si₃Al₄O₂₀.nH₂O e a composição teórica sem o material da intercâmara é SiO₂ 66,7%; Al₂O₃ 28,3% e H₂O 5%. No entanto, em esmectitas existe uma substituição considerável na folha octaédrica e alguma na folha tetraédrica. Na folha tetraédrica existe uma substituição de alumínio por silício até 15% (GRIM, 1968) e na folha octaédrica, magnésio e ferro por alumínio. Se as posições octaédricas são preenchidas principalmente por alumínio, o mineral esmectita é beidellite; se preenchido por magnésio, o mineral é saponita e se por ferro, o mineral é nontronita (MURRAY, 2007).

O mineral de esmectita mais comum é a montmorilonita de cálcio, o que significa que a deficiência de carga da camada é em relação ao cátion cálcio e às águas interlamelares. O espaçamento basal da montmorilonita de cálcio é 14, 2 Å. A montmorilonita de sódio ocorre quando a deficiência de carga é equilibrada por íons de sódio e água e o espaçamento basal é 12,2 Å. Montmorilonitas de cálcio têm duas camadas de água na posição intercalar e montmorilonitas de sódio têm uma camada de água (MURRAY, 2007).

2.3.3.1 *Bentonita*

A bentonita é definida como um material de ocorrência natural que é composta predominantemente pelo mineral de argila denominada esmectita. A maioria das bentonitas é formada pela alteração de cinzas vulcânicas em ambientes marinhos e ocorrem como camadas ensanduichadas entre outros tipos de rochas. A esmectita na maioria das bentonitas é constituída pelo mineral montmorilonita.

A estrutura cristalina de montmorilonita é composta por duas camadas de tetraedros de sílica com uma camada central de octaedro de alumina entre eles (PAIVA et al., 2008). As folhas tetraédricas e octaédricas são combinadas de tal maneira que as pontas dos tetraedros de cada placa de sílica e uma das camadas da folha de hidroxilo octaédrica formam uma camada comum (PAIVA et al., 2008). A distância entre as camadas não é fixa, uma vez que a camada pode expandir. Devido à sua estrutura em camadas, o mineral é caracterizado pela sua superfície interna. Diferentes cátions trocáveis podem substituir os íons na estrutura montmorilonita. Em particular, nas folhas tetraédricas o silício tetravalente pode ser substituído por alumínio trivalente, ao passo que nas folhas octaédricas o alumínio pode ser substituído por outros íons, tais como magnésio bivalente. Como resultado, a camada de carga torna-se negativa e é na maior parte neutralizada por cátions hidratados no espaço interlamelar. Estes cátions são ligados por forças eletrostáticas para as superfícies internas e podem ser trocados com outros cátions.

Estes materiais são basicamente compostos por montmorilonita sódica e montmorilonita cálcica, e em menor extensão por hectorita. Montmorilonita sódica e hectorita apresentam elevadas capacidades de troca catiônica (CTC) que geralmente variam de 80 a 130 meq/100 g. Por outro lado, a montmorilonita cálcica possui um CTC entre 40 a 70 meq/100 g. Conforme Murray (2007), a elevada CTC da montmorilonita sódica e hectorita confere a estes materiais a possibilidade de trocar a água

e os cátions do espaço intercalar com moléculas orgânicas como etilenoglicol, sais de amônios quaternários e polióis. Esta propriedade é relevante, pois ela é uma ponte para a produção de argilas organofílicas. Estas argilas organofílicas possuem várias aplicações na indústria. Outra consequência da elevada CTC e carga da camada é a capacidade de inchamento. Esta propriedade está aliada a uma série de aplicações.

Além da CTC, outra propriedade que merece atenção é a área superficial. Por exemplo, a montmorilonita sódica (MTT-Na) possui uma elevada área superficial, cerca de 150 a 200 m²/g. A elevada área superficial e a elevada carga da camada faz com que a MTT-Na possua viscosidade e adsorção elevados a uma baixa concentração de sólidos (5%).

Por outro lado, a MTT-Ca difere em algumas propriedades da MTT-Na. Este apresenta uma baixa área superficial entre 50 a 80 m²/g, índice de inchamento e uma baixa viscosidade em relação a MTT-Na. As propriedades do MTT-Ca podem ser melhoradas pela troca do cálcio pelo sódio, porém as propriedades raramente chegam a igualar-se as da montmorilonita sódica.

A cor das bentonita é variável, que vai do castanho ao cinza azul, verde-oliva, marrom e, raramente, branco. Bentonita branca é muito rara na ocorrência e é mais valiosa em muitas aplicações que desejam uma cor branca.

2.3.4 Argila organofílica

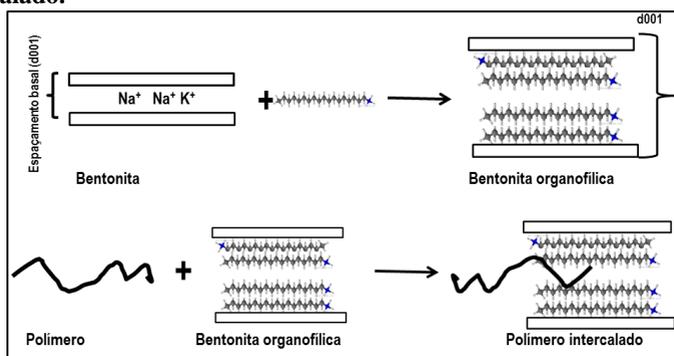
A argila no seu estado *in natura* possui aplicações limitadas devido a sua elevada hidrofílicidade, o que dificulta a interação com uma série de materiais altamente apolares. Por isso, modificações estruturais têm sido objeto de pesquisa. Esta modificação consiste em inserir moléculas orgânicas nas galerias da argila, tornando-a hidrofóbica, e o produto deste processo é chamado de argila organofílica (Figura 13). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra a expansão entre os planos da argila e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e, com isso, possibilita uma gama variada de aplicações (PAIVA et al., 2008).

A sofisticação atual de técnicas de análise concorreu para o desenvolvimento de pesquisas na área de argilas organofílicas. Um importante tópico que é objeto de estudo é o arranjo estrutural das cadeias do cátion sal amônio nas galerias da argila (LAGALY; BARRER, 2012; CHENG et al., 2015; KIERSNOWSKI et al., 2015). É importante

destacar que o conhecimento da estrutura pode indicar uma série de aplicações em diferentes áreas.

A maior parte das argilas organofílicas produzidas hoje é usada na produção de nanocompósitos poliméricos (PAIVA et al., 2008). A organofilização da argila é um procedimento chave para a produção de nanocompósitos poliméricos, visto que é primordial para que ocorra uma boa dispersão, esfoliação e intercalação das partículas da argila na matriz polimérica (Figura 13). A natureza hidrofóbica reduz a energia superficial e faz com que a argila aumente a sua compatibilidade com a matriz polimérica. Por outro lado, devido ao aumento do espaçamento basal, a intercalação do polímero nas camadas da argila torna-se termodinamicamente favorável, tendo como resultado a melhoria das propriedades mecânicas.

Figura 13 - Síntese da argila organofílica e de nanocompósito com polímero intercalado.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Outra vantagem de se usar a argila organofílica como carga ou reforço é o custo. Por exemplo, 5% de argila organofílica pode substituir 15 a 50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando propriedades de impacto e reduzindo custos (PAIVA et al., 2008).

Os primeiros trabalhos com nanocompósitos poliméricos a base argila organofílica foram desenvolvidos pelos laboratórios de pesquisa da Toyota na década 1980 (PAIVA et al., 2008). A adição da argila organofílica na matriz de poliamida melhorou significativamente as propriedades mecânicas. É importante destacar que o grupo da Toyota usou a polimerização *in situ*. Este método foi capaz de produzir nanocompósitos altamente esfoliados, o que permitiu a obtenção de nanocompósitos com alto desempenho mecânico (GAO, 2004).

As aplicações biomédicas de nanocompósitos poliméricos a base de argilas têm sido objeto de estudo (MOUSA et al., 2018). Estas aplicações incluem materiais para diagnóstico, regeneração de tecidos, liberação de fármacos, entre outras (WU et al., 2011; AGUZZI et al., 2007; SALCEDO et al., 2012). Por exemplo, Lewkowicz-Shpuntoff et al. (2009) desenvolveram o nanocompósito de etileno-vinil-acetato reforçado com 10% de argila. Estes autores obtiveram excelentes resultados no que diz respeito à performance mecânica do produto, porém fraca proliferação de fibroblastos foi observada quando concentrações maiores de argila foram usadas. Por outro lado, os osteoblastos apresentaram uma boa proliferação e adesão na superfície do nanocompósito. Estes resultados sugerem que o material obtido pode ser usado para reparação de tecido ósseo (LEWKOWITZ-SHPUNTOFF et al., 2009).

2.4 Compósitos poliméricos reforçados com HA

O desenvolvimento de novos biomateriais para aplicação ortopédica necessita seguir com rigor alguns requisitos básicos. Estes requerimentos básicos podem ser agrupados da seguinte forma: biocompatibilidade, esterilizável, funcionalidade e processabilidade (SAHOO et al., 2013). Atualmente os materiais mais usados para aplicações ortopédicas são metais, cerâmicas e polímeros (Figura 14). Estes materiais apresentam características mecânicas e biológicas que são necessárias para substituição do osso humano. A Tabela 5 apresenta alguns materiais mais usados atualmente.

Tabela 5 - Biomateriais mais comuns para aplicações ortopédicas.

Material	Aplicação
Metais liga de Ti (Ti 6%, 4% V)	Componentes para substituição total de articulação
liga Co-Cr-Mo	Componentes para substituição total de articulação, rolamentos, parafusos
Aço inoxidável	Componentes para substituição total de articulação, placas, parafusos
Polímeros PMMA	Cimentos ósseos
UHMWPE	Rolamentos em substituição total de articulação
Cerâmicas Al ₂ O ₃	Componentes para superfície de rolamentos para substituição total de articulação
ZrO ₂	Componentes para superfície de rolamentos para substituição total de articulação

Fonte: adaptado de Gamradt e Lieberman (2003).

Figura 14 - Vários materiais usados para articulação de quadril

Fonte: adaptado de KNIGHT et al (2011).

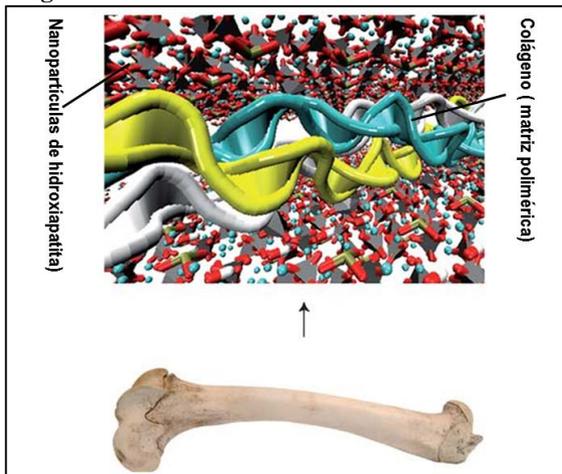
No entanto, apesar da baixa taxa de desgaste dos metais e cerâmicas, estes possuem alguns problemas graves que limitam o

desenvolvimento destes materiais em aplicações biomédicas. O maior problema dos metais e suas ligas é que quando implantados liberam íons e as partículas resultantes do desgaste são muito pequenas. Devido ao tamanho de partículas resultantes do desgaste, os metais e suas ligas chegam a produzir 100 vezes mais desgaste que o UHMWPE. Por outro lado, estas partículas de desgaste, por serem pequenas, são facilmente fagocitadas por células e dissolvidas nos fluidos corporais do que partículas grandes liberadas por UHMWPE. Outro problema dos metais é a sua elevada rigidez, que pode ser uma desvantagem, pois causa stress por blindagem, que prejudica o osso que é menos rígido (KNIGHT et al., 2011).

Os materiais cerâmicos possuem uma baixa resistência à fratura. Quando esta ocorre, múltiplos fragmentos são gerados, o que dificulta a limpeza ou higienização do tecido circundante (KNIGHT et al., 2011).

Neste âmbito, as limitações dos metais e cerâmicas têm motivado os investigadores a pesquisarem novos materiais que são capazes de imitar a estrutura do osso natural. O osso natural é basicamente constituído por carbonato de hidroxapatita, fibras de colágeno e outros componentes orgânicos e água. Conforme pode ser observado na Figura 15, o osso é um compósito que possui partículas nanométricas de HA dispersas nas fibras do colágeno (SAHOO et al., 2013).

Figura 15 –Diagrama da estrutura óssea.



Fonte: adaptado de Solar e Buehler (2012).

Compósitos de HA reforçado com vidro e outros materiais cerâmicos foram desenvolvidos. Estes possuem um módulo de

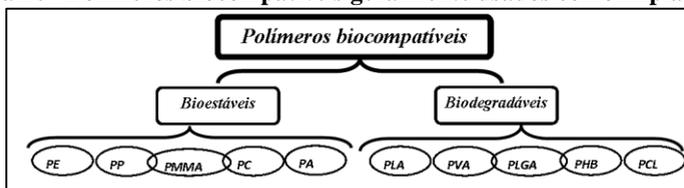
elasticidade mais elevado do que o osso cortical humano. Porém, quando comparados com titânio (Ti) recoberto com HA, eles perdem na resistência à fratura. Os compósitos poliméricos reforçados com HA são os mais promissores, visto que o polímero agregará com propriedades mecânicas superiores e a HA fornece ao compósito excelentes características biológicas.

O primeiro conceito de compósitos poliméricos reforçados com HA foi proposto por Bonfield et al. (1981). Eles produziram o compósito de polietileno de alta densidade reforçado com HA (polietileno de alta densidade/HA). Após o trabalho deles, outras matrizes poliméricas foram intensamente estudadas. Segundo Roeder (2008), os polímeros de engenharia são polímeros promissores para a produção de compósitos de HA devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Devido a uma variedade de polímeros que hoje existe, o difícil é escolher o polímero ideal para uma aplicação específica biomédica. Desde o primeiro compósito polimérico reforçado com HA, muitos outros polímeros foram exaustivamente investigados. Estes compósitos são denominados biomateriais de segunda geração. Diferentemente dos biomateriais da primeira geração, a sua aplicação é estendida para aplicações biomédicas e estes últimos são desenhados e sintetizados somente para aplicações médicas (WANG et al., 2003).

Após anos de muita pesquisa experimental e investigação clínica na área de polímeros biocompatíveis, duas categorias de polímeros implantáveis foram criadas (Figura 16). O primeiro grupo é basicamente constituído por polímeros bioestáveis no organismo vivo como, por exemplo, PE, PP, PMMA, PC, entre outros. O outro grupo é composto por polímeros como PLA, PGA, PCL, entre outros. Estes polímeros são todos biodegradáveis e bioabsorvíveis.

Todos estes polímeros, quando misturados com HA, formam um material bioativo com diversas aplicações biomédicas.

Figura 16 - Polímeros biocompatíveis geralmente usados como implantes.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

2.4.1 Compósitos de HA reforçados com polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas categorias. A primeira categoria corresponde aos polímeros de origem natural, como polissacarídeos e proteínas, enquanto que o segundo grupo corresponde aos polímeros biodegradáveis sintéticos.

Os polímeros que são comumente usados em aplicações biomédicas são ácido poliglicólico, poliácido láctico (PLA) e seu copolímero poli (D, L-lactídeo-co-glicolídeo) (PLGA), polidioxanona e policarbonato de trimetileno. Adicionalmente, policaprolactona (PCL), polianidridos, polivinil álcool (PVA) e poliuretanos têm sido investigados para regeneração óssea. No entanto, além destes polímeros, PLA e PLGA têm recebido uma atenção especial devido a sua arquitetura e as suas propriedades que podem ser controladas com muita facilidade.

Compósitos de polímeros reforçados com HA têm sido objeto de estudo para aplicação na regeneração de ossos e tecidos devido à combinação da bioatividade e da osteocondutividade da HA e das excelentes propriedades mecânicas do polímero.

Nanocompósito de microesferas de PLGA reforçado com nanopartículas de fosfato de cálcio amorfo foi desenvolvido com o objetivo de otimizar a estrutura das microsferas da matriz sinterizadas. Com o aquecimento das microsferas foi possível melhorar as propriedades mecânicas de tração. Por outro lado, o nanocompósito permitiu uma boa proliferação de osteoblastos (BORDEN et al., 2003; KHAN et al., 2004). Adicionalmente, Zhang et al. (2009) desenvolveram de forma pioneira o compósito de PLGA e HA grafitizado com PLA (g-HA). Eles observaram que a grafitização influenciou na velocidade de mineralização *in vivo*. O compósito g-HA/PLGA apresentou uma rápida e robusta mineralização e uma boa osteocondutividade quando comparado ao PLGA/HA.

O efeito da adição da BMP-2 no compósito PLGA/HA tem atraído muita atenção de vários grupos, pois os resultados mostram que este proporciona a produção de materiais para regeneração óssea de alto desempenho (JEON et al., 2012). Jeon et al. (2012) produziram o compósito de polisfato-nano-HA funcionalizada (PP-n-HA)/PLGA/BMP-2. Eles observaram que o PP-n-HA promoveu uma boa adesão/osteocondução celular e o BMP-2 melhorou significativamente a regeneração do tecido ósseo.

Além de PLGA, outros polímeros biodegradáveis são usados para produção de compósitos reforçados com HA. Por exemplo, Luklinska e Schluckwerder (2003) desenvolveram o compósito polihidroxibutirato

(PHB)/HA. Os resultados de ensaios *in vivo* mostraram que uma camada de osso foi formada na interface após a implantação. Também constataram que a camada de osso cresceu 130 μm em 1 mês e após 6 meses a camada já se encontrava com 700 μm . Este trabalho sugere que o compósito produzido pode ser usado em terapias de substituição óssea. Adicionalmente, a adição de nanopartículas de HA na matriz do PHB, além de influenciar as propriedades biológicas do compósito, também pode melhorar as características reológicas e térmicas (SADAT-SHOJAI et al., 2013). Sadat-shodajai et al (2016) produziram *scaffolds* híbridos de PHB/HA combinados com hidrogel de proteínas. O compósito híbrido, além de apresentar excelentes propriedades biológicas, foi mecanicamente estável. Este resultado é um grande avanço, visto que o maior problema nos *scaffolds* produzidos com polímeros biodegradáveis é a sua limitada propriedade mecânica. Curiosamente, os autores usaram uma técnica de fiação com gel “electrospun”, que é uma técnica que geralmente produz materiais com baixa bioatividade e baixo desempenho mecânico. Porém, os resultados mostram o contrário, pois conseguiram resultados excelentes tanto para bioatividade como para o desempenho mecânico. Os autores acreditam que o uso de hidrogel protéico foi o responsável pela melhoria destas propriedades.

Outro polímero usado para produção de compósitos poliméricos reforçado com hidroxiapatita é o PCL (CHOI et al., 2013; WANG et al., 2015; QI et al., 2016; PAL et al., 2016; GOONASEKERA et al., 2016, HANAS et al., 2018). Choi et al. (2013) produziram o compósito PCL/HA com estrutura de poros extremamente alinhados. Eles avaliaram a biocompatibilidade e as propriedades mecânicas de modo a examinar a sua aplicação na engenharia de tecidos. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade aumentou significativamente com a adição de HA. Porém, observou-se uma certa diminuição do tamanho de poro. Por outro lado, os *scaffolds* foram biocompatíveis, pois no ensaio *in vitro* os osteoblastos aderiram e proliferaram melhor.

Park et al. (2011) produziram três tipos de *scaffolds* (PCL, PCL/HA e PCL/ HA/SP). O compósito com estrutura com padrão de troca (SP) apresentou propriedades biológicas superiores à PCL e PCL/HA; porém, o mesmo apresentou um baixo módulo de elasticidade. É importante destacar que o SP foi introduzido no compósito com o objetivo de incrementar a adesão celular. E, de acordo com os resultados obtidos, esse objetivo foi atingido na íntegra. Apesar do SP ter interferido no desempenho mecânico do *scaffold*, este compósito pode ser usado na engenharia de tecidos.

Recentemente, a produção de *scaffolds* de PCL/HA usando a impressora 3D tem atraído muita atenção na engenharia de tecido ósseo devido à possibilidade de formar poros precisos e com interconectividade. Por outro lado, a adição do colágeno, que é uma proteína que constitui o osso humano, pode permitir uma série de propriedades, desde o melhoramento da osteocondutividade até a troca de nutrientes. Foi nesta perspectiva que Wang et al. (2015) desenvolveram os *scaffolds* de PCL/HA/colágeno com o objetivo de otimizar a proliferação, a adesão celular e a diferenciação do ambiente por células estromais de medula óssea (BMSCs). Eles concluíram que o compósito PCL/HA/colágeno possui propriedades estruturais apropriadas, criando um ambiente favorável para osteogênese (WANG et al., 2015). Adicionalmente, PCL/HA/colágeno promoveu a proliferação de BMSCs e a diferenciação, que tem um papel fundamental em vários processos fisiológicos de osteogênese. Subsequentemente, o mesmo grupo de pesquisa avaliou a capacidade da reparação de defeitos ósseos em coelhos com *scaffolds* de PCL/HA/colágeno impresso em 3D incorporando BMSCs. Após 12 semanas foram feitas várias análises e concluíram que a incorporação das BMSCs melhorou significativamente a regeneração óssea de ossos defeituosos dos coelhos (QI et al., 2016).

Outros polímeros biodegradáveis reforçados com HA estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Polímeros biodegradáveis reforçados com HA.

Polímero biodegradável/HA	Ensaio de biocompatibilidade	Propriedades Mecânicas	Referências
PVA/ HA	<i>in vitro</i> Fluido sanguíneo simulado -crescimento de apatitas na superfície do compósito	-	Sheikh et al.(2010)
PVA/HA colágeno	<i>in vitro</i> Ensaio de citotoxicidade (MTT): Proliferação, adesão celular, diferenciação. Osteoblastos -MC3T3-E1	Módulo de Young incrementado com a adição de nanopartículas de HA	SONG et al., 2012.
PVA/PVP(blenda)/HA	Biocompatibilidade geral <i>in vitro</i> Células: fibroblastos NIH 3T3; MTT : proliferação, adesão celular	-	Chaudhuri et al.2016
Policarbonato de trimetil/HA	-	Incremento de propriedades mecânicas com adição de nano Partículas de HA: Módulo de elasticidade, resistência a tração.	Geven et al., 2015
Polifumarato de propileno/α-fosfato Tricálcio/HA	Biocompatibilidade geral <i>in vitro</i> : Células: sarcoma cell line, U-2 OS MTT	Propriedades mecânicas baixas	Wu et al., 2012

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

2.4.2 Polímeros bioestáveis reforçados com HA

Polímero não biodegradável tem sido usado na engenharia de tecido ósseo devido as suas melhores propriedades mecânicas e boa estabilidade química quando comparados aos polímeros biodegradáveis. Nos dias atuais, existe uma variedade de polímeros bioestáveis usados na engenharia de tecido ósseo, como polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, polivil cloreto, poliamida, polimetacrilato de metil e poli(tereftalato de etileno).

Neste âmbito, com vista a melhorar as propriedades biológicas dos polímeros, várias pesquisas têm sido desenvolvidas (AGHYARIAN et al., 2014; MIRSALEHI et al., 2015; ESFAHANI et al., 2016). É importante destacar que geralmente os compósitos de polímeros bioestáveis reforçados com HA são aplicados em situações em que o tecido ósseo não pode ser regenerado devido a grandes perdas ou para pacientes idosos com baixa habilidade de autocura do tecido.

O UHMWPE é o polímero preferido para a produção de compósitos de HA devido as suas melhores propriedades mecânicas quando comparado a outros polímeros sintéticos. Desde o trabalho pioneiro de Bonfield et al (1981), muitos outros trabalhos com polietileno de alta densidade reforçado com HA foram descritos na literatura científica. Mais tarde, o compósito foi bastante comercializado com o nome HAPEX™ por Smith & Nephew Richards Inc.

Parra et al (2009) produziram o compósito de polietileno de alta densidade/HA aplicando uma metodologia que usa decalina numa das etapas de processamento. Eles observaram que os dados de infravermelho mostravam uma ausência de interação entre o polímero e HA. Porém, esta interação foi observada quando o polietileno de alta densidade foi substituído por PMMA. No entanto, num outro trabalho, o polietileno de alta densidade/HA foi desenvolvido usando uma extrusora com dupla rosca e seguida de uma moldagem por injeção. Os autores concluíram que a adição de partículas de HA com dimensões nanométricas no polietileno de alta densidade resulta num compósito com boas propriedades mecânicas e tribológicas quando comparado ao polietileno de alta densidade não reforçado (FOUAD et al., 2013). Estes resultados corroboram fortemente com os obtidos por Li e Tijong (2011), que observaram uma diminuição nas taxas de desgaste dos nanocompósitos, bem como na melhoria da resistência ao impacto de polietileno de alta densidade/HA quando comparados com o polietileno de alta densidade não reforçado. Supõe-se que esta diminuição da taxa de desgaste é devido

ao efeito de suporte de carga que as nanopartículas de HA exercem e também pela formação de uma película de transferência contínua na contraface (LI; TIJONG, 2011).

O uso de compatibilizantes têm sido uma alternativa para melhorar a interface entre polímeros e HA. É importante realçar que as propriedades mecânicas e tribológicas estão diretamente relacionadas às propriedades microestruturais e interfaciais. Foi nessa perspectiva que Balakrishnan et al (2010) investigaram o polietileno de alta densidade grafetizado com anidrido maléico como compatibilizante de polietileno de alta densidade/HA para aplicações biomédicas. Além de melhorar as propriedades mecânicas do compósito, não afetou as propriedades de biocompatibilidade, pois o polietileno de alta densidade/HA induziu o crescimento de apatitas quando este foi imerso na solução de SBF.

Recentemente, compósitos de polietileno de alta densidade/HA foram desenvolvidos via polimerização *in situ*. Boa dispersão da HA na matriz polimérica e sem formação de aglomerados foram alcançados. Por outro lado, os osteoblastos apresentaram uma boa adesão e proliferação, que são bons indicativos de boa citocompatibilidade (HERMAN et al. 2015).

Outro polímero bioestável que é geralmente usado na produção de compósitos de HA é a poliamida. Este polímero desperta muita atenção pelo fato de possuir na sua estrutura grupos – CONH, que são os mesmos grupos que o colágeno apresenta na sua estrutura. Por exemplo, Wang et al (2007) conseguiram produzir *scaffolds* de poliamida reforçada com nanopartículas de HA (PA/n-HA) usando a técnica de inversão de fases termicamente induzidas. Eles constaram que o PA/n-HA é biocompatível e nenhum efeito tóxico sobre as células-troncos mesenquimais foi observado (MSCs) *in vitro*. No entanto, a incorporação de MSCs no *scaffold* melhorou drasticamente a eficiência da formação do novo osso do coelho no ensaio *in vivo*, principalmente nos estágios iniciais após a implantação. Resultados similares foram observados por Xiong et al (2014); porém, estes autores testaram também os materiais em humanos e observaram que após 1,5 anos a incorporação do implante ficou completa.

Conforme demonstrado anteriormente, compósitos de PA/HA são biocompatíveis. Ensaio *in vitro* e *in vivo* confirmam esta asserção. Porém, para que um material seja realmente ideal não basta ser biocompatível; deve também possuir propriedades mecânicas melhoradas. Por isso, Qiao et al (2014) desenvolveram um compósito de PA/HA/fibra de vidro (GF). A adição de fibras de vidro (GF) reduziu

rigidez e aumentou a resistência do compósito. Adicionalmente, o compósito PA/HA/GF não apresentou nenhum efeito negativo sobre as MSCs, pois estas aderiram e proliferaram normalmente. Outra pesquisa na mesma linha foi desenvolvida por Su et al (2013), que estudaram as propriedades mecânicas e biológicas (*in vitro* e *in vivo*) do compósito PA/HA/GF. Eles observaram que o compósito foi biocompatível e apresentou uma boa resistência biomecânica e induziu rapidamente a formação e o crescimento do novo osso.

Outros polímeros bioestáveis que também são usados na produção de compósitos de HA para aplicações biomédicas estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Polímeros sintéticos reforçados com HA para aplicações biomédicas.

Polímero bioestável/HA	Biocompatibilidade	Propriedades mecânicas e tribológicas	Referências
PTFE/HA	-	Melhoramento da resistência ao desgaste com a adição de HA (20%)	Zafarini et al., 2014
PC/n-HA	Biocompatibilidade <i>in vitro</i> . Células: MSCs MIT: boa proliferação celular nenhum efeito citotóxico observado Biocompatibilidade <i>in vivo</i> : modelo animal: coelho Estimulou o crescimento do novo osso, osteocondutivo	Propriedades como resistência a atração, módulo de Young melhoraram com a adição de nanopartículas de HA	Jianguo et al., 2009
PMMA/BHA (HA de origem bovina)	-	A adição de BHA reduziu significativamente a dureza do compósito	Shirazi et al., 2016
PMMA/HA	Biocompatibilidade <i>in vivo</i> : modelo animal: ovelha Estimulou crescimento do osso	A adição de HA nanocristalina modificou as propriedades mecânicas, retardando a falha por fadiga do osso circundante	Arabmotlagh et al., 2014

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

2.4.2.1 *Compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular reforçados com HA (UHMWPE/HA)*

O UHMWPE é um tipo de polietileno com elevada massa molecular (mais de 1×10^6 g/mol) e que possui elevada resistência ao desgaste, excelente biocompatibilidade, baixa fricção e melhor inércia química quando comparado com qualquer tipo de polímero. Nesta seção discutir-se-á criteriosamente os métodos que são geralmente usados para a produção dos compósitos de UHMWPE/HA, sua relação com propriedades mecânicas e, por fim, discutir-se-á a biocompatibilidade.

2.4.2.1.1 Processamento dos compósitos UHMWPE/HA

O processamento de UHMWPE é um desafio devido a sua elevada viscosidade, o que torna complicado processar o polímero usando as técnicas convencionais como extrusão em fase sólida, moldagem por injeção, entre outras. Este polímero é tão viscoso que tende a inchar em vez de fundir quando submetido a altas temperaturas. Contudo, existem alguns métodos que são usados para processar o UHMWPE, como moldagem por compressão e extrusão. É importante destacar que nestes métodos os parâmetros mais importantes são temperatura, tempo e pressão, pois estes afetam a cristalinidade e o grau de consolidação do produto final.

Apesar das dificuldades do processamento, é possível processar usando técnicas convencionais modificadas. Essa modificação inclui o uso de solventes, como o óleo de parafina, o xileno e a decalina.

Apesar da dificuldade no processamento do UHMWPE com vista a obter compósitos de UHMWPE/HA, resultados promissores têm sido encontrados por vários grupos de pesquisa espalhados pelo mundo (FANG et al., 2005; JAGGI et al., 2012; MIRSALEHI et al., 2015). Por exemplo, Fang et al (2005) desenvolveram uma metodologia que combina a moagem em moinho de bolas seguida do inchamento do UHMWPE com óleo de parafina. A moldagem foi por compressão e finalizada com prensagem a quente, de modo a remover o óleo de parafina. O UHMWPE/HA apresentou duas fases: uma rica em HA e outra em UHMWPE. Apesar desta separação de fases, o módulo de Young do compósito aumentou em 90% quando comparado com o UHMWPE sem HA.

Em outro trabalho, Fang et al (2006) modificaram a metodologia anterior (FANG et al., 2005) misturando o HA e UHMWPE com parafina numa extrusora com dupla rosca e posterior moldagem por compressão.

Esta combinação proporcionou uma boa dispersão do HA na matriz de UHMWPE e como consequência melhor deformação à ruptura e módulo de Young foram observados.

Em outro trabalho, Fang produziu o compósito de UHMWPE/HA modificando a metodologia do trabalho anterior (FANG et al., 2006). Eles observaram que o *hot drawing* orientou efetivamente as cadeias de UHMWPE para o sentido de *drawing*. Acredita-se que este aumento foi responsável pelo aumento da resistência à tração e o valor obtido foi comparável ao valor do osso cortical humano.

Adicionalmente, Mirsalehi et al. (2015) desenvolveram uma metodologia de processamento de UHMWPE/n-HA. Os autores usaram um misturador a uma temperatura de 180 °C e trataram a mistura com óleo de parafina com vistas a ultrapassar o problema decorrente da alta viscosidade do UHMWPE. O compósito obtido apresentou melhoria significativa nas propriedades mecânicas quando comparado com o UHMWPE puro.

É importante destacar o grande papel do óleo de parafina no processamento de UHMWPE. Conforme comentado anteriormente, é difícil processar o UHMWPE devido ao seu elevado peso molecular e que este faz com que a sua viscosidade seja muito elevada que dificulta em grande medida a mobilidade das cadeias. Por isso, o óleo de parafina penetra nos grânulos de UHMWPE, melhorando a mobilidade, e permitindo que o HA penetre nos espaços interfibrilares. Como consequência, consegue-se uma melhor dispersão (FANG et al., 2006).

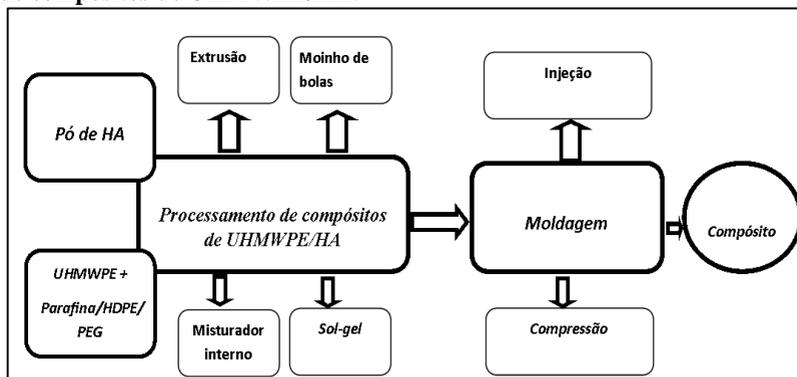
Outra forma de melhorar a processabilidade do UHMWPE é com o uso de polietileno de alta densidade e PEG. Ahmad et al. (2012) processaram o UHMWPE/polietileno de alta densidade/HA usando uma extrusora monorosca e moldagem por compressão. Os resultados mostraram que o PEG e o polietileno de alta densidade melhoraram a extrusabilidade, proporcionando uma melhor distribuição do HA na matriz da blenda UHMWPE/polietileno de alta densidade. Como consequência o compósito apresentou melhores propriedades mecânicas quando comparado com UHMWPE puro. Adicionalmente, Jaggi et al. (2015) observaram uma melhoria nas propriedades mecânicas de UHMWPE/polietileno de alta densidade/HA. Neste trabalho os autores misturaram UHMWPE, polietileno de alta densidade e HA usando uma extrusora de dupla rosca e a moldagem foi realizada por injeção.

Outro método usado na produção de compósitos de UHMWPE/HA é o sol-gel. Este método apresenta semelhanças com outros métodos anteriormente descritos, pois também usa solvente na etapa inicial.

Porém, no sol-gel soluções muito diluídas da mistura de UHMWPE+ HA são agitadas por mais de 12 h e por seguidas ultrassonificações. A grande vantagem deste método é a possibilidade de conseguir maior dispersão de partículas de HA na matriz polimérica, que é uma garantia para melhores propriedades do compósito (SHI et al., 2013).

No geral é possível produzir compósitos de UHMWPE/HA usando várias técnicas, como extrusão, sol-gel, moagem, mistura com fusão, etc. Porém, em todos estes métodos é necessário que se adicione parafina ou polietileno de alta densidade ou ainda PEG de modo a melhorar a processabilidade do UHMWPE (Figura 17).

Figura 17 - Esquema resumido de vários métodos usados no processamento de compósitos de UHMWPE/HA.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Adicionalmente, algumas propriedades mecânicas podem ser influenciadas pelo método de processamento, como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 - Processamento de UHMWPE/HA e sua relação com propriedades.

HA (%)	Compósito	Métodos de Processamento	Módulo (GPa)	Yield strength	Dureza	Referências
30	UHMWPE/HA	Moinho de bolas e inchamento	1,63	12,00	-	Fang et al. (2005)
23	UHMWPE/HA	Extrusão com dupla rosca, moldagem por compressão	6,80	26,60	-	Fang et al. (2006)
30	UHMWPE/BHA	Moinho de bolas, moldagem por compressão	1,25	-	120,00	Liu et al. (2008)
0,5	HA/UHMWPE	Inchamento/extrusão com dupla rosca, moldagem por compressão e <i>hot drawing</i>	4,10	100,0 ± 22	-	Fang et al. (2007)
1,5	HA/UHMWPE	Moldagem por compressão	1,45	-	39,10	Gupta et al. (2013)
5,0	HA/UHMWPE	Moldagem por compressão	0,34	9,40	-	Crowley e Chaliwendri (2008)
31,5	HA/UHMWPE	Sol-gel	1,73	-	-	Shi et al.(2013)
0,5	UHMWPE/HA	Moinho de bolas planetário	-	32,40	-	Panin et al.(2014)
50	UHMWPE/HA	Misturador interno (laboratorial)	3,70	-	0,12	Mirsalehi et al.(2015)
	UHMWPE/HA	Misturador interno	1,20	24,34	-	Mirsalehi et al (2015)
20	UHMWPE/HA	Ativação mecânica via prensagem a quente, moinho de bolas planetário	0,60	25,80	-	Maksimkin et al. (2012)

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

2.4.2.1.2 Propriedades: desgaste e dureza

A taxa de desgaste é um dos fatores que deve ser levado em conta quando se desenha materiais para serem usados em implantes ósseos. UHMWPE é um polímero com propriedades apreciáveis para aplicação na substituição total ou parcial de articulação. Porém, partículas geradas pelo desgaste são um grande problema. Estima-se que a maior parte das revisões de próteses está diretamente relacionada com o desgaste dos materiais.

Conforme mencionado anteriormente, o reforço de UHMWPE por materiais inorgânicos e orgânicos tem mostrado resultados promissores.

São vários os tipos de materiais que geralmente são usados no reforço de UHMWPE e os resultados são animadores. Porém, a maior parte destes não são biocompatíveis ou a sua biocompatibilidade é muito pobre. A HA é uma biocerâmica ideal para esta aplicação, pois pode formar uma ligação real com o tecido ósseo circundante. Por isso, produzir materiais que apresentam elevada resistência ao desgaste e boa bioatividade são garantias para a obtenção de materiais de elevada qualidade para articulações artificiais.

Liu et al. (2008) investigaram as propriedades de desgaste do compósito de UHMWPE reforçado com HA proveniente do osso bovino (BHA). Eles observaram que a adição de BHA excedendo a 30% tende a aumentar a taxa de desgaste do compósito. Porém, este aumento não atinge o valor do UHMWPE não reforçado. Estes resultados corroboram fortemente os resultados encontrados por Wang et al. (2008) e Wang et al. (2009). Estes autores observaram que quando a quantidade de BHA está abaixo de 30%, a taxa de desgaste diminui significativamente. No entanto, quando a quantidade de BHA supera 30% e 40%, a taxa de desgaste aumenta apenas em 3% (WANG et al., 2009).

É importante destacar que o mecanismo de desgaste destes materiais é abrasivo e por fadiga. Por outro lado, o tamanho de partículas de desgaste gerado aumenta com a adição de HA (WANG et al., 2008). Este resultado pode ser interessante sob o ponto de vista fisiológico, visto que partículas menores são responsáveis por osteólise.

A taxa de desgaste de polímeros é inversamente proporcional à força da superfície. Por isso, foi observada uma forte correlação entre a taxa de desgaste e a dureza e entre o desgaste e o módulo de fluência, e ambos foram consistentes com o equilíbrio de Archard (WANG et al., 2009). Consequentemente, com o aumento da dureza e da fluência, a superfície com dureza superior aumenta a resistência e reduz a tensão de

cisalhamento do compósito de UHMWPE, que resulta na diminuição da taxa de desgaste do UHMWPEB/HA (WANG et al., 2009).

Além da velocidade do desgaste, é importante controlar o tamanho das partículas liberadas quando esta ocorre, pois, partículas de desgaste com tamanho inferior a 10 μm são fagocitadas por macrófagos; porém, partículas maiores que 10 μm são rodeadas por macrófagos (GOODMAN et al., 2003). Por isso, Wang et al. (2009), além de investigarem a taxa de desgaste, também investigaram o tamanho das partículas de desgaste e observaram que o aumento da quantidade de BHA aumenta o tamanho de partículas geradas. Nesta perspectiva, é possível concluir de forma indireta que um aumento do tamanho das partículas de desgaste de UHMWPE/HA diminui a probabilidade de fagocitose por macrófagos (WANG et al., 2009).

Adicionalmente, o desgaste também é influenciado pelo processo que é usado para produzir o compósito. Por exemplo, o UHMWPE/HA preparado pelo método sol-gel apresentou melhores propriedades de desgaste, de ligação (matriz-HA) e do coeficiente de fricção quando comparado ao mesmo compósito preparado pelo método de amassamento (SHI et al., 2013). Este resultado já era esperado, visto que o método sol-gel proporciona uma melhor dispersão do HA que o de amassamento, o que garante melhor microestrutura do material resultante.

Conforme comentado anteriormente, as nanopartículas de HA (n-HA) e o uso da radiação gama alteram significativamente as propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais. Acredita-se que a radiação gama tem um efeito sinérgico na redução do desgaste do compósito UHMWPE/n-HA (XIONG et al., 2011). Esta redução pode ser atribuída ao aumento da função do suporte e do módulo de elasticidade (XIONG et al., 2011). Resultados foram obtidos por Panin et al. (2014), que observaram que o uso de nanopartículas de HA tem um efeito muito acentuado na redução da taxa de desgaste do que micropartículas de HA. Por outro lado, a irradiação do compósito UHMWPE/HA diminuiu a taxa de desgaste em 10-30%. Curiosamente, Kang et al. (2016) observaram que o uso de nano e micropartículas de HA a 10% e 15%, respectivamente, reduziram significativamente a taxa de desgaste. Porém, acima dessas quantidades de HA a taxa de desgaste começa a aumentar.

No geral, a taxa de desgaste dos compósitos de UHMWPE/HA é influenciada majoritariamente pelos seguintes fatores: tamanho de partícula de HA, da radiação gama e do método usado para o processamento.

Outra característica importante de compósitos de UHMWPE para aplicações na substituição total da articulação é a dureza. UHMWPE/HA com dureza superior foi produzido por Fang et al. (2006). Esta dureza superior foi atribuída a excelente distribuição na escala nanométrica de HA.

Em outra pesquisa, a diminuição da dureza foi observada com adição de carbonato de cálcio na matriz da blenda UHMWPE/polietileno de alta densidade. Porém, o aumento foi observado com o incremento de UHMWPE no compósito. Este fenômeno pode estar relacionado com a diminuição de propriedades interfaciais entre UHMWPE e polietileno de alta densidade com adição de carbonato de cálcio, permitindo menor adesão entre as fases (SUWANPRATEEB, 2000). Este resultado corrobora fortemente com o encontrado por Jaggi et al. (2015), que investigaram a dureza de UHMWPE/polietileno de alta densidade/HA e observaram uma diminuição da dureza com adição de HA. Porém, atribuem esta redução a uma fraca mobilidade da cadeia polimérica em massa induzida por HA.

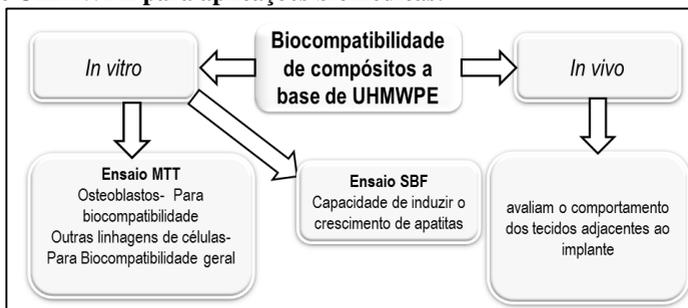
2.4.2.1.3 Biocompatibilidade de HA e compósitos UHMWPE/HA

A biocompatibilidade pode ser definida como a relação entre um material e um organismo de tal forma que eles não produzam efeitos indesejáveis. Para um material ser considerado biocompatível, deve passar por testes *in vivo* e *in vitro* seguindo a norma ISO 10.933-1.

Os testes *in vitro* envolvem método de contato direto e indireto com cultura de células, podendo utilizar osteoblastos para definir a biocompatibilidade específica e outras linhagens de células para biocompatibilidade geral.

Os testes *in vivo* envolvem animais e avaliam o comportamento dos tecidos adjacentes ao implante. Apesar de algumas limitações que estes testes apresentam para prever resultados diante de um sistema complexo como o organismo, são os mais indicados como precursores ao uso das próteses humanas. Os principais ensaios geralmente usados para garantir a segurança de biomateriais estão resumidos na Figura 18.

Figura 18 – Alguns ensaios para avaliar a biocompatibilidade de compósitos a base UHMWPE para aplicações biomédicas.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Nesta seção serão discutidos os seguintes assuntos: propriedades biológicas de HA e UHMWPE/HA. Para efeitos de comparação, outros compósitos de outras matrizes poliméricas também serão discutidos.

Materiais como HA, UHMWPE e UHMWPE/HA são usados na engenharia de regeneração de ossos por possuírem propriedades básicas como biocompatibilidade, osteocondutividade e osteointegração (YU et al., 2015).

A HA natural e sintética é altamente biocompatível e possui várias propriedades biológicas (CHOUDHUR; AGRAWAL, 2012; DUTTA et al., 2014; LUGOVSKOY; LUGOVSKOY, 2014; REMYA et al., 2014). A hidroxiapatita é usada como material para substituir ossos, para aumentar os rebordos alveolares e para melhorar a regeneração de tecidos específicos (ITO, ONUMA, 2003; PRABHU et al., 2003; YEH et al., 2012; SHI et al., 2013; MIRSALEHI et al., 2015).

O efeito da HA nos tecidos e células ainda não é totalmente compreendido (DELIGIANNI et al., 2001) e este pode ser muito ou pouco tóxico, dependendo das suas características (LAQUERRIERE et al., 2003). Por isso, estudos de biocompatibilidade ainda são necessários para garantir o uso seguro deste material.

Estudos têm demonstrado que a HA possui uma excelente biocompatibilidade sem nenhuma citotoxicidade celular para uma grande variedade de células, especialmente células ósseas (OU et al., 2011), células-tronco mesenquimal (msc) (REMYA et al., 2014) e macrófagos alveolares de ratos (ALBRECHT et al., 2009). A adesão e a proliferação celular e a força do deslocamento foram sensíveis à rugosidade da superfície e aumentaram em função do incremento da rugosidade de HA (DELIGIANNI et al., 2000). Portanto, os cristais de HA podem induzir

citotoxicidade e apoptose de células cancerígenas (HOU et al., 2009) e fibroblastos (EVANS, 1991).

HA é usada como material substituto na implantologia como, por exemplo, em aplicações ortopédicas, dentais e maxilares devido as suas propriedades químicas e cristalográficas, as quais são similares a parte mineral do osso humano (DELIGIANNI et al., 2000; REMYA et al., 2014; DUNNE et al., 2015; VAMZE et al., 2015). A presença de HA pode melhorar a resistência à corrosão de implantes recobertos no corpo humano e, como consequência, pode reduzir a liberação íons metálicos e promover a fixação via ligação química (JAVIDI et al., 2008). Ademais, a HA é um excelente carregador do fator de crescimento osteoindutivo e de osteointegração de implantes (DUTTA et al., 2014; DUNNE et al., 2015; VAMZE et al., 2015).

Devido a propriedades previamente descritas, a HA é um material promissor para produzir compósitos para aplicações biomédicas (LIU et al., 2014). A adição de HA a polímeros abre uma possibilidade devido à agregação da excelente propriedade mecânica e a de biocompatibilidade, induzindo a ligação entre o material e o osso e favorecendo a osteointegração (MAAS et al., 2014).

Por outro lado, o UHMWPE é usado na substituição total de articulação devido a sua biocompatibilidade, resistência ao desgaste, estabilidade química e pela capacidade de se auto lubrificar (FIROUZI et al., 2014). Estas propriedades do UHMWPE proporcionam condições adequadas para uma ligação direta com o osso e também para obtenção de biomateriais para a substituição do osso (LIU et al., 2008). Além disso, o UHMWPE apresenta baixa citotoxicidade e é usado como controle negativo em testes de citotoxicidade de contato direto (HOU et al., 2009). Por estes motivos, o UHMWPE tem sido muito usado para produção de compósitos reforçado com HA (GUPTA et al., 2013).

A adição de HA a UHMWPE tem se mostrado benéfica por melhorar as propriedades mecânicas e por facilitar a fixação biológica entre a prótese e o tecido duro (LIU et al., 2008). Para garantir a segurança de compósitos de UHMWPE/HA, testes de biocompatibilidade são usados. Os testes *in vitro* mais comum são o MTT e o fluido corporal simulado (SBF), além dos implantes *in vivo*.

MTT é usado em diferentes sistemas de culturas de células (DUNNE et al., 2015; VAMZE et al., 2015; JAVIDI et al., 2008; LIU et al., 2014; NONES et al., 2015). Este ensaio geralmente é usado para indicar a viabilidade celular. Porém, outros parâmetros também são avaliados, incluindo: aderência, proliferação, produção de matriz extracelular, vitalidade e diferenciação (WILKIE et al., 1998).

Mirsalehi et al. (2015) estudaram a biocompatibilidade de UHMWPE/HA. Eles testaram cinco amostras do compósito com diferentes quantidades de nano-HA e concluíram que todas as amostras proporcionaram uma excelente taxa de proliferação de osteoblastos linhagem MG-63. A diferenciação e a proliferação dos osteoblastos foram melhoradas com o aumento da percentagem em massa de nano-HA nas amostras testadas.

Os autores acreditam que o fenômeno acima descrito é devido ao aumento da taxa de liberação dos íons fosfato e cálcio. É importante destacar que o fato de HA ser biocompatível, a sua presença na matriz polimérica de UHMWPE pode acelerar a proliferação de osteoblastos e estimular a formação de uma nova estrutura óssea na superfície do nanocompósito e melhorar os processos da osteocondução (MIRSALEHI et al., 2015). Em outro trabalho, o compósito UHMWPE/HA não teve nenhuma ação adversa sobre a viabilidade celular e atividade metabólica, suportando um metabolismo normal e um excelente perfil de crescimento de osteoblastos (ZHANG et al., 2009).

Outro tipo de polietileno que é muito usado na produção de compósitos de HA para aplicações biomédicas é o polietileno de alta densidade. Este polímero possui propriedades mecânicas e tribológicas superiores, perdendo apenas para o UHMWPE. Quando o polietileno de alta densidade/HA foi desenvolvido, a cultura de células para aplicação em biomateriais ainda estava pouco desenvolvida como ciência para ser usada para avaliar a resposta biológica do material (TANNER, 2010). Zhang et al. (2006) investigaram a biocompatibilidade *in vitro* do compósito PEAF/HA (30%) usando osteoblastos humanos. Eles observaram que o compósito foi bioativo e este foi suportado pela proliferação e diferenciação de osteoblastos. Os mesmos autores observaram que o UHMWPE reforçado com HA com superfície rugosa apresentou uma melhor resposta que o outro com HA com superfície lisa (ZHANG et al., 2006).

Os resultados de Zhang et al (2006) corroboram fortemente os resultados de Abadi et al. (2015), que também observaram que o aumento da percentagem em massa de fosfato tricálcio (β -TCP) melhorou significativamente os parâmetros celulares. Por outro lado, Tripathi et al. (2012) desenvolveram um compósito de polietileno de alta densidade/ Al_2O_3 /HA e observaram que este não apresentou nenhum efeito indesejável sobre a mineralização e proliferação de osteoblastos humanos. Em outro estudo, além dos ótimos parâmetros celulares

observados, quedas na taxa de proliferação de osteoblastos após 7 dias foram observados (HERMAN et al., 2015).

Apesar de possuir excelentes propriedades biológicas, as pesquisas na área de biomateriais não se limitam apenas a biocerâmica. Outros materiais que têm chamado muita atenção são os nanotubos de carbonos e grafeno. Os compósitos de UMWPE/CNT e UHMWPE/grafeno também são objeto de estudo para uma futura aplicação em biomateriais (REIS et al., 2010; LAHIRI et al., 2012; CHEN et al., 2012; XU et al., 2016).

Lahiri et al. (2012) desenvolveram o compósito UHMWPE reforçado com grafeno e avaliaram a sua biocompatibilidade. Eles observaram que a morfologia e a taxa de sobrevivência de osteoblastos não foram satisfatórias, indicando que os nanopeletes de grafeno (GNP) a 1% estavam mostrando certa citotoxicidade, pois após 5 dias após a incubação a deterioração celular iniciou. Portanto, bons parâmetros biológicos foram obtidos quando a concentração de GNP foi reduzida para 0,1%. Contudo, resultados biológicos promissores foram obtidos por Xu et al. (2016). Eles usaram grafeno fluorinado (GF) para produzir o compósito UHMWPE/GF. Os ensaios biológicos mostraram que as células MC3T3-E1 proliferaram normalmente e nenhum efeito citotóxico foi observado.

Em suma, os compósitos de polietileno de alta densidade/HA e UHMWPE/HA apresentaram, em todos os trabalhos, boa resposta biológica quando estes interagem com linhagens específicas de células. Observou-se também que os parâmetros celulares ótimos são uma função linear da quantidade de HA, salvo raros casos em que se observou certa citotoxicidade com o aumento da concentração de HA. Por outro lado, nanotubos de carbono são materiais promissores. Porém, em quantidades que superam 1% destes materiais, começam a apresentar algum efeito citotóxico.

A bioatividade do material pode ser avaliado também pela investigação da capacidade do compósito (por exemplo, UHMWPE/HA) de induzir a formação de apatita na sua superfície (FANG et al., 2007; GAO, MACKLEY, 1994; MAAS et al., 2014). O crescimento de apatitas na superfície de UHMWPE/HA foi observado por Ahmed et al. (2012). Eles constaram que o tempo de imersão do compósito na solução de SBF, o tamanho das partículas e a quantidade de HA influenciam no crescimento da camada de apatita na superfície do compósito. Muito tempo de imersão na solução de SBF, quantidades maiores e partículas menores de HA melhoram bastante a taxa de crescimento de apatitas na

superfície do material. Porém foi observado que a quantidade ideal seria de 20% em massa de HA no compósito (AHMED et al., 2012).

Por outro lado, Fang et al. (2007) concluíram que a bioatividade do biocompósito (UHMWPE/HA) depende da área de HA exposta na solução de SBF. Ademais, partículas de menor diâmetro de HA e sua boa dispersão na matriz polimérica são favoráveis para indução de Ca-P, porque uma área maior da superfície bioativa pode ser exposta à solução de SBF.

É importante destacar que o tempo para cobrir a superfície do compósito varia com o tipo de matriz polimérica. Por exemplo, para UHMWPE/HA o tempo foi de 4 h (FANG et al., 2007) e superior a 1 dia para PEEK/HA. O mesmo se observa quando se troca o HA por outro tipo de reforço (HUANG et al., 1997; REA et al., 2004). A capacidade de ligação entre o osso e o material é geralmente avaliada usando o ensaio com SBF com concentrações aproximadamente iguais as do plasma sanguíneo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Este ensaio de bioatividade é relevante, pois pode reduzir o número de animais que é geralmente usado em ensaios *in vivo*. Portanto, devido a fatores como a variabilidade de soluções de SBF, procedimentos de preparação, entre outros, este método tem sido objeto de reflexão (BOHNER; LEMAITRE, 2009). Apesar disto, este teste continua sendo a melhor alternativa para avaliar a bioatividade *in vitro*. Esta afirmação é suportada por um número elevado de publicações recentes em várias revistas científicas (CATAURO et al., 2016; SA et al., 2016; TODEA et al., 2016;).

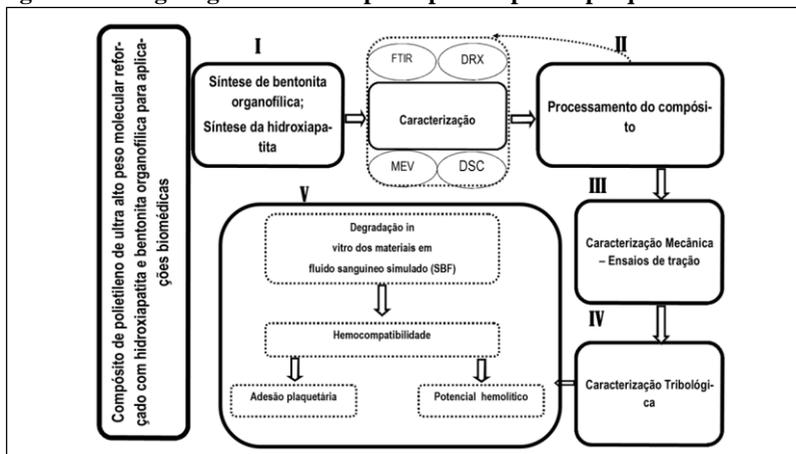
Um das alternativas para garantir a segurança de biocompósitos é a aplicação destes materiais diretamente no corpo através de implantes, como, por exemplo, implantes ósseos e dentários. Li et al. (2004), por exemplo, demonstraram a biocompatibilidade e a propriedade osteocondutiva de UHMWPE/HA no defeito orbital de coelhos adultos. Quando os coelhos foram expostos a HA e UHMWPE/HA, fibroblastos e crescimento vascular foram observados e os osteócitos foram observados após oito semanas (LI et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Delineamento experimental

Este projeto está organizado em três etapas de pesquisas, de acordo com o apresentado sucintamente no organograma da Figura 19.

Figura 19 - Organograma com as principais etapas de pesquisa.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

As etapas experimentais I e II foram realizadas nos laboratórios de Materiais e Corrosão (LABMAC), Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da UFSC e no CERMAT do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC. A etapa III foi realizada na Unochapecó. A etapa IV foi realizada no Laboratório de Metalurgia de Pó da UDESC-Joinville e no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física-UFSC. A última etapa (V) foi realizada no Laboratório de Tecnologias Integradas (InteLab) do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

3.2 Síntese e caracterização

3.2.1 Síntese da bentonita organofílica

A bentonita utilizada neste trabalho foi fornecida gentilmente pela Mina de Boane-Moçambique. A capacidade de troca catiônica desta

bentonita foi determinada por Silva et al. (2010) e por Massiga et al. (2010) que obtiveram o valor de 67 mmol/100 g de bentonita. Esta bentonita foi submetida ao processo de organofilização antes de ser empregada na produção do compósito de interesse.

Para o processo de organofilização a bentonita foi desaglomerada por processamento mecânico em um agitador mecânico. Uma dispersão aquosa contendo 100g de bentonita em um volume de água destilada de 1000 mL foi agitada por 4 horas com a velocidade de 1800 rpm. Após o processo de desaglomeração a dispersão foi seca em estufa a temperatura de 60 °C durante 24 horas. Após os procedimentos de secagem a dispersão foi desagregada em um moinho excêntrico (SERVITECH/CT-242), com bolas de zircônia de 15 mm de diâmetro, durante 6 horas. Esta etapa de processamento foi realizada no Laboratório de Materiais e Corrosão da UFSC.

A bentonita desaglomerada foi submetida ao processo de intercalação por cátions de octadecilamônio utilizando uma solução contendo o composto octadecilamina (Argo 90%), protonado por ácido clorídrico (Vetec). Para protonar a octadecilamina, primeiro foi preparada uma suspensão de octadecilamina (300 mL de água), e em seguida uma quantidade estequiométrica (5-7 mL) de ácido clorídrico foi adicionado gota a gota e a solução resultante foi agitada durante 10 minutos. Nesta etapa foi avaliado o efeito da temperatura e da concentração de octadecilamônio (ODA) na eficiência do processo intercalação. Para a definição das condições experimentais dos estudos foi aplicada a metodologia de planejamento experimental fatorial do tipo 2² com cinco pontos centrais. O intervalo de estudo para a temperatura foi estabelecido entre 60 a 80 °C e para a concentração de ODA de 70 e 85 mmol/100g em suspensões de bentonita contendo 25 g de bentonita em 600 ml de água destilada. Os experimentos definidos de acordo com a metodologia de planejamento experimental estão apresentados na matriz de planejamento na Tabela 9. A eficiência do processo de intercalação foi avaliada considerando o valor do espaçamento interlamelar da bentonita organofilizada. Quanto maior o espaçamento interlamelar maior a eficiência do processo de intercalação.

Tabela 9 - Experimentos definidos de acordo com a metodologia de planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central para avaliação do efeito da temperatura e da concentração de ODA no valor do espaçamento interlamelar da bentonita.

Ordem	Temperatura de reação (°C)	Concentração de ODA (mmol/100g)
M-ODA-1	60	70
M-ODA-2	60	85
M-ODA-3	80	70
M-ODA-4	80	85
M-ODA-5	70	80
M-ODA-6	70	80
M-ODA-7	70	80
M-ODA-8	70	80
M-ODA-9	70	80

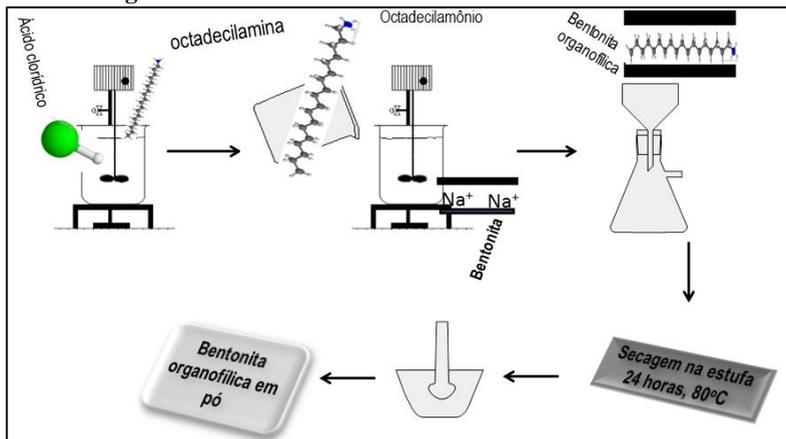
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017)

Para a realização dos experimentos de intercalação foram preparadas as suspensões de bentonita e adicionadas soluções de ODA protonadas com ácido clorídrico, nas concentrações previstas na Tabela 9.

Ao final de cada procedimento de intercalação da bentonita por ODA ativada os produtos foram lavados repetidas vezes com água destilada, para a remoção do excesso de ODA. O material resultante foi definido como bentonita organofilizada e foram secas em estufa a temperatura de 80 °C durante 24 horas. Após a secagem a bentonita organofílica foi desaglomerada num almofariz.

A Figura 20 ilustra num esquema as principais etapas empregadas nos procedimentos de síntese da bentonita organofílica.

Figura 20 – Esquema ilustrativo das principais etapas da síntese da bentonita organofílica



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

3.2.2 Síntese da hidroxiapatita

Para a obtenção da Hidroxiapatita (HA) foi empregado o método de precipitação em meio aquoso. A metodologia de síntese de HA foi adaptada a partir dos trabalhos de Abidi e Murtaza (2014) e de Basu et al. (2011). Foi empregado como precursor de cálcio o óxido de cálcio (CaO -95% Vetec, Brasil), como precursor de fósforo o ácido orto-fosfórico (H_3PO_4 -85% Vetec) e como regulador de pH o hidróxido de amônio (Vetec28-30%).

Numa primeira etapa do procedimento foi adicionado 79,55 g de CaO em 500 mL de água destilada num béquer de 1000 mL fechado. O sistema foi agitado com auxílio de um agitador mecânico (Nova Ética) com rotação de 1000 rpm e temperatura de 25°C por 24 horas para formar a suspensão de Ca(OH)_2 com excesso de água destilada.

Uma solução contendo 97,3 g de ácido fosfórico a 85% p/p foi adicionada a suspensão de Ca(OH)_2 com a taxa de 1,8 mL/min. Durante a adição do ácido fosfórico o pH foi monitorado com papel indicador (Merck). As soluções foram agitadas por 4 horas a temperatura de 80°C . Após o término das 4 h o pH foi corrigido com a adição de 9,24 g de hidróxido de amônio, estabelecendo valores de pH entre 8 e 9, dependendo da solução. As soluções resultantes foram deixadas em

repouso por 24 h para a estabilização do valor de pH. O produto precipitado foi separado e filtrado com papel de filtro (Whatman nº 1) e seco durante 24 horas em estufa (Servitech) a temperatura de 100 °C. Após a secagem as amostras foram resfriadas num dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, a massa foi moída e triturada usando um almofariz e pistilo de ágata até ficar em pó. O pó seco foi calcinado em um forno mufla (Jung) com taxa de aquecimento de 8 °C /min até 800 °C. O tempo de residência no forno neste intervalo de aquecimento foi de 2 horas.

3.2.3 Caracterização dos materiais

Os materiais HA, bentonita organofílica e o UHMWPE e seus compósitos foram caracterizados usando as seguintes técnicas: Espectroscopia na Região do Infravermelho em Transformadas de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

3.2.3.1 *Espectroscopia na região do infravermelho em transformadas de Fourier - FTIR*

A técnica de FTIR é um tipo de espectroscopia vibracional que permite avaliar a estrutura molecular e as condições de ligações moleculares de um composto. Nesta técnica, a amostra é irradiada pela radiação proveniente de uma fonte de infravermelho. A absorção desta radiação estimula movimentos vibracionais com estados específicos de energia. O conjunto destas absorções específicas constitui o espectro da técnica de FTIR, que se torna muito útil na avaliação de mudanças finas nas ligações químicas dos compostos.

O FTIR foi utilizado para avaliar o processo de intercalação da bentonita por octadecilamina. A mesma técnica foi usada para investigar a presença de grupos característicos da hidroxiapatita após a sua síntese. Adicionalmente foi usada para caracterizar o polietileno de ultra alto peso molecular e seus compósitos.

Neste trabalho todos os materiais foram analisados usando o espectrofotômetro de IR com transformada de Fourier (Shimadzu Spectrum, IR-prestige-21). Os espectros de FTIR foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} no modo de transmissão para amostras em

pó produzidas com brometo de potássio (KBr) e as amostras sinterizadas foi usada refletância total atenuada (ATR).

3.2.3.2 *Difração de Raios-X*

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização de materiais mais recomendadas para o estudo das fases cristalinas existentes nos materiais, sejam elas cerâmicas ou de outra natureza. O princípio básico desta técnica está relacionado com a Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos de difração. A equação (1) apresenta a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-x incidentes, d é a distância interplanar de difração e θ é o ângulo de difração. Esta lei foi usada para determinar o espaço interlamelar da bentonita antes e após os procedimentos de organofilização.

Para caracterizar a HA, a bentonita organofílica, UHMWPE e seus compósitos foi usado um difratômetro PanAnalytical X'Pert PRO Multi Purpose, com diferença de potencial de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA, com lâmpada de Cu K α ($\lambda = 0.154178$ nm). A mesma técnica será usada para caracterizar o compósito após o processamento.

No geral, o DRX, é útil para identificar as fases cristalinas de HA e UHMWPE, e também avaliar a eficiência da intercalação de ODA no espaço interlamelar. Por fim, o DRX foi usado para avaliar a ocorrência da intercalação ou esfoliamento do compósito. Neste caso, foi avaliada a presença ou o deslocamento do pico em (001) da bentonita.

3.2.3.3 *Microscopia eletrônica de varredura*

A microscopia eletrônica de varredura nos permitiu avaliar a morfologia de UHMWPE e seus compósitos, HA e da bentonita organofílica. Através do MEV também foi possível observar a influência da adição da bentonita organofílica nas características de interface entre bentonita organofílica, HA, UHMWPE e seus compósitos.

Para avaliar a morfologia das partículas constituídos dos materiais empregados e obtidos neste trabalho foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para as análises as amostras foram metalizadas com um filme micrométrico de ouro para garantir a condução elétrica da superfície. As avaliações das superfícies da bentonita, bentonita organofílica, hidroxiapatita, do UHMWPE e de seus

compósitos foram realizadas utilizando micrografias obtidas com ampliações entre 50 e 5000 vezes, com feixe elétrons com energia entre 5 e 15 keV. Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JSM – 6390 LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.3.4 *Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

A análise térmica do UHMWPE e seus compósitos foi realizada por meio de um calorímetro de varredura diferencial (DSC) Perkin Elmer, EUA, sob atmosfera de nitrogênio. A técnica de aquecimento-arrefecimento-reaquecimento foi empregada no teste DSC para excluir o histórico térmico das amostras. Aproximadamente 10-12 mg de cada amostra foram aquecidos de 30 °C a 300 °C a uma velocidade de 10 °C/min, antes de serem arrefecidos após 1 min a 30 °C com a mesma taxa de arrefecimento de 10 °C/min. As amostras foram aquecidas mais uma vez sob precisamente as mesmas condições que as utilizadas durante o primeiro ciclo de aquecimento. Os termogramas DSC do segundo aquecimento das amostras foram então analisados para obter a temperatura de fusão (T_m), e entalpia de fusão (ΔH) das amostras. Como pode ser visto na equação, o grau de cristalinidade (DOC- X_c) dos compósitos UHMWPE é dado pela razão da área do pico de fusão abaixo da curva de aquecimento DSC para a entalpia de fusão de UHMWPE 100% cristalino:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \times 100\% \quad (2)$$

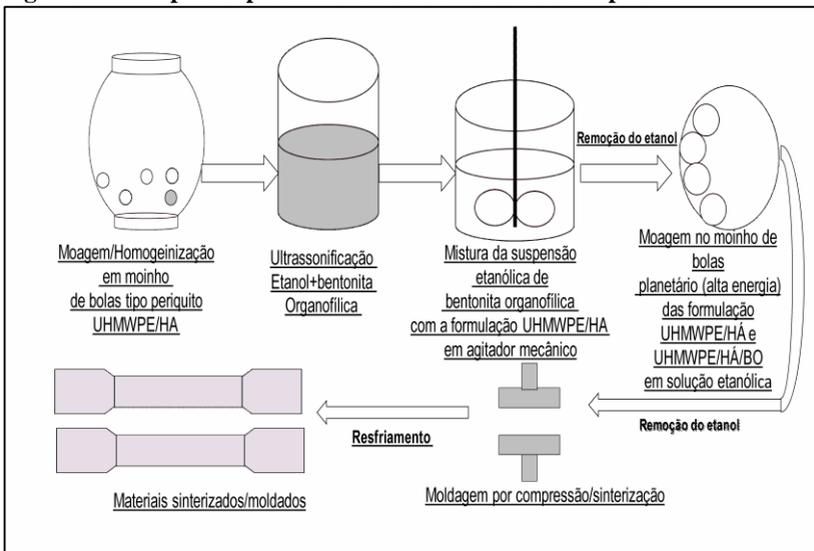
onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra durante a fusão, ΔH_{100} é a entalpia de fusão da amostra para UHMWPE 100% cristalino, isto é, 289,3 J/g (GOLCHIN; WIKNER; EMAMI, 2016).

3.3 **Preparação do compósito de polietileno de ultra alto peso molecular reforçado com hidroxiapatita e argila organofílica**

O processamento do compósito foi realizado em 6 etapas: moagem ou mistura em moinho periquito; ultrassonificação da bentonita organofílica em etanol; mistura da suspensão de bentonita organofílica (BO) com a formulação UHMWPE/HA em agitador mecânico; moagem

em moinho de bolas das suspensões UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO; remoção do excesso do etanol e finalmente; moldagem por compressão (Figura 21).

Figura 21 – Etapas do processamento dos materiais compostos



Fonte: desenvolvida pelo autor (2017)

3.3.1 Homogeneização em moinho periquito

Esta etapa consistiu em misturar a hidroxiapatita (HA) e o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) numa proporção de 80/20 no moinho periquito (Servitech). Em cada jarro foram adicionados cerca de 100 gramas da mistura hidroxiapatita e UHMWPE e a moagem durou cerca de 4 horas. A escolha da proporção 80/20 foi baseado nos outros trabalhos que observaram que a partir de 20 % em massa de hidroxiapatita é possível obter um composto de UHMWPE/HA com propriedades mecânicas melhoradas (FANG et al., 2005, 2006, 2007; MIRSALEHI et al, 2015).

3.3.2 Ultrassonificação

A bentonita organofílica (BO) em suspensão etanólica foi ultrassonificada em um banho da água durante 10 minutos antes de ser

misturada com a formulação UHMWPE+HA. Esta etapa teve como objetivo desagregar e melhorar a distribuição das partículas da bentonita organofílica no solvente. Este procedimento foi adaptado a partir do trabalho Engvisq et al (2016).

3.3.3 Formulação de UHMWPE+HA+BO e UHMWPE+HA

A suspensão da bentonita organofílica ultrassonificada na etapa anterior foi misturada com a formulação UHMWPE+HA previamente preparada no moinho periquito. A mistura foi realizada usando um agitador mecânico durante 1 hora em solução etanólica. Após este procedimento a suspensão foi colocada na estufa a uma temperatura de 60°C durante 48 horas para a remoção do etanol.

3.3.4 Moagem em moinho de bolas planetário

Nesta etapa foi usado o moinho de bolas planetário (Retsch, Modelo PM100) no laboratório da Divisão de Processamento de Materiais Cerâmicos (CERMAT-UFSC). As formulações previamente preparadas na etapa anterior foram submetidas ao processo de moagem no moinho de bolas planetário (Figura 22) em fase úmida tendo como etanol o solvente. Foram exatamente 3 formulações (Tabela 10) a primeira formulação contém apenas UHMWPE e HA, a segunda UHMWPE, HA, e 5% em massa de bentonita organofílica e a última possui 10% da bentonita organofílica.

Tabela 10 - Formulações dos materiais tratados em moinho planetário de alta energia.

Formulações	UHMWPE/HA (%mass)	BO (%mass)
UHMWPE/HA	100	0
UHMWPE/HA/BO (5% mass)	95	5
UHMWPE/HA/BO (10% mass)	90	10

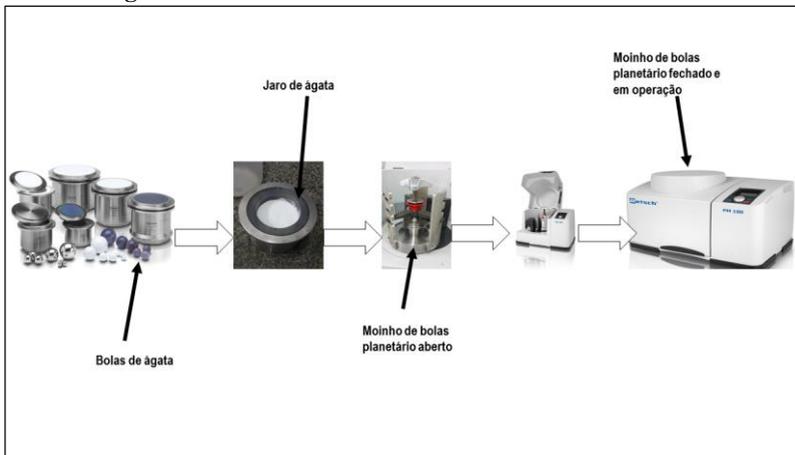
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

É importante destacar que as quantidades da bentonita organofílica usados neste trabalho foram baseados nos trabalhos de Ambre et al (2010), que observaram que 10% da montmorilonita organofílica no compósito proporcionou condições favoráveis para o crescimento de osteoblastos humanos. Ademais, adição da montmorilonita organofílica

no compósito melhorou o módulo de Young do material (AMBRE et al., 2010).

Todas as composições da Tabela 10, foram processadas da mesma forma. Cerca de 7 gramas do compósito foram adicionado no jarro ágata (contendo bolas do mesmo material) de cerca de 50 ml e em seguida cerca de 8 -10 mL de etanol foram adicionados e com auxílio de uma vareta de vidro foi feita a agitação inicial. O jarro foi colocado no moinho de bolas e este operou a uma rotação de 350 rpm durante 1 h. Os parâmetros de operação do moinho planetário foram ajustados de acordo com as especificações do equipamento e também adaptado de acordo com o trabalho de Engvist et al. (2016).

Figura 22 - Esquema do tratamento dos compósitos em moinho planetário de alta energia.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

No final da moagem os compósitos foram filtrados a vácuo e posteriormente secos na estufa (SERVITECH) A 60°C durante 48 h e transformados em pó para a moldagem por compressão.

3.3.5 Sinterização-Moldagem por compressão

Nesta etapa foram moldados o UHMWPE puro e seus compósitos usando uma prensa (Hot press) feita no Laboratório de controle de Processos da Universidade Federal da Santa Catarina. Na primeira fase a moldagem por compressão foi realizada somente com o UHMWPE seguindo a norma ISO 2818. Esta norma sugere que para a

sinterização/moldagem por compressão a temperatura ideal é de 210 °C a uma pressão de 10 MPa durante 30 minutos (Tabela 11). Contudo, os primeiros testes resultaram em corpos de provas que apresentam defeitos na superfície e regiões bastante heterogêneas sugerindo que o processo não ocorreu devidamente.

Tabela 11 - Parâmetros de moldagem por compressão de UHMWPE segundo a ISO2818

Parâmetros	UHMWPE (todos tipos)
Temperatura de moldagem	210 °C
Taxa de resfriamento	15 °C/min
Temperatura desmoldagem	40 °C
Pressão máxima	10MPa
Pressão de preaquecimento	5MPa
Tempo de pré-aquecimento	5 a 15 min

Neste contexto, várias condições de temperatura e tempo de sinterização foram testadas de modo a se encontrar uma condição que favorecesse a obtenção de corpos de provas sem defeitos ou com defeitos aceitáveis.

Após vários testes as condições de temperatura e tempo que se mostraram adequados para os compósitos e o polímero puro foram 2,5h de sinterização e temperatura de 300 °C. Em seguida foram definidas novas condições de moldagem por compressão que estão detalhadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições de processo de moldagem

Compósito	UHMWE/HA	Bentonita organofílica-BO (%mass)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	100	0	250	2,5
2	100	0	250	2,5
3	90	10	300	2,5
4	90	10	300	2,5
5	95	5	275	2,5
6	95	5	300	2,5

Para efeitos comparativos novas condições, foram introduzidas na Tabela 12, porém os defeitos nos corpos de prova não diminuíram. Por isso para avaliações das propriedades mecânicas de tração, tribologia e caracterização biológica *in vitro* foram usados os corpos de provas produzidos a temperatura de 300 °C (Tabela 13). Não foram testadas

temperaturas acima de 300° C, devido a estabilidade térmica da bentonita organofílica.

Tabela 13 - Condições de processo de sinterização/moldagem por compressão

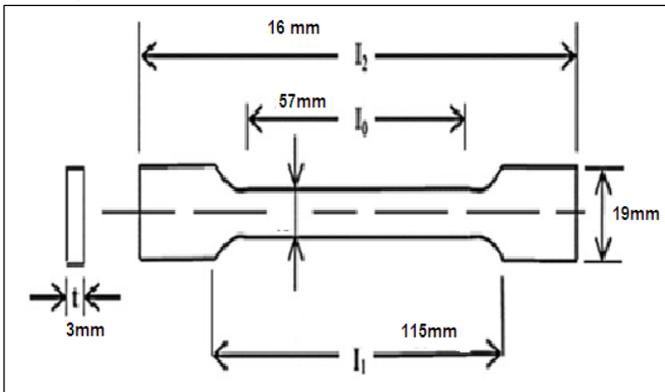
Compósito	UHMWE/HA	BO (% mass)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	100	0	300	2,5
2	95	5	300	2,5
3	90	10	300	2,5

3.3.6 Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas dos biomateriais para aplicação na produção de implantes para substituição total ou parcial da articulação são um dos requisitos para um bom desempenho destes materiais. Por exemplo, propriedades como módulo de elasticidade, resistência à tração quando não forem devidamente controladas nos materiais de partida podem ser a causa da perda do implante devido a deformações permanentes causadas pela baixa elasticidade. Por isso, neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas de tração do compósito UHMWPE/HA-BO.

Os ensaios de tração foram realizados seguindo a norma ASTM-D638. As dimensões dos corpos de prova estão de acordo com as apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Modelo de corpo de prova para ensaios mecânicos de tração (ASTM-D638).



Fonte: adaptado de Mirsalehi et al.(2016)

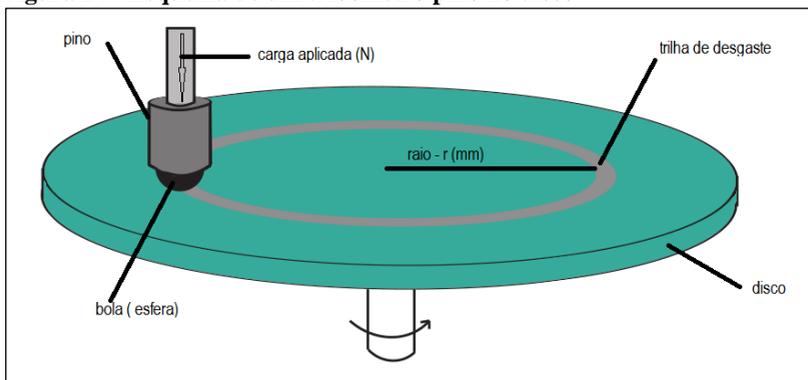
Os ensaios foram realizados numa máquina universal (Shimadzo) de ensaios mecânicos e com 6 replicatas (seis corpos de prova). Foram avaliadas como respostas de desempenho mecânico a resistência máxima à tração e o módulo de elasticidade.

3.3.7 Caracterização tribológica

No desenvolvimento de materiais para aplicações biomédicas concretamente na substituição parcial ou total da articulação é importante que se conheça o desempenho tribológico do material, visto que a maior parte das perdas ou revisão de implantes é associada a sua taxa de desgaste. Por isso nesta seção foram realizados ensaios de desgaste para determinar a taxa de desgaste, rugosidade e o coeficiente de atrito.

Os ensaios tribológicos foram realizados no tribômetro pino no disco (Figura 24) adaptando o método proposto por Karrupiah et al. (2008), Xiong et al. (2011) e Hua et al. (2014).

Figura 24 - Esquema de um tribômetro pino no disco



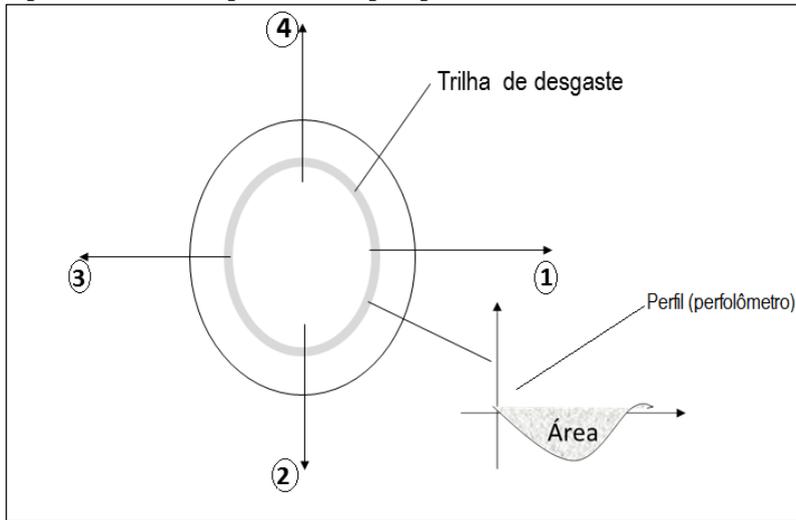
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O método prevê ensaios em corpos de prova no formato circular (espessura: 3-4 mm e diâmetro ~ 20mm). Três tipos de discos foram testados no estudo, que foram confeccionados com UHMWPE, UHMWPE/HA e com UHMWPE/HA-BO-10%. Os corpos de prova moldados por compressão foram cortados de modo que tenham um formato circular para os ensaios tribológicos. Todos os testes foram realizados seguindo a norma ASTM G99-05, que prevê a realização em temperatura ambiente e todos ensaios foram realizados sob deslizamento a seco.

Os corpos de provas foram pré-lavadas com álcool etílico. As amostras foram pastadas contra o aço abrasivo em condições de deslizamento a seco durante 2 h usando uma carga estática de 10 N e a pressão nominal de contato foi de 1 MPa. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Após o ensaio de desgaste as amostras foram levadas para o perfilômetro (Dektak XT 2D Profilometer-Bruker), onde as trilhas de desgaste foram analisadas. Onde vários perfis foram obtidos e a partir destes a área perdida foi determinada e convertida em volume perdido (Figura 25).

Figura 25 - Esquema com os pontos que a sonda do perfilômetro passa e o respectivo modelo de perfil obtido pelo perfilômetro.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Apartir do volume perdido foi determinada a taxa de desgaste volumétrico usando as equações 3 e 4:

$$Volume = \pi \times \text{área} \times \text{raio} \quad (3)$$

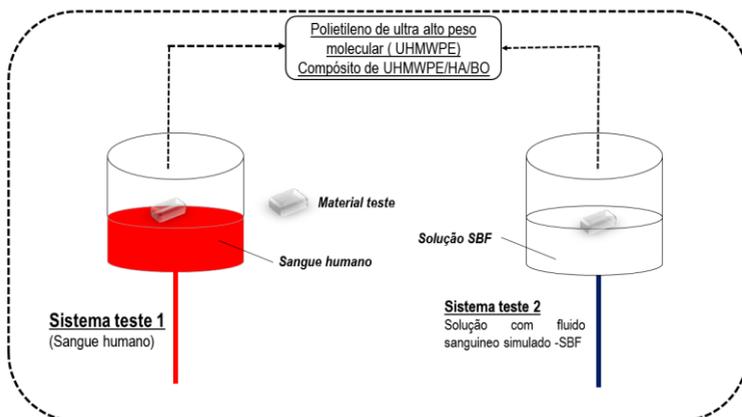
$$Taxa \text{ desgaste volumétrico} = \frac{Volume \text{ perdido}}{Distância \text{ de deslizamento} \times Carga} \quad (4)$$

Para avaliar a morfologia das trilhas de desgaste, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.4 Caracterização Biológica *in vitro* do compósito UHMWPE/HA-BO

Todos os experimentos desta seção foram realizados no Laboratório de Tecnologias Integradas (InteLab) da Universidade Federal de Santa Catarina. Os ensaios que envolveram o sangue humano foram realizados de acordo com a aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos (CEPSH) da Universidade Federal de Santa Catarina (Processo no 48296915.8.0000.0121). A Figura 26 mostra o esquema dos dois ensaios realizados.

Figura 26 - Esquema resumo da caracterização biológica de UHMWPE e seus compósitos.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A caracterização biológica *in vitro* de biomateriais para aplicação na produção de implantes para substituição total ou parcial da articulação é importante visto que, fornece parâmetros importantes acerca da interação entre as células e o biomaterial. Por isso neste trabalho ensaios de degradação *in vitro* usando a solução de fluido sanguíneo simulado (SBF) foram realizados. E também foram avaliados os parâmetros de hemocompatibilidade: adesão plaquetária e hemólise.

3.4.1 Degradação *in vitro* em SBF

A degradação do compósito UHMWPE/HA/BO foi realizada usando a solução preparada pela primeira vez por Kokubo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). O método consiste em imergir o material de

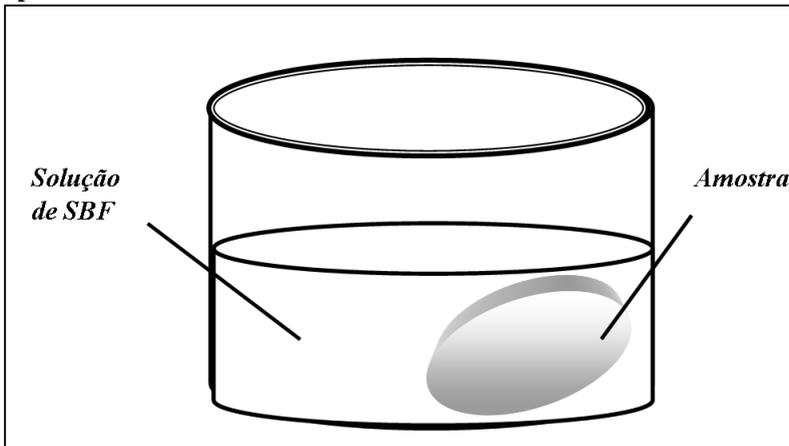
interesse numa solução de fluido corporal simulado (SBF), que possui concentração de íons idênticos a do plasma sanguíneo humano. Durante o processo de imersão, a superfície do material é coberta por uma camada de apatita presente no fluido. A capacidade que os materiais apresentam de induzir a formação de uma camada de apatita quando imersos nesta (SBF) é um indicativo útil para prever a bioatividade do material in vivo. Além de indicar a bioatividade, este ensaio tem sido usado para avaliar a capacidade de calcificação dos materiais (ZAINUDDIN; HILL; WHITAKER; CHIRILA, 2006; DEY et al., 2010).

Com este ensaio pretende-se avaliar a degradação dos materiais em solução de SBF onde determinou-se o ganho da massa e a capacidade de absorção da água. A perda de massa/ganho de massa e a absorção da água são considerados índices de degradação.

Contudo, essa solução por possuir a mesma concentração de íons do plasma sanguíneo espera-se também que os cristais mineralizem na superfície. No entanto esta mineralização é um sinal da bioatividade e também da capacidade de calcificação do compósito.

A solução de SBF foi preparada em um recipiente de polietileno. Para o preparo de 1000 mL de solução de SBF foram adicionados em um recipiente 700 mL de água ultra-pura e posta em agitação por um sistema magnético num banho Maria a temperatura de 37 °C durante 30 minutos.

Figura 27 - Desenho esquemático do ensaio de crescimento de apatitas na superfície do material.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Cada composto constituinte foi dissolvido separadamente em água ultra-pura, de acordo com a Tabela 14. As respectivas soluções foram

misturadas na sequência da primeira a décima ordem (Tabela 14). Durante esse procedimento a temperatura foi mantida constante e o pH foi ajustado com a solução de 1N HCl de modo que a solução final tenha o pH de 7,45. Após a preparação, esta solução foi conservada a temperatura entre 5 a 10 °C num recipiente de polietileno.

Tabela 14 - Soluções e sequência de adição na preparação do SBF

Ordem	Reagente	Quantidade (mL)	Pureza (%)
1	NaCl	8,035	99,5
2	NaHCO ₃	0,355	99,5
3	KCl	0,225	99,5
4	K ₂ HPO ₄ 3H ₂ O	0,231	99,0
5	MgCl ₂ 6H ₂ O	0,311	98,0
6	1.0M-HCl	39	-
7	CaCl ₂	0,292	95,0
8	Na ₂ SO ₄	0,072	99,0
9	Tris	6,118	99,0
10	1.0M-HCl	0-5	-

Fonte: Adaptado de Kokubo e Takadama (2006)

As amostras foram pesadas (m_0) antes do processo da imersão em SBF. Amostras de UHMWPE, UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO foram lavadas com água ultra-pura num banho de ultrassom durante 30 min. As amostras devidamente esterilizadas foram imersas na solução de SBF (Figura 27) previamente preparada a temperatura de 37 °C durante diferentes períodos de tempo (7 e 14 dias). Após a remoção das amostras das soluções, foram pesadas (m_1) e secas em estufa a uma temperatura de 60 °C durante 8 h. Após a secagem as amostras foram pesadas (m_2) novamente e foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

$$\text{Ganho de massa (\%)} = \left(\frac{m_2 - m_0}{m_2} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \left(\frac{m1 - m2}{m2} \right) \times 100 \quad (6)$$

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações acerca da morfologia dos cristais da apatita na superfície bem como o efeito da bentonita organofílica no crescimento dos mesmos.

3.4.2 Hemocompatibilidade

O sangue é o primeiro fluido corporal a entrar em contato com implantes e muitos outros dispositivos biomédicos. Neste sentido, a compatibilidade de sangue é de grande importância no desenvolvimento de materiais para aplicação biomédica. A aplicação de biomateriais no contato com o sangue em dispositivos biomédicos está aumentando e, devido à exposição a um ambiente biológico desafiador durante o trabalho, eles precisam, em última instância, de engenharia de superfície para melhorar a compatibilidade do sangue.

Por isso nesta etapa foram realizados os ensaios de hemocompatibilidade dos materiais.

3.4.3 Preparação de amostras de sangue

O sangue foi coletado de doadores voluntários saudáveis em tubos de coleta com anticoagulante citrato de sódio ou potássio (3,2%) e utilizado imediatamente na sequência.

3.4.4 Potencial hemolítico

Os ensaios de hemólise foram realizados como descrito pela American Society for Testing and Materials (ASTM, 2000). Três amostras de cada material foram colocadas em tubos de ensaios de polipropileno e adicionado do mL de PBS. Depois de 48 h de incubação a 37 °C o PBS foi retirado e mais 1,5 mL de PBS a 37 °C foi colocado sobre os materiais. Por fim, 225 µL de sangue diluído 1,25 vezes em PBS foi adicionado a cada amostra. Os controles positivos e negativos foram preparados por adição da mesma quantidade de sangue diluído em 1,5 mL de água e PBS, respectivamente. Cada tubo foi invertido suavemente duas vezes a cada 30 min para manter contato do sangue com o material,

durante 3 horas. Após a incubação, cada fluido foi transferido para um tubo apropriado e centrifugado a 2000 rpm durante 15 min. A hemoglobina liberada por hemólise foi medida pela densidade óptica (DO) dos sobrenadantes a 540 nm utilizando um espectrofotômetro (Molecular Devices, USA). O potencial hemolítico foi determinado usando a Equação 7.

$$\text{hemólise (\%)} = \frac{DO_{\text{teste}} - DO_{\text{controle negativo}}}{DO_{\text{controle positivo}} - DO_{\text{controle negativo}}} \quad (7)$$

3.4.5 Adesão plaquetária

A avaliação da adesão plaquetária foi realizada seguindo a metodologia descrita por Ferreira e colaboradores (FERREIRA; COELHO; GIL, 2008), com modificações. O sangue humano total anticoagulado com citrato foi centrifugado a 2300 rpm a 4 °C durante 4 minutos para se obter o plasma rico em plaquetas (PRP). Os materiais foram hidratados com PBS por cinco vezes durante 10 minutos cada. Os materiais reidratados foram transferidos para o PRP pré-aquecido a 37 °C durante 30 min. Após incubação a 37 °C, os materiais foram lavados cuidadosamente com PBS para remover as plaquetas fracamente aderidas. As plaquetas aderentes sobre a superfícies dos materiais foram fixadas com uma solução de glutaraldeído a 2,5% em PBS durante 10 min à temperatura ambiente. Os materiais contendo as plaquetas fixadas foram lavados três vezes com PBS, desidratados em uma série de álcool (10-100%), secos em estufa a 37 °C por 5 dias e visualizados por MEV.

3.5 Análise estatística

Os dados foram avaliados estatisticamente utilizando-se o software estatístico OriginPro, versão 8.5. Os resultados experimentais foram expressos como a média \pm erro padrão e comparados através da análise de variância one-way (ANOVA) seguida pelo teste Tukey, considerando-os estatisticamente diferentes quando $p \leq 0,05$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese da bentonita organofílica

4.1.1 Estudo da conformação das moléculas de octadecilamina nas galerias da montmorilonita

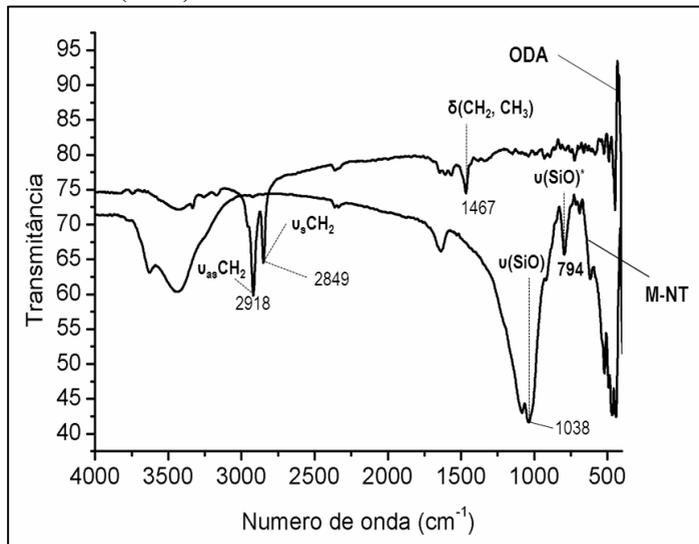
Nesta etapa foi investigado o efeito simultâneo da temperatura e da concentração da octadecilamina (ODA) nas mudanças conformacionais das moléculas de ODA (surfactante) nos espaçamentos interlamelares da montmorilonita. Para avaliar o efeito na conformação, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi empregada e as características da banda relativa ao modo vibracional de estiramento antissimétrico dos grupos CH_2 [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$] foi avaliado. A escolha desta banda para prever as mudanças conformacionais deve-se ao fato de ter-se notado que esta banda de estiramento assimétrico de CH_2 é sensível a mudanças conformacionais.

É importante destacar que esta etapa é importante, visto que a compreensão do estado conformacional das moléculas do surfactante na intergaléria é uma etapa primordial no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos a base de argilas organofílicas. Nesta direção, dependendo da conformação das moléculas do surfactante no espaço interlamelar, é possível prever a facilidade de intercalação do polímero no espaço basal. Em parte, esta facilidade é governada por efeitos estéricos.

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR da octadecilamina (ODA) e da bentonita não tratada (M-NT). No espectro da bentonita não tratada (M-NT), a banda em 1.038 cm^{-1} corresponde à banda de estiramento do grupo Si-O e geralmente é atribuída à vibrações da folha octaédrica da montmorilonita (MADEJOVÁ et al., 2016). A banda em 3.630 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo OH estrutural, enquanto que as bandas em 522 cm^{-1} e 467 cm^{-1} correspondem a bandas de deformação de AlOSi e SiOSi, respectivamente. A banda de estiramento Si-O em 794 cm^{-1} é associada à presença de cristobalita (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001).

Por outro lado, a ODA apresenta duas bandas intensas em 2.918 cm^{-1} e em $2,849 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas correspondem ao grupo CH_2 no modo de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente. A banda em 1.467 cm^{-1} corresponde à bandas de formação do CH_2 e do CH_3 .

Figura 28 - Espectros de FTIR da bentonita não tratada (M-NT) e da octadecilamina (ODA).



Fonte : desenvolvido pelo autor (2017).

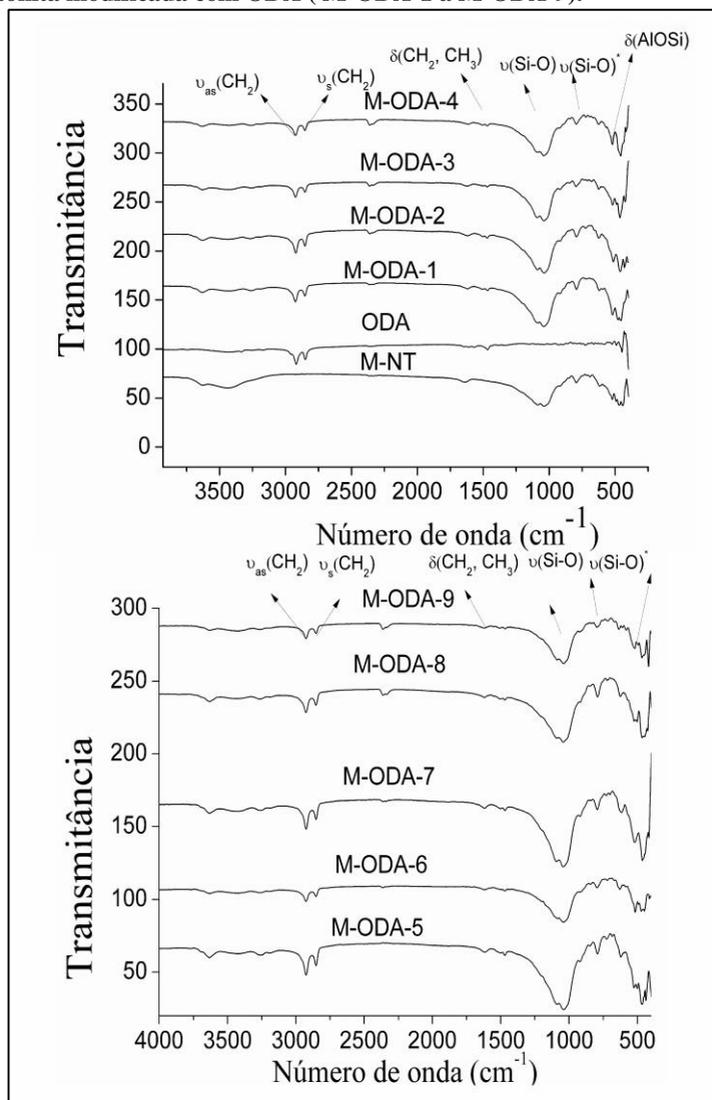
Os espectros de FTIR da bentonita tratada com ODA são apresentados na Figura 29. Em todas as amostras da bentonita tratada com ODA, é possível notar o aparecimento de novas bandas e algumas sofreram deslocamento. Por exemplo, as bandas entre 2.919-2.925 cm^{-1} (Figura 29 e Tabela 12) correspondem ao modo vibracional de estiramento assimétrico do grupo CH_2 . Segundo Madejová et al. (2016), a presença desta banda confirma a presença do surfactante na estrutura da bentonita. Outra banda importante é a de deformação de grupos CH_2 e CH_3 em torno 1.467 cm^{-1} . Esta banda também confirma a presença do surfactante na bentonita, visto que provém da molécula de ODA, como pode ser visto no espectro de ODA da Figura.

Além do aparecimento de novas bandas nas amostras tratadas com ODA, algumas bandas, como a banda de estiramento de Si-O em 1.038 na bentonita não tratada, sofreram um ligeiro deslocamento em amostras tratadas com ODA para frequências maiores. Este deslocamento é devido a intercalação de ODA, que influencia o arranjo das camadas tetraédricas de SiO_4 (Ma et al., 2010).

A banda de estiramento assimétrico de CH_2 é uma banda sensível à mudanças conformacionais. Como pode ser visto na Tabela 15 e na Figura 30, esta banda variou em função das condições de temperatura e

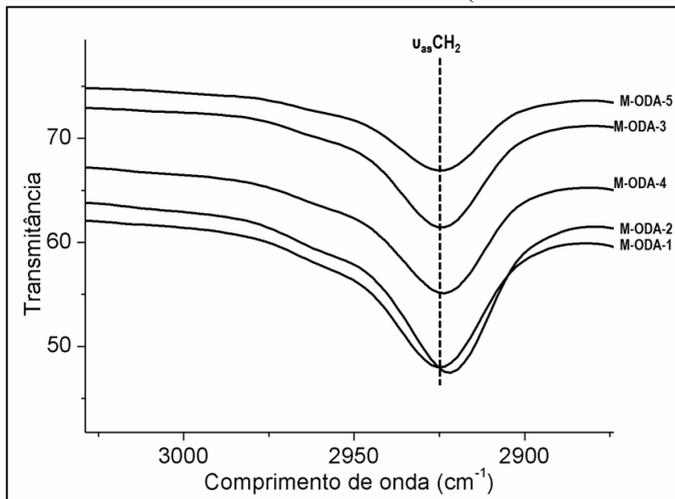
concentração. Esta variação mostra que as moléculas de ODA apresentam razões de conformeros *gauche/trans* relativamente diferentes em função das condições reacionais.

Figura 29 - Espectros de FTIR da bentonita não tratada (M-NT) e da bentonita modificada com ODA (M-ODA-1 a M-ODA-9).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Figura 30 - Espectros de FTIR – banda de estiramento assimétrico de CH₂ das amostras de bentonita modificada com ODA (M-ODA-1 a M-ODA-5).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Tabela 15 - Posição e identificação de grupos de átomos correspondentes a bandas de vibração no IR no intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

Grupo químico	M-NT	ODA	M-ODA-1	M-ODA-2	M-ODA-3	M-ODA-4	M-ODA-5	M-ODA-6	M-ODA-7	M-ODA-8	M-ODA-9
Estiramento de OH estrutural	3630		3629	3631	3636	3636	3633	3634	3634	3634	3634
Estiramento assimétrico CH ₂	-	2918									
Estiramento simétrico CH ₂	-	2848	2851	2852	2851	2851	2852	2852	2851	2853	2853
Estiramento Si-O	1038		1041	1039	1039	1041	1039	1039	1042	1042	1039
Rock CH ₂	-	726	795	725	728	720	729	719	725	723	721

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A Tabela 16 mostra a matriz resposta para o planejamento experimental aplicado para os estudos por FTIR dos deslocamentos das bandas de estiramento assimétrico de CH₂. Como resposta foi obtido, a partir dos espectros de FTIR, o número de onda (cm⁻¹) [vas(CH₂)] para as bandas antiassimétricas de vibração do grupo =CH₂. Como fatores foram avaliados os efeitos da temperatura e da concentração de ODA. Com base na análise de variância (p < 0,05) (Tabela 17) a temperatura, a concentração de ODA e a interação entre os dois fatores influenciam nos valores de [vas(CH₂)] de forma estatisticamente significativa. De acordo com o diagrama de Pareto (Figura 31 e Figura 32), a temperatura é o fator de maior efeito, com efeitos quadrático e linear significativos, seguido do efeito linear da concentração de ODA e do efeito de interação.

Tabela 16 - Valores do número de onda para a banda antiassimétrica do grupo CH₂-[vas(CH₂)] da bentonita tratada com ODA com diferentes condições de temperatura e de concentração de ODA.

Ordem	Temperatura de reação (°C)	Concentração de ODA (mmol/100g)	vas(CH ₂) (cm ⁻¹)
M-ODA-1	60	70	2919
M-ODA-2	60	85	2919
M-ODA-3	80	70	2919
M-ODA-4	80	85	2924
M-ODA-5	70	80	2924
M-ODA-6	70	80	2924
M-ODA-7	70	80	2924
M-ODA-8	70	80	2925
M-ODA-9	70	80	2925

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

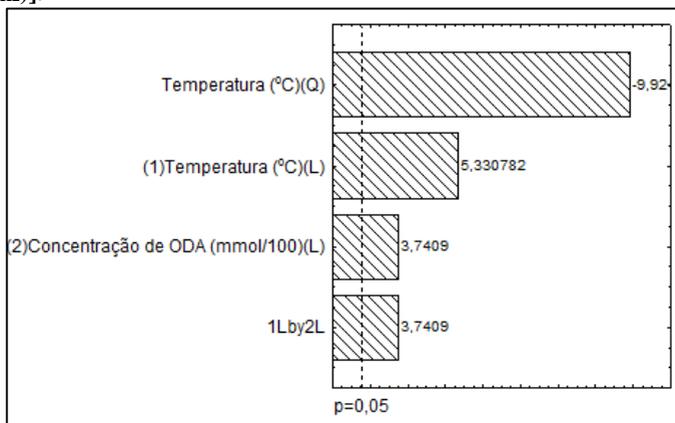
Tabela 17 - Análise de Variância para a variável dependente [vas(CH₂)]

Fatores	SS	Graus de Liberdade	MS	F	P
(1) Temperatura (°C) (L)	8,122	1	8,122	28,417	0,005962
Temperatura (°C) (Q)	28,154	1	28,154	98,502	0,000579
(2) Concentração de ODA (mmol/100g)	4,000	1	4,000	13,994	0,020105
1Lby2L	4,000	1	4,000	13,994	0,020105
Erro	1,1433	4	0,285		
Total SS	52,839	8			

$$R^2 = 0,97836 ; A_{\text{ajuste}} = 0,95836$$

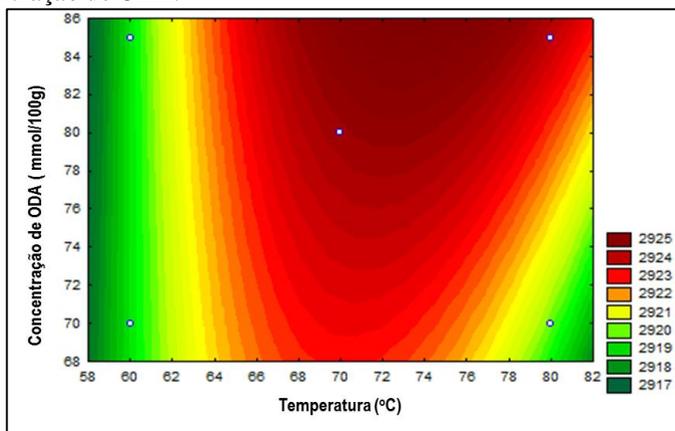
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Figura 31 - Diagrama de Pareto: frequência de estiramento assimétrico [vas(CH₂)].



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Figura 32 - Curvas de nível para a relação entre o número de onda do modo de estiramento assimétrico de CH₂ [vas(CH₂)] em função da temperatura e concentração de ODA.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Os resultados indicam que os valores de [vas(CH₂)] variam de 2.919 cm⁻¹ a 2.925 cm⁻¹ e que com temperaturas próximas a 60 °C a variação da concentração de ODA não altera o valor de [vas(CH₂)] (2.919 cm⁻¹). Este número de onda é característico de grupos funcionais na conformação *all-trans* (estado mais organizado). Porém, com o aumento da temperatura e da concentração de ODA, o valor de [vas(CH₂)] aumenta para 2.924 cm⁻¹,

que é um valor característico de grupos funcionais na conformação *gauche* (mais desorganizado) (VAIA et al., 1994).

Os resultados sugerem que as moléculas de ODA intercaladas na estrutura da bentonita têm uma conformação espacial dependente da temperatura do meio reacional. O efeito da temperatura nas mudanças conformacionais foi extensivamente estudado por Osman et al. (2004). De acordo com estes autores, o aumento da temperatura aumenta a entropia do sistema e, como consequência, as interações do tipo van der Waals entre as moléculas do surfactante e as estruturas do espaçamento interlamelar da bentonita tendem a diminuir. Provavelmente esta pode ser a explicação para a conformação *gauche* das moléculas de ODA no espaçamento da bentonita obtida com o aumento da temperatura neste trabalho. No entanto, a desorganização das moléculas de ODA no espaçamento interlamelar da bentonita pode estar associada com o aumento do espaçamento interlamelar, que pode contribuir com o aumento dos graus de liberdade das moléculas intercaladas.

O efeito da temperatura na banda [$\nu_{\text{as}(\text{CH}_2)}$] foi extensivamente estudado por Vaia et al. (1994), que observou que o incremento da temperatura favorece o aumento do número de onda [$\nu_{\text{as}(\text{CH}_2)}$] e do espaçamento interlamelar. De acordo com os autores, este fenômeno está diretamente associado com o aumento da fluidez efetiva do espaçamento interlamelar, que é consistente com a transição para o estado semelhante a de um líquido. Neste estado, o valor de [$\nu_{\text{as}(\text{CH}_2)}$] permanece inalterado durante os ciclos de aquecimento e de arrefecimento, porém torna-se histórico com ciclos de arrefecimento abaixo do estado semelhante a de um líquido. Contudo, o aumento da razão *gauche/trans* com o aumento da temperatura e concentração também pode estar associado com a fraca ligação da molécula de ODA com a estrutura do espaçamento interlamelar.

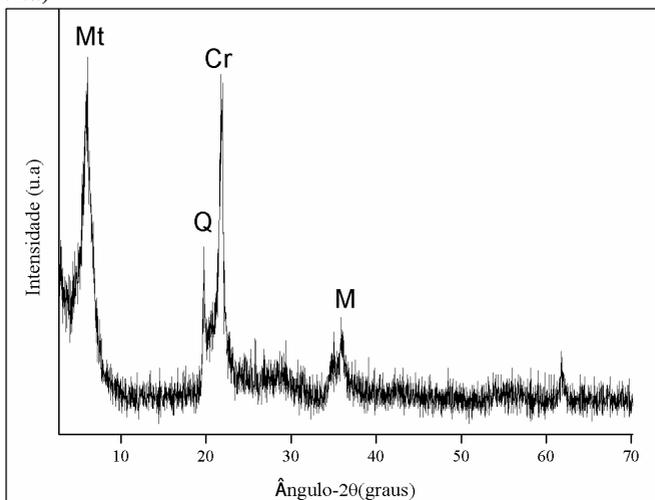
Os estudos com FTIR fornecem informações úteis acerca do efeito simultâneo da temperatura e da concentração no estado conformacional das moléculas de ODA nos espaçamentos interlamelares da bentonita. A temperatura é o fator mais importante para a definição das configurações conformacionais dos grupos $-\text{CH}_2$ (*gauche* ou *all-trans*). Também permite observar que o aumento simultâneo da temperatura e da concentração favorece a conformação desorganizada do tipo *gauche* para o grupo $-\text{CH}_2$, isto é, aumenta a razão *gauche/all-trans*.

4.1.2 Efeito da temperatura e concentração de ODA no espaço interlamelar

O espaço interlamelar (basal) é um dos parâmetros estruturais das argilas organofílicas que deve ser considerado na síntese de nanocompósitos poliméricos a base destes materiais. No geral, os nanocompósitos a base de bentonitas organofílicas podem ser intercalados e/ou esfoliados. É a intercalação do polímero que têm uma relação direta com o espaço interlamelar da argila organofílica, pois quanto maior o espaço interlamelar, maior será a possibilidade de se obter nanocompósitos com maior taxa de intercalação do polímero.

A Figura 33 apresenta o difratograma da bentonita não tratada (M-NT). O difratograma da bentonita não tratada (M-NT) apresenta o pico $2\theta = 6$, o que corresponde à distância interplanar basal (d_{001}) de 1,47 nm. Este valor é típico da montmorilonita sódica hidratada (MASSINGA et al., 2010). É possível observar picos na região de 20 a 30. Esta região geralmente é característica de minerais como a mica, o quartzo e a caulinita (SANTOS, 1989). Contudo, Massinga et al. (2010) constataram que a bentonita de Moçambique (mina de Boane) usada neste trabalho possui a estrutura α -cristobalita como parte de minerais acessórios.

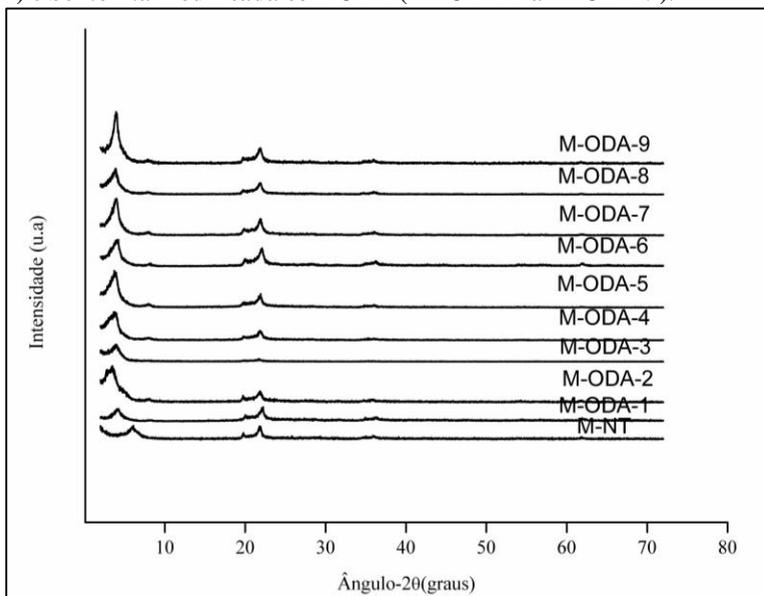
Figura 33 - Difratograma da bentonita não modificada. Caracterização mineralógica (Mt-Montmorilonita, Q-quartzo, Cr-cristobalita e M-Muskovita)



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Nos difratogramas obtidos para as amostras de bentonita tratada com a ODA verifica-se o deslocamento do ângulo correspondente a d001 para valores de ângulos menores (Figuras 34 e 35). Esta característica está associada à expansão da região interlamelar pela intercalação do surfactante (BANIK et al., 2015).

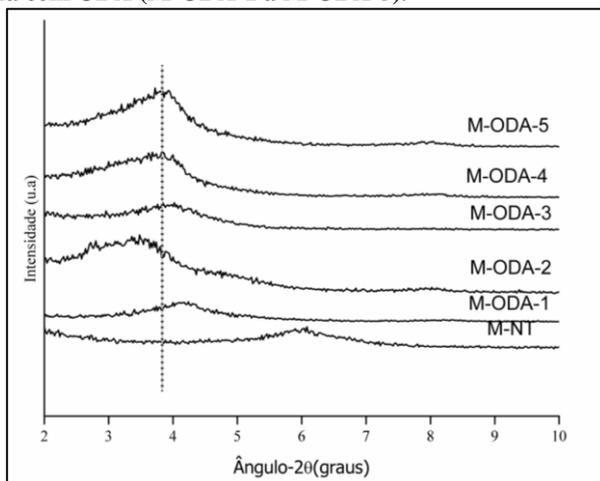
Figura 34 - Perfis de DRX de todas as amostras: bentonita não tratada (M-NT) e bentonita modificada com ODA (M-ODA-1 a M-ODA-9).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Esta constatação corrobora com os dados obtidos com a espectroscopia na região de infravermelho. De acordo com os espectros de FTIR, verifica-se o aparecimento de novas bandas nas amostras da bentonita tratada com ODA, a exemplo das bandas associadas ao modo vibracional de estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 .

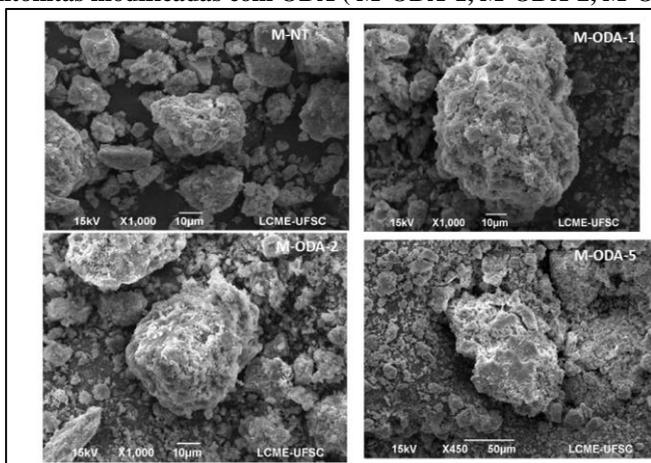
Figura 35 - Perfis de DRX – deslocamento do pico (001) da montmorilonita após a organofilização. Bentonita não modificada (M-NT) e bentonita modificada com ODA (M-ODA-1 a M-ODA-5).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A Figura 36 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de algumas amostras de bentonita modificada com octadecilamanina (M-ODA-1, M-ODA-2, MODA-5) e da bentonita não modificada (M-NT).

Figura 36 - Micrografias obtidas por MEV da bentonita não tratada (M-NT) e de bentonitas modificadas com ODA (M-ODA-1, M-ODA-2, M-ODA-5).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A bentonita não tratada (M-NT) apresenta aglomerados de dimensões entre 2 a 20 μm e constituídos por placas maciças e curvas. Também apresenta um baixo contraste.

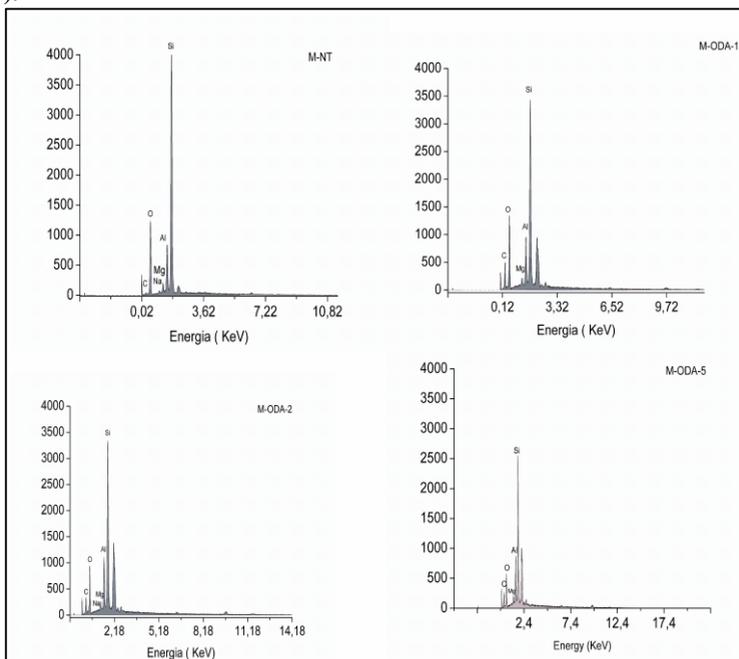
As bentonitas tratadas com octadecilamina apresentam mudanças significativas na morfologia (M-ODA-1, M-ODA-2, M-ODA-5). Comparando com a bentonita não tratada, as amostras M-OD-1, M-ODA-2 e M-ODA-5 apresentam muitas partículas com dimensões inferiores a 1 μm na forma de placas e aglomerados com dimensões superiores, próximas a 50 μm . Estas diferenças são indicadores de que ocorreu o aumento do espaçamento das estruturas interlamelares das partículas de bentonita e proporcionou o aumento dos aglomerados. Com o aumento dos aglomerados ocorre simultaneamente o deslocamento de partículas com morfologia plana e de tamanhos pequenos (LEE; KIM, 2002). Também verificou-se o aumento do contraste na micrografia após o tratamento da bentonita com ODA.

Este aumento do contraste é geralmente associado com a presença de átomos com uma diferença grande em termos de número atômico (HAFNER, 2007). Esta constatação corrobora fortemente com os resultados deste trabalho, visto que com a modificação da bentonita com ODA, átomos leves de menor número atômico, como C, H, N, foram incorporados. Os espectros de EDS (Figura 37) das amostras tratadas com ODA mostram a presença de sódio em traços e um pico saliente de carbono. Este resultado, além de mostrar a presença de carbono na bentonita tratada, também comprova a facilidade de intercalação de ODA no espaço interlamelar (LEE; KIM, 2002).

A Figura 32 (M-NT) mostra o espectro de EDS obtido para a bentonita sem o tratamento térmico. A bentonita é constituída majoritariamente por silício, alumínio e oxigênio, constituintes da alumina e da sílica das fases cristobalita, montmorilonita e quartzo. Apresenta picos relativos de magnésio, carbono e de sódio. O magnésio e o carbono podem ser considerados traços de compostos orgânicos e de compostos minerais. Por sua vez, o sódio é o constituinte de neutralização do espaçamento lamelar da bentonita.

Após o tratamento da bentonita com ODA, o pico de sódio diminui significativamente e o pico de carbono aumenta para todas as condições de tratamento. Este comportamento é um forte indicador de que ocorre a troca das espécies de sódio pelas moléculas de ODA durante o processo de intercalação (LEE; LIM, 2002).

Figura 37 - Resultados de EDS (análise pontual) para as amostras da bentonita organofílica (M-ODA-1, M-ODA-5,) e bentonita não tratada (M-NT).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A Tabela 18, mostra a matriz resposta para o planejamento experimental aplicado para os estudos por difração de raios-x dos deslocamentos do pico da montmorilonita. Como resposta foi considerado o valor do espaçamento basal (d_{001}) calculado pela equação de Bragg e como fatores foram avaliados os efeitos da temperatura e da concentração de ODA.

A análise de variância (Tabela 19) mostrou que o termo quadrático da temperatura e o termo linear da concentração influenciaram significativamente o espaçamento basal. Porém, o fator de interação (concentração vs. temperatura) e o termo linear da temperatura não foram estatisticamente significativos (Tabela 18 e Figura 38). Por outro lado, é possível observar que a concentração é o fator mais importante e que o seu aumento favorece o aumento do espaço basal, enquanto que o aumento da temperatura tende a diminuir o espaçamento basal (Figura 39).

Tabela 18 - Valores de d_{001} da bentonita organofílica em função da temperatura e concentração.

Ordem	Temperatura de reação (°C)	Concentração de ODA (mmol/100g)	d_{001} (nm)
M-ODA-1	60	70	2,13
M-ODA-2	60	85	2,65
M-ODA-3	80	70	2,25
M-ODA-4	80	85	2,37
M-ODA-5	70	80	2,37
M-ODA-6	70	80	2,18
M-ODA-7	70	80	2,18
M-ODA-8	70	80	2,18
M-ODA-9	70	80	2,24

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

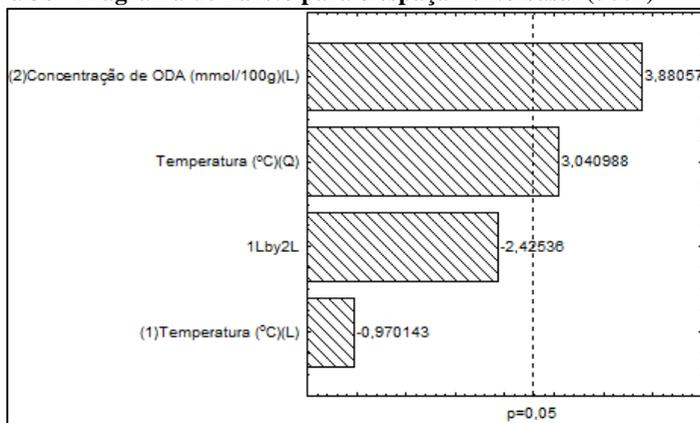
Tabela 19 - Análise de variância-espacamento basal (d_{001})

Fatores	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1)Temperatura (°C) (L)	0,0064	1	0,0064	0,941	0,386912
Temperatura (°C) (Q)	0,0628	1	0,0628	9,247	0,038365
(2) Concentração de ODA (mmol/100g)	0,1024	1	0,1024	15,058	0,01783
1Lby2L	0,0400	1	0,0400	5,882	0,072343
Erro	0,0272	4	0,0068		
Total SS	0,2008	8			

$R^2 = 0,86923$; Ajuste: 0,73846

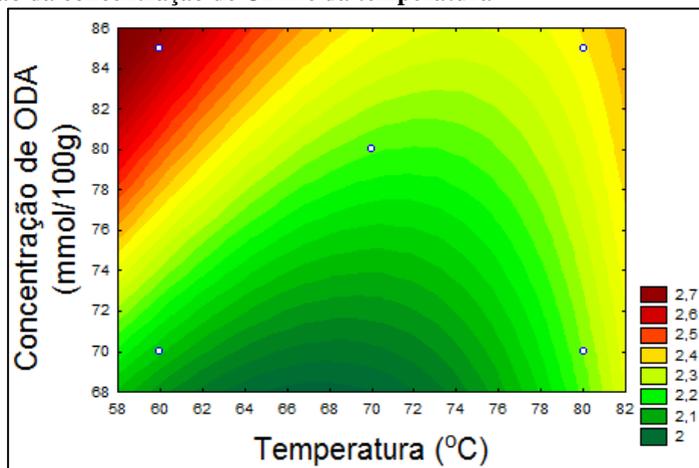
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Figura 38 - Diagrama de Pareto para o espaçamento basal (d_{001})



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Figura 39 - Curvas de nível para o espaçamento interlamelar (d_{001}) em função da concentração de ODA e da temperatura



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O valor do espaço interlamelar d_{001} de argilas organofílicas é influenciado por vários fatores, como concentração do surfactante, capacidade da troca catiônica, tamanho da cadeia alquílica do surfactante, entre outros fatores (HE et al., 2014).

Neste trabalho verificou-se que o aumento de temperatura de reação tende a diminuir o espaço interlamelar. Esta diminuição pode estar aliada ao aumento da entropia no espaço interlamelar, condicionando o enfraquecimento das ligações entre o surfactante e a bentonita.

Esta explicação é suportada pelos valores elevados do número de onda associado ao modo vibracional de estiramento assimétrico de $-CH_2$ das bentonitas organofílicas, preparadas em condições de temperaturas elevadas. O aumento do número de onda está associado com o aumento da frequência do modo de estiramento assimétrico, resultados de maior desordem de cadeias alquílicas no espaço interlamelar. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos científicos que relatam que o aumento da temperatura dificulta a adsorção de surfactantes iônicos na interface da argila (ROSEN et al., 2004; PARIÁ; KHILAR, 2004; GURSES et al., 2010; NONES et al., 2016).

O aumento da concentração da ODA favoreceu o aumento da d_{001} . Este fenômeno é provavelmente causado pelo aumento da densidade do empacotamento molecular no espaço interlamelar. Este resultado também pode estar associado com a baixa desordem molecular no espaço

interlamelar e corrobora o baixo valor da frequência do modo vibracional de estiramento assimétrico de $-\text{CH}_2$, discutido na seção anterior (LI, ISHIDA, 2003). Resultado similar foi encontrado por He et al. (2006), que observaram um aumento significativo do valor de d_{001} da montmorilonita quando modificada com o mesmo surfactante, porém com concentrações diferentes das empregadas neste trabalho. Coincidentemente, Tao et al. (2009) estudaram o efeito da concentração do surfactante sobre os vários parâmetros estruturais de hidróxidos com duas camadas e concluíram que o aumento da concentração favorece o incremento da d_{001} .

Li e Ishida (2003) mostram que em concentrações do surfactante relativamente elevadas (como é o caso deste trabalho), praticamente todas as moléculas do surfactante adotam a conformação *all-trans*, isto é, conformação onde as moléculas estão organizadas. Porém, o empacotamento molecular é muito baixo. Em geral, o empacotamento molecular elevado é alcançado quando as moléculas de surfactante têm a capacidade de formar ligações de hidrogênio facilmente entre eles e com átomos de oxigênio da argila. Esta capacidade é devido à presença de grupos hidroxila na molécula do surfactante (PAUL et al., 2005). Portanto, no presente estudo, o surfactante usado é o ODA. Este tem apenas o grupo $-\text{NH}$, o único capaz de formar ligações de hidrogênio. Provavelmente a ausência de outros grupos, como hidroxila, explicam o baixo empacotamento molecular. Por exemplo, Paul et al (2005) demonstraram, usando simulação dinâmica molecular e dados experimentais, que argilas organofílicas contendo surfactantes com unidades hidroxila-etil conduzem a um empacotamento molecular mais denso em comparação com aqueles sem estas unidades, e isso é uma consequência da formação de ligações de hidrogênio

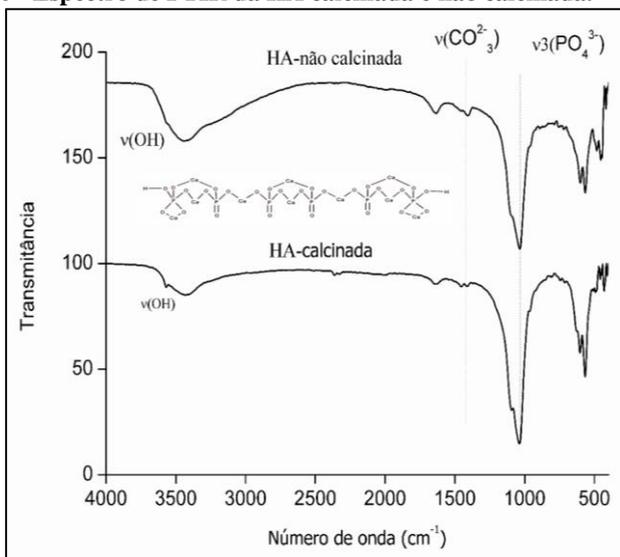
Resumidamente, nesta seção pode-se concluir que a bentonita de Moçambique é constituída pela montmorilonita e por minerais acessórios como quartzo, mica e α -cristobalita. Por outro lado, a concentração da ODA favoreceu o aumento do espaço basal, enquanto que a temperatura teve uma ligeira tendência de diminuir o d_{001} em função do seu aumento. O valor máximo de $d_{001} = 2,65$ nm foi obtido a 60°C e a uma concentração de ODA de 85 mmol/100g.

4.2 Síntese e caracterização da HA

A Figura 40 apresenta o espectro de FTIR antes e após a calcinação da hidroxiapatita. Conforme o espectro, o produto calcinado apresenta as

mesmas bandas do produto não calcinado. A diferença está apenas na intensidade de algumas bandas.

Figura 40 - Espectro de FTIR da HA calcinada e não calcinada.



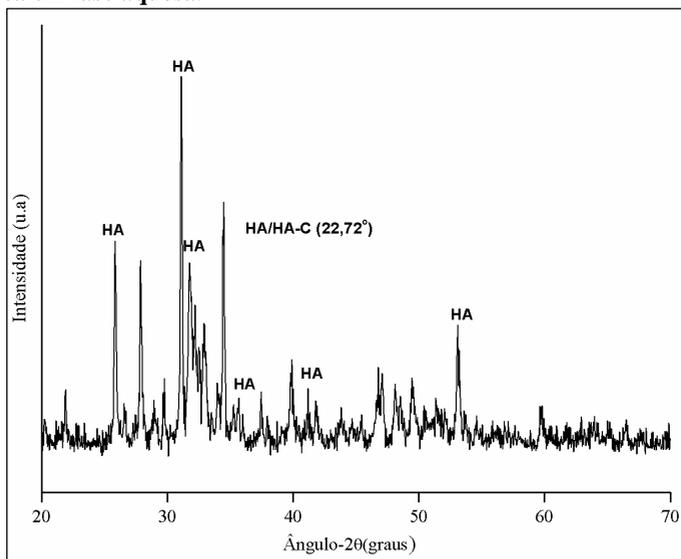
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Por exemplo, as bandas em 3.570 cm^{-1} e 624 cm^{-1} correspondem ao OH estrutural, a banda em 3.570 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H e a 624 cm^{-1} ao modo de vibração por deformação. Segundo Abidi et al. (2014), a presença destas bandas confirmam a formação da HA. Adicionalmente, as bandas em $1.093,5\text{ cm}^{-1}$, $1.037,5\text{ cm}^{-1}$, 472 cm^{-1} , $566,96\text{ cm}^{-1}$, $603,6\text{ cm}^{-1}$ confirmam a presença do grupo fosfato onde a banda de absorção em 472 refere-se à flexão (O-P-O ν_2); a banda dupla $566,96$ e $603,6$ refere-se à deformação assimétrica e simétrica (O-P-O ν_4).

As bandas intensas em 1.093 cm^{-1} e em 1.037 cm^{-1} correspondem a bandas características do $(\text{PO}_4 \nu_3)$. Ambas são resultantes do estiramento assimétrico (P-O ν_3). As bandas fracas na região de 2.000 e 2.500 cm^{-1} correspondem ao CO_2 e a bandas 1.454 corresponde a CO_3^{2-} (carbonato). É importante destacar que as bandas de carbonato são resultantes da reação entre o hidróxido de cálcio com o CO_2 atmosférico e que a presença de carbonato na estrutura de HA pode ser benéfica para aplicações biomédicas, visto que melhora a bioatividade (SANOSH et al., 2009).

O difratograma obtido para a amostra calcinada de HA está apresentado na Figura 41. Com base no difratograma é possível concluir que existe a fase de hidroxiapatita. Quatro picos com grande intensidade estão localizados em $2\theta = 25,82^\circ$ (002), $2\theta = 31,50^\circ$ (211), $2\theta = 32,20^\circ$ (112) e $2\theta = 32,84^\circ$ (300). Além da hidroxiapatita, também foi identificada a fase correspondente à hidroxiapatita carbonatada (HA-C), caracterizada pelo pico $2\theta = 22,72^\circ$ (111). A identificação das fases da amostra sintetizada foi realizada utilizando a base de dados de padrões da Powder Diffraction Standards (JCPDS), nomeadamente 9-432 para $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

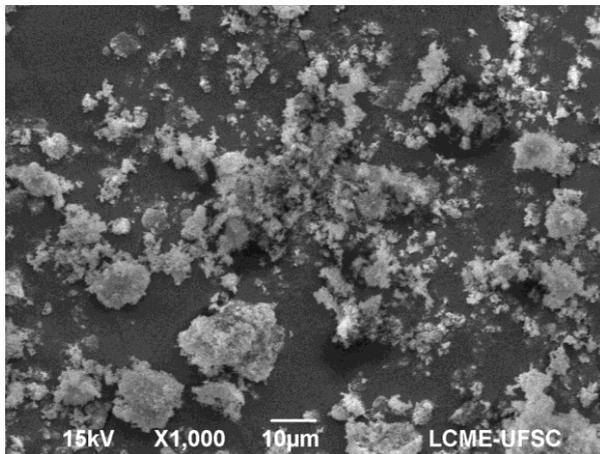
Figura 41 - Difratograma da HA sintetizada pelo método de precipitação química em fase aquosa.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Na Figura 42 é apresentada a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de hidroxiapatita sintetizada pelo método de precipitação química. É perceptível a tendência de formação de partículas esféricas. Resultados similares foram obtidos por Abidi et al. (2015), que sintetizaram a hidroxiapatita usando o método de precipitação química. As partículas esféricas apresentam boas propriedades reológicas em relação aos pós, constituídos por partículas irregulares, e se ligam de forma eficaz quando usados em recobrimentos de implantes ósseos (KWEH et al., 1999).

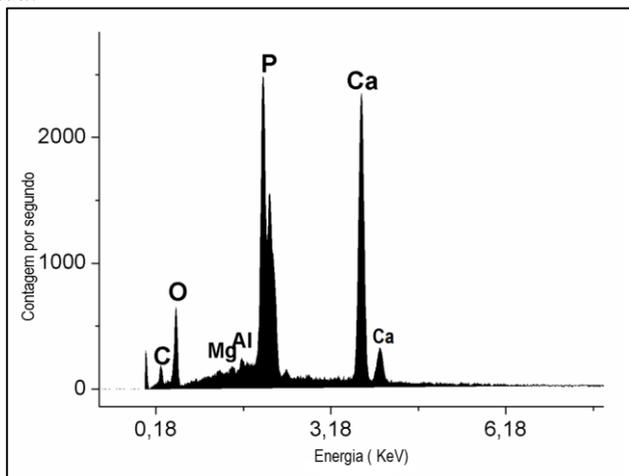
Figura 42 - Micrografia da HA sintetizada pelo método de precipitação química.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Os resultados obtidos por EDS para a hidroxiapatita estão apresentados na Figura 43. Além de comprovarem a presença dos principais elementos da hidroxiapatita, também mostram a presença de carbono que pode estar associado com a presença da fase da hidroxiapatita carbonatada.

Figura 43 - Resultado de EDS (análise pontual) da hidroxiapatita sintetizada.



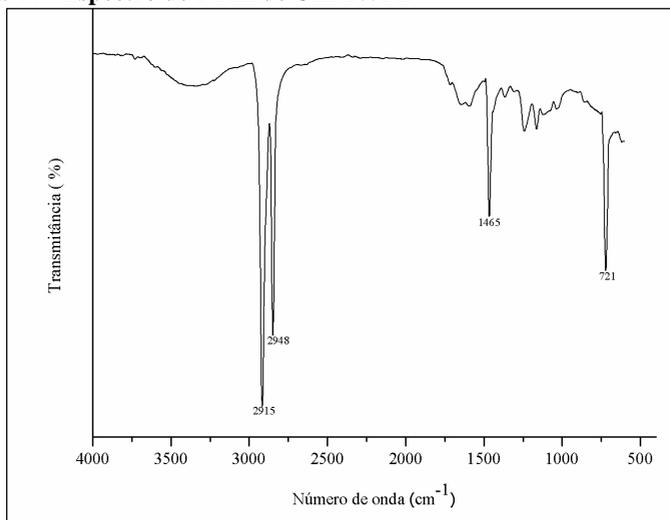
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Com base nos resultados de FTIR, DRX, EDS e MEV pode-se concluir que a amostra sintetizada nesta etapa por precipitação química corresponde realmente à hidroxiapatita misturada com alguma fase da hidroxiapatita carbonatada proveniente da reação entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o CO_2 atmosférico. É importante destacar que a presença da fase de carbonato pode ser boa sob o ponto de vista de aplicação biomédica, pois existem trabalhos que relacionam a sua presença com a melhora significativa da bioatividade.

4.3 Caracterização do polietileno de ultra alto peso molecular

O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)-UTEC-6541 não foi sintetizado neste trabalho, mas foi gentilmente cedido pela BRASKEM. Nesta secção estão apresentados alguns resultados de caracterizações importantes para os futuros desenvolvimentos. Nesta primeira fase de caracterização serão apresentados os resultados obtidos por FTIR, DRX e MEV.

Figura 44 - Espectro de FTIR de UHMWPE



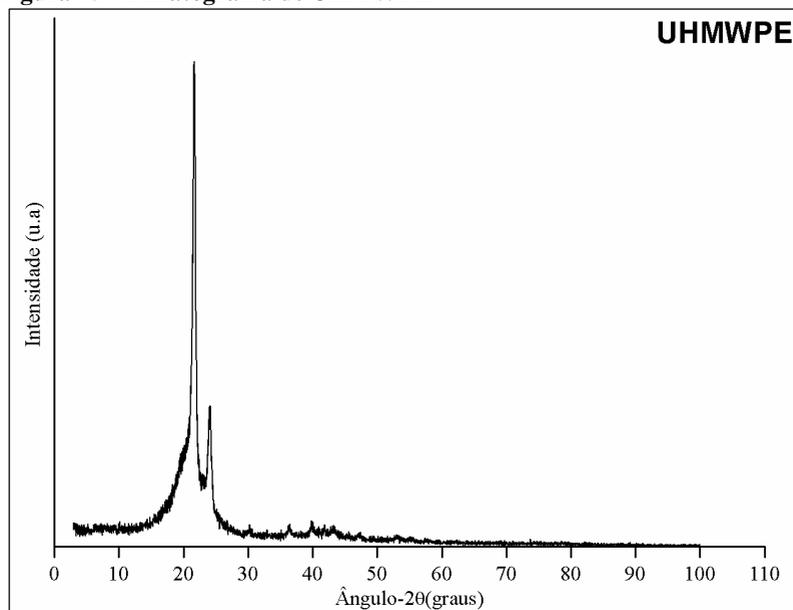
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O UHMWPE é constituído por estruturas constituídas por carbono e hidrogênio. A partir do espectro de FTIR da Figura 44, é possível observar bandas características de todos os grupos de átomos que compõem a estrutura de UHMWPE. Por exemplo, a banda em 1.055 cm^{-1}

¹ corresponde ao modo vibracional de estiramento do grupo C-C ν (CC). A banda em 1.465 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de deformação do grupo $\text{CH}_2\text{-}\delta(\text{CH}_2)$, enquanto que a banda em 721 cm^{-1} corresponde aos modos vibracionais de deformação dos grupos $\text{CH}_2\text{-}\delta(\text{CH}_2)$, denominado de modo *rocking*. No mesmo espectro, existem bandas em 2.915 cm^{-1} e 2.848 cm^{-1} , sendo que estas correspondem aos modos vibracionais de estiramento assimétrico- ν_s (CH) e simétrico- ν_s (CH) dos grupos CH.

É importante destacar que na região entre $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ há algumas bandas muito fracas. Geralmente estas bandas são associadas à presença de carbonilas (C=O) provenientes de processos oxidativos (FULIN et al., 2014).

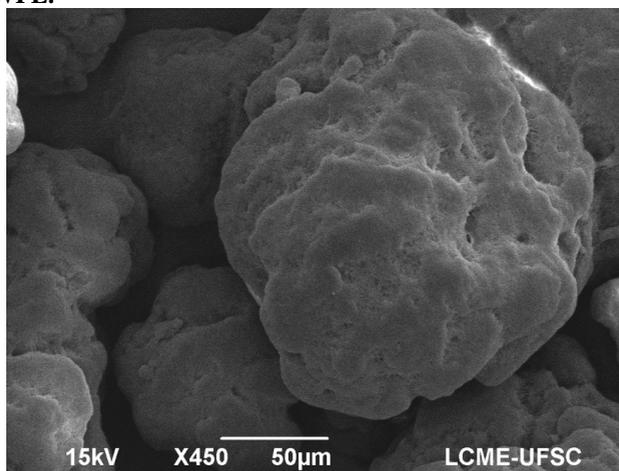
Figura 45 - Difratograma de UHMWPE



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Devido a sua natureza cristalina e amorfa, o UHMWPE possui regiões organizadas e desordenadas, constatadas pelos difratogramas de raios-X (Figura 45). Dois picos intensos estão presentes em $2\theta = 21,70^\circ$ (110) e em $2\theta = 24,10^\circ$ (200). Segundo Patel et al. (2014), estes picos são característicos de UHMWPE. Os mesmos resultados foram observados por Sui et al. (2009).

Figura 46 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura obtida para o UHMWPE.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A partir da microscopia eletrônica de varredura é possível identificar uma morfologia para o UHMWPE na forma de grânulos de dimensões da ordem de 50 μm constituídos por flocos e espaços vazios (Figura 46). Esta morfologia é típica de um pó com fibras consolidadas, de acordo com Kurt (2015), que avaliou a morfologia de UHMWPE por MEV.

4.4 Caracterização do compósito de polietileno de ultra alto peso molecular reforçado com hidroxapatita e por bentonita organofílica

Nesta seção serão mostradas as principais caracterizações dos compósitos sinterizados/moldados e em alguns casos dos materiais que passaram somente do moinho da alta energia. O UHMWPE e seus compósitos após moldagem por compressão foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, DSC e espectroscopia de infravermelho.

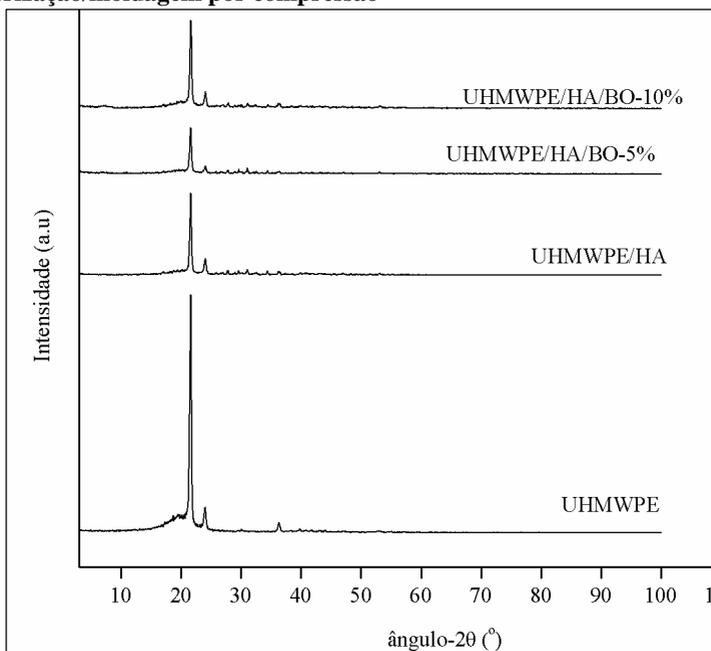
4.4.1 Difração de Raios X

A difração de Raios-x para compósitos é uma técnica bastante importante pois além de fornecer informações acerca de mudanças de

fases fornece também informações acerca do mecanismo que os compósitos foram formados.

A Figura 47, mostra os difractogramas de UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10% após a moldagem por compressão. Os dois picos em $2\Theta=21,53$ e $2\Theta=23,98$ que aparecem em todos difratogramas correspondem a (110) e (200) que são planos do cristal ortorrômbico (JAGGI et al.2015). Outro pico característico de UHMWPE está em $2\Theta=36,43$, este pico corresponde ao plano (020).

Figura 47 - Perfis de DRX de UHMWPE e seus compósitos após a sinterização/moldagem por compressão



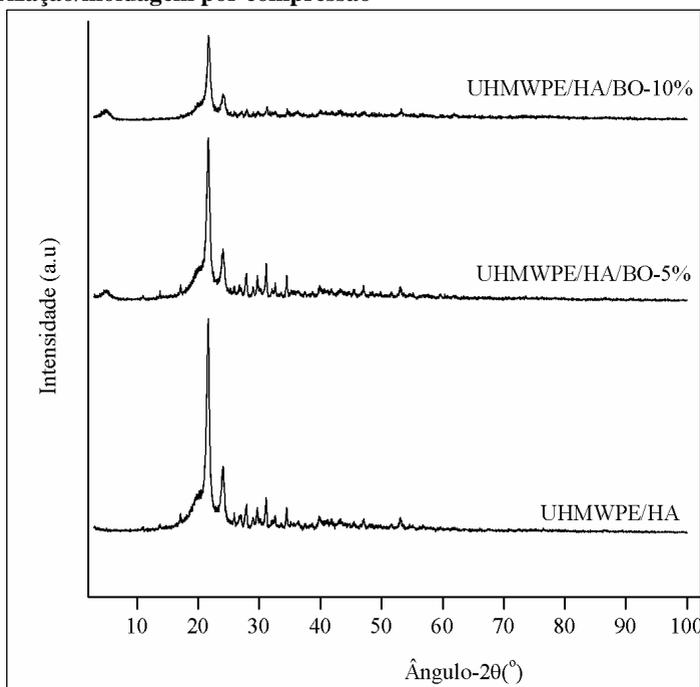
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Em todos compósitos apareceram novos picos que correspondem a hidroxiapatita e bentonita organofílica adicionada a matriz de UHMWPE. Além disso, os picos de UHMWPE diminuíram de intensidade em todos compósitos, o que já era de esperar pois a adição de hidroxiapatita e bentonita organofílica diminui a quantidade do UHMWPE.

O pico (001) característico da benotonita organofílica que geralmente aparece entre em $2\theta \sim 0-5$ desapareceu. Sugerindo desta forma, a formação de compósitos com estruturas esfoliadas (CHEN, 2004; MOHAMMED; BIN; ALI, 2017). Ali et al. (2016), observaram o desaparecimento do pico típico da argila organicamente modificada no compósito UHMWPE/argila organicamente modificada e atribuíram a causa do desaparecimento do pico à esfoliação ou intercalação desordenada que culminou com destruição das lamelas da argila. Resultados similares foram obtidos por Mohammed et al. (2017), que observaram o desaparecimento do pico característico da argila e atribuíram este fenômeno a esfoliação ou intercalação desordenada.

No entanto, para investigar a origem desta esfoliação e/ou intercalação, a análise de DRX dos compósitos antes da moldagem por compressão, e após o tratamento em moinho de bolas planetário foi realizada. A Figura 48 mostra os difratogramas dos materiais após tratamento em moinho de bolas planetário.

Figura 48 - Perfis de DRX de UHMWPE e seus compósitos após a sinterização/moldagem por compressão



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Conforme os difratogramas apresentados na Figura 48, os compósitos com bentonita organofílica apresentam o pico característico da bentonita organofílica em $2\Theta=3,2$, sugerindo desta forma que a moagem em moinho planetário somente permitiu a intercalação parcial da cadeia polimérica e da hidroxiapatita.

A análise de DRX é qualitativamente utilizada para caracterizar diferentes níveis de dispersão com base na mudança do pico ou na ausência de pico. A morfologia que caracteriza a separação de fases não apresenta nenhum deslocamento do pico de argila no espectro DRX, pelo que a argila permanece como tactoide ou agregado. A morfologia intercalada, devido à entrada parcial das cadeias de polímero no espaço interlamelar entre os silicatos, resulta no deslocamento do pico de argila característico para um ângulo inferior no espectro XRD. No entanto, a morfologia esfoliada, que é a morfologia mais desejada, resulta quando as plaquetas de argila estão uniformemente dispersas na matriz polimérica com as cadeias de polímero inserindo completamente o espaço da galeria intercalar e separando as plaquetas de argila resultando na ausência do pico característico da argila no espectro de DRX.

Neste caso, a moagem no moinho planetário induziu a intercalação do polímero e da hidroxiapatita. E quando os materiais foram sinterizados e moldados por compressão as moléculas intercaladas por ação da temperatura relativamente elevada transformaram-se em esfoliadas. Esta transição estrutural provavelmente aconteceu por causa da alta temperatura que aumentou a mobilidade molecular e fazendo com que muitas moléculas penetrassem nas lamelas até formar estruturas esfoliadas.

Com base no DRX, foi possível observar a diminuição da intensidade dos picos característicos do UHMWPE em todos os compósitos. O mecanismo da formação dos compósitos tem uma relação direta com o processo da moagem planetária assim como com o processo de sinterização/moldagem por compressão, pois a sinterização/moldagem por compressão promoveu a formação das estruturas esfoliadas.

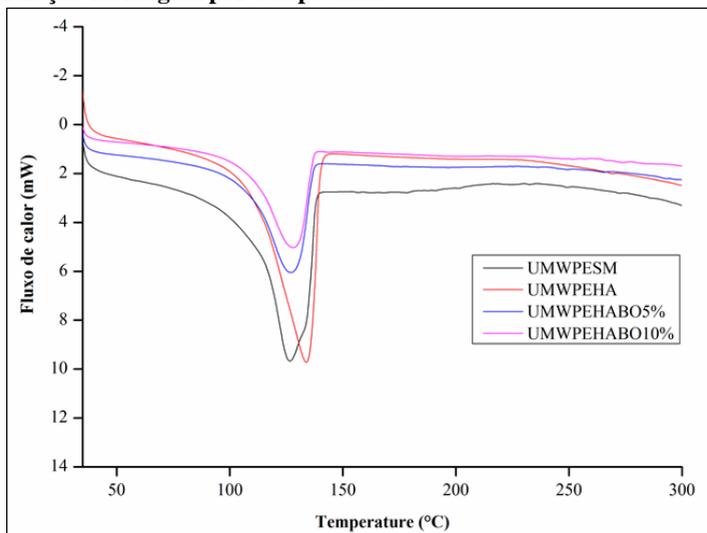
4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras dos compósitos em pó antes/depois da sinterização/moldagem foram analisadas por DSC. As curvas de DSC e a cristalinidade de UHMWPE e seus compósitos estão apresentados nas Figuras 49 e 50 e na Tabela 20.

A Figura 49 mostra o deslocamento do pico endotérmico das amostras sinterizadas. A adição da hidroxiapatita ao compósito ocasionou

um aumento na temperatura de fusão, contudo a adição da bentonita organofílica fez com que o pico endotérmico reduzisse até ao ponto de se aproximar ao polímero puro.

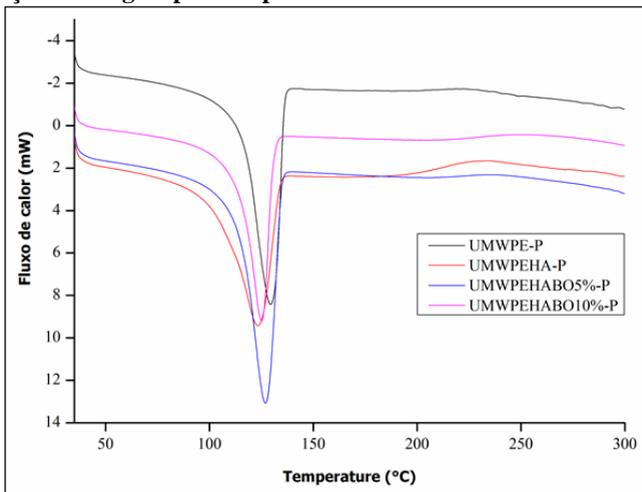
Figura 49 - Curvas de DSC de UHMWPE e seus compósitos antes da sinterização/moldagem por compressão.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Os materiais não sinterizados/moldados apresentaram um comportamento diferente dos materiais sinterizados (Figura 50). O UHMWPE apresentou o pico endotérmico em temperatura relativamente superior em relação a todos compósitos. Adição da hidroxiapatita diminuiu a temperatura do pico endotérmico e por sua vez a adição subsequente de 5% e 10% diminuiu ainda mais a temperatura do pico endotérmico.

Figura 50 - Curvas de DSC de UHMWPE e seus compósitos antes da sinterização/moldagem por compressão.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

De acordo com Tabela 20, a cristalinidade dos materiais antes e depois da sinterização/moldagem diminuiu com adição da hidroxiapatita e da bentonita organofílica. Comparando a cristalinidade dos materiais nos dois tratamentos (antes-a e após sinterização-b), observou-se que a sinterização/moldagem promoveu o aumento da cristalinidade dos materiais com a exceção dos compósitos com 5% e 10% da bentonita que seus valores da cristalinidade diminuíram com a sinterização.

Tabela 20 - Parâmetros de cristalização de UHMWPE e seus compósitos antes (a) e depois da sinterização/moldagem (b).

Material	Grau de cristalização (%) a	Grau de cristalização (%) b
UHMWPE	47,908	61,998
UHMPE/HA	46,491	49,075
UHMWPE/HA/BO-5%	44,028	39,767
UHMWPE/HA/BO-10%	42,426	30,122

Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O efeito da adição de reforços inorgânico/orgânicos nas propriedades térmica em matrizes poliméricas já foi estudada (SHI et al., 2013; DÍEZ-PASCUAL et al., 2014). A adição de partículas inorgânicas pode melhorar a cristalinidade pois em algumas circunstâncias podem agir como agentes de nucleação da matriz polimérica. Por outro lado,

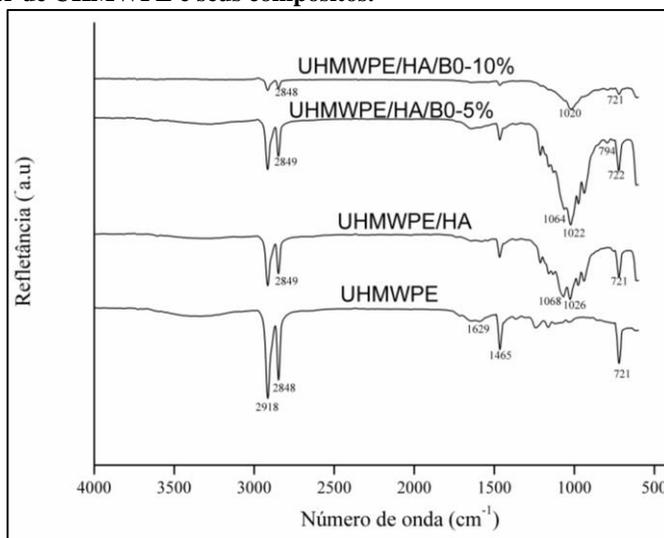
quando a quantidade da partícula inorgânica é incrementada o efeito é o contrário (DIE-PASCUAL et al., 2014).

Neste trabalho, provavelmente a hidroxiapatita afetou negativamente a cristalinidade do compósito em relação ao polímero puro porque aglomerou e como consequência criou restrições para difusão e crescimento de cristais do polímero (DIEZ-PASCUAL et al., 2014). No entanto, com adição da bentonita organofílica a cristalinidade diminuiu bastante. Este fato pode ter relação com a intensificação das interações entre UHMWPE e HA causadas pela intercalação/esfoliação induzida pela adição da bentonita organofílica conforme discutido anteriormente.

4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho tratada com transformadas de Fourier - FTIR

A espectroscopia na região de infravermelho é uma técnica que permite identificar a presença de certos grupos funcionais. Esta técnica também é referência no estudo das interações intra e intermolecular. A Figura 51, mostra os FTIR-ATR de UHMWPE e seus compósitos.

Figura 51 - Espectro na região de Infravermelho com Transformadas de Fourier de UHMWPE e seus compósitos.



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A Figura 51 mostra o espectro de infravermelho característico para esse tipo de material. As duas bandas em 2918 e 2848 cm^{-1} correspondem

aos dois modos de estiramento (assimétrico e simétrico) do grupo CH_2/CH_3 de UHMWPE. A banda em 1465 cm^{-1} é a banda de deformação de UHMWPE. Outra banda característica de UHMWPE é a banda em 721 cm^{-1} , esta corresponde deformação de grupos $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$) (APARECIDA et al., 2009). Com adição de hidroxiapatita novas bandas apareceram entre $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ e correspondem ao grupo PO_4^{3-} da hidroxiapatita. Importa destacar que, a banda de UHMWPE em 2848 cm^{-1} com adição da hidroxiapatita sofreu um deslocamento para 2849 cm^{-1} sugerindo alguma interação fraca entre UHMWPE e HA.

A adição da bentonita organofílica mudou a feição das bandas entre 1000 a 1100 cm^{-1} e deslocou-as para números de onda menores. Esta observação pode ser explicada de duas formas: (1) as bandas de Si-O da bentonita organofílica também absorvem na mesma região que os fosfatos da hidroxiapatita, e como consequência pode ter mudado a feição das bandas: (2) os grupos fosfatos assim como os grupos Si-O possuem elevada densidade eletrônica o que pode ter originado a interação entre eles e como consequência deslocar a frequência para valores menores. Uma interação semelhante, foi observada no compósito quitosana/hidroxiapatita/montmorilonita, onde ligeiros deslocamentos de bandas foram interpretados como consequência de interação entre os grupos da montmorilonita e hidroxiapatita (KATTI; KATTI; DASH, 2008).

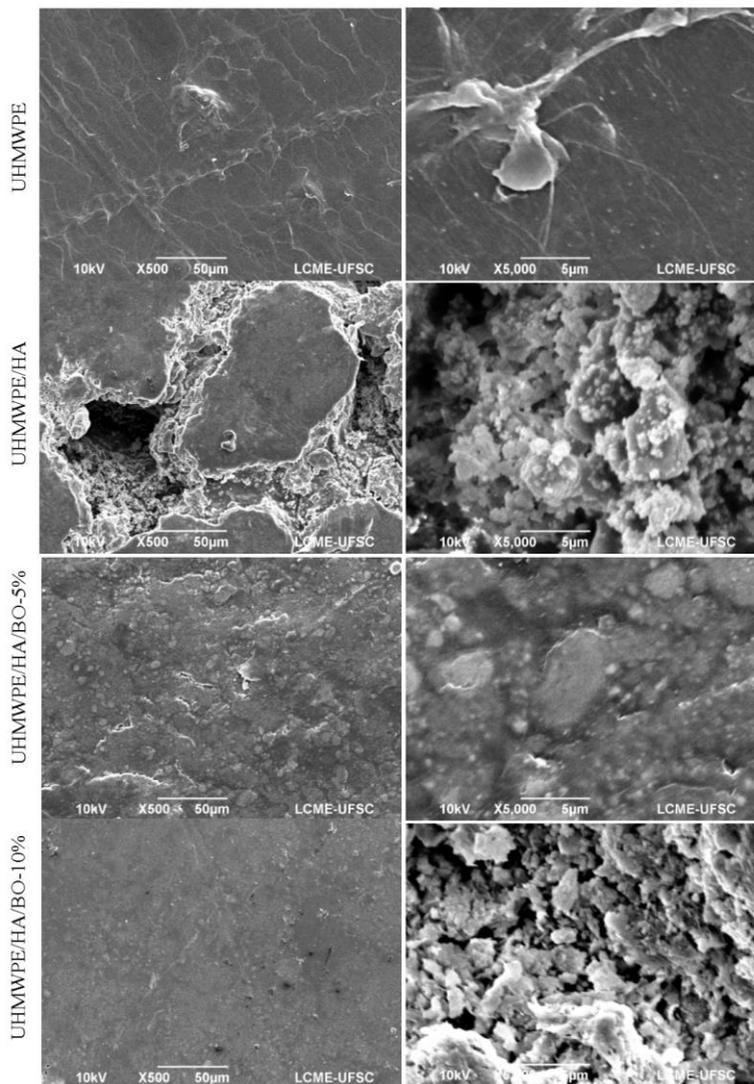
Além disso, outros deslocamentos de bandas ocorreram em compósitos com bentonita organofílica como por exemplo a banda de deformação de CH_2 do modo rock aumentou em uma unidade no compósito com 5% de bentonita organofílica, sugerido alguma interação entre os componentes das compósitos, induzidos pela presença da bentonita organofílica.

4.4.4 Caracterização morfológica por MEV

A caracterização morfológica usando MEV, é uma ferramenta importante que fornece informações acerca da dispersão das cargas na matriz polimérica. Além disso, quando acoplada ao EDS pode fornecer informações acerca da dispersão ou distribuição de um certo componente.

A Figura 52 mostra as micrografias de UHMWPE e seus compósitos. O UHMWPE apresenta uma superfície com ínfimos defeitos microestruturais enquanto a adição da hidroxiapatita promove o aumento de defeitos microestruturais. Além dos defeitos é possível observar aglomerados nas regiões onde ocorrem esses defeitos.

Figura 52 - Micrografias de MEV de UHMWPE e seus compósitos



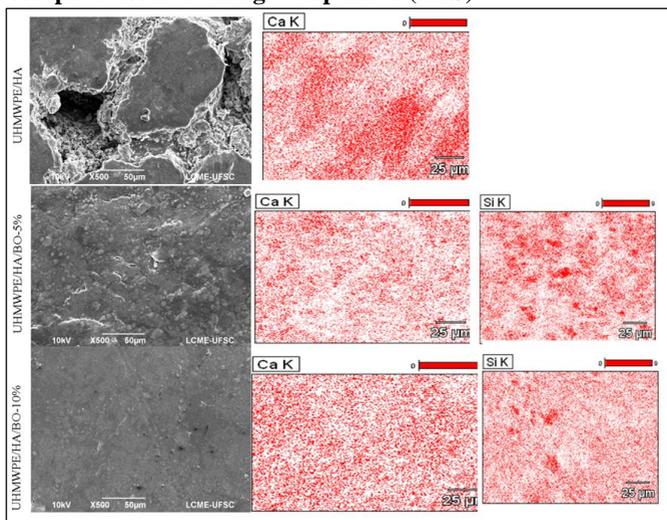
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

No entanto, com adição da bentonita organofílica os defeitos e os aglomerados diminuem. A diminuição dos defeitos e aglomerados nos compósitos com bentonita organofílica sugere que a BO, age como

compatibilizante das fases UHMWPE e HA por esfoliação/intercalação no seu espaço interlamelar, conforme observado nos espectros de DRX.

A melhoria na interface entre as fases por compatibilização pode resultar na melhor distribuição e dispersão dos reforços na matriz polimérica e culminando na melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas (ARGER-KOCSIS; MAHMOOD; PEGORETTI, 2015). A Figura 53, mostra os mapas do elemento cálcio e silício.

Figura 53 - Mapa dos elementos Si e cálcio dos compósitos obtidos por espectroscopia raios x de energia dispersiva (EDS)



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

De acordo com a Figura 53 o compósito UHMWPE/HA apresenta uma dispersão muito irregular do elemento cálcio sugerindo desta forma uma fraca interação entre a HA e UHMWPE. Com adição da bentonita organofílica houve melhoria na dispersão da hidroxiapatita representada pelo mapa elemental do cálcio nos dois compósitos UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10%.

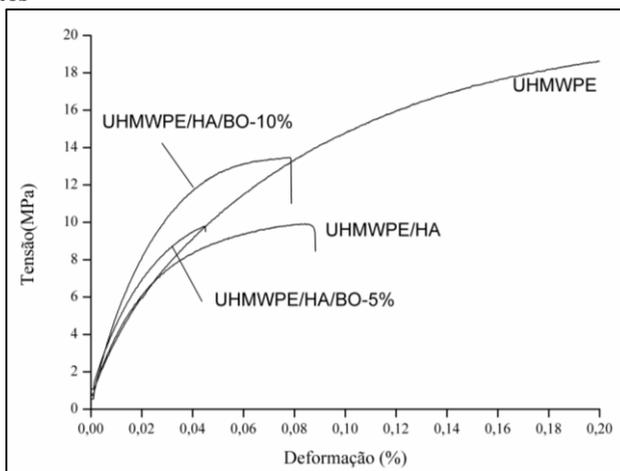
Os mapas elementares de Si e Ca nos compósitos UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10% reforçam a hipótese do efeito compatibilizante da bentonita organofílica pois o Si e Ca da bentonita organofílica estão dispersos na matriz polimérica sugerindo que bentonita organofílica está interagindo com a hidroxiapatita melhorando desta forma a sua distribuição na matriz de UHMWPE. Essa interação é reforçada pelos dados de FTIR anteriormente discutidos.

No geral, os compósitos apresentam defeitos microestruturais na sua superfície. Contudo, os defeitos e os aglomerados estão mais pronunciados no compósito UHMWPE/HA, sugerindo desta forma a fraca interação entre as partículas. Em adição, a bentonita organofílica age como compatibilizante pois melhorou a dispersão da hidroxiapatita na matriz. Essa dispersão foi comprovada através dos mapas elementares de Ca e Si obtidos por EDS.

4.5 Avaliação das propriedades mecânicas

Nesta secção são apresentados os resultados das propriedades mecânicas de tração do UHMWPE e seus respectivos compósitos. As curvas de tensão-deformação das amostras com proporção fixa de HA e diferentes porcentagens em massa de BO são mostradas na Figura 54.

Figura 54 - Curva típica de tensão-deformação de UHMWPE e seus compósitos



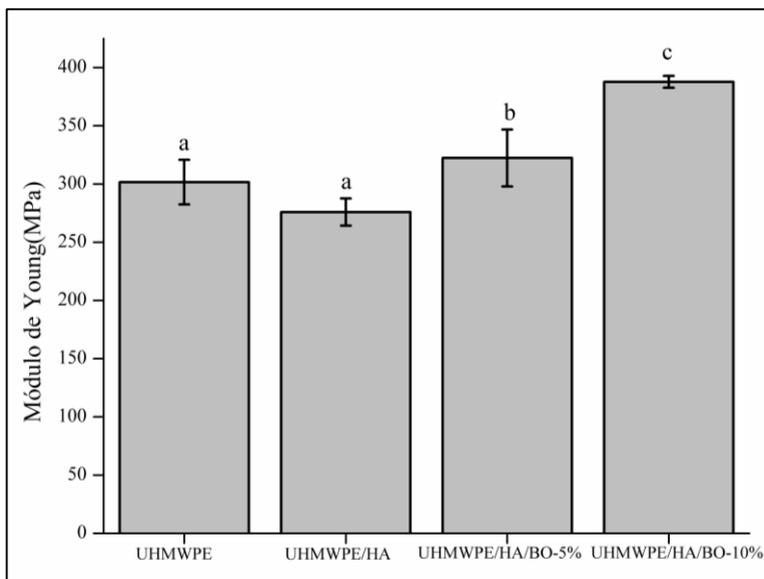
Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Diferenças visíveis no comportamento de tração de todos os materiais foram observados, apresentando uma tendência distinta de curvas de tensão-deformação com a adição de HA e com a variação das proporções de BO.

Os resultados das propriedades de tração estão apresentados nas Figuras 55 e 56. Os compósitos contendo BO apresentaram um módulo de Young significativamente superior em relação ao polímero puro

UHMWPE e o compósito contendo somente HA (UHMWPE) (Figura 55).

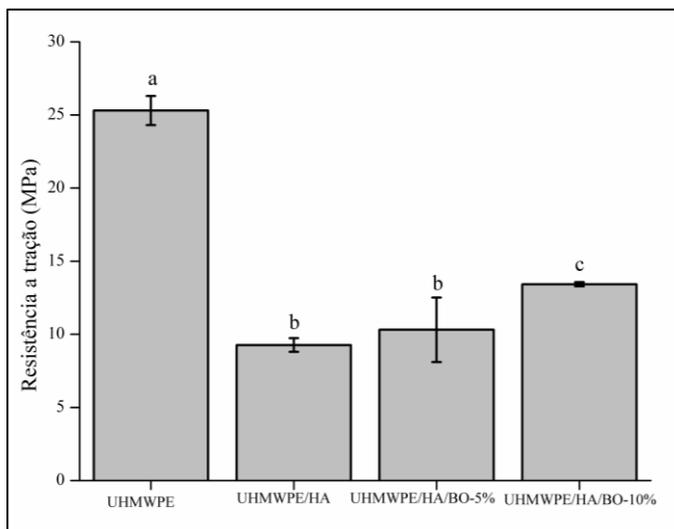
Figura 55 - Módulo de Young de UHMWPE e seus compósitos. Os valores representam a média \pm erro padrão da média (Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

No entanto, a resistência a tração de todos compósitos (UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO) foi significativamente inferior ao polímero puro (Figura 56), porém o compósito UHMWPE/HA/BO apresentou uma resistência a tração significativamente superior em relação a UHMWPE/HA.

Figura 56 - Resistência a tração de UHMWPE e seus compósitos. Os valores representam a média \pm erro padrão da média (médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O efeito da adição da HA sobre as propriedades mecânicas de tração de UHMWPE já foi bastante estudado (FANG et al., 2005; 2006; 2007; SHI et al., 2013; HUANG et al., 2017; LI et al., 2017; MACUVELE et al., 2017). A adição da hidroxiapatita no UHMWPE melhora o módulo de elasticidade, porém prejudica a resistência a tração do compósito resultante (FANG et al., 2007; LI et al., 2017). Importa destacar que neste trabalho o compósito com somente hidroxiapatita apresentou uma média do módulo de elasticidade estatisticamente igual ao de polímero puro e a resistência a tração estatisticamente inferior ao do polímero puro.

A redução da resistência a tração com adição da hidroxiapatita em UHMWPE pode estar relacionado ao fato de HA e UHMWPE possuírem fraca interação físico-química devido a uma grande diferença de polaridade. E como consequência gera micro-defeitos e áreas de concentração de tensão nas superfícies de conexão das partículas de HA e da matriz UHMWPE, o que pode resultar em manchas que se expandam e se acumulam no processo de deformação sob carregamento contínuo e levam à destruição das amostras (LI et al., 2017). Esta hipótese corrobora

fortemente com os resultados obtidos neste trabalho, visto que, a amostra UHMWPE/HA apresentou muitos micro-defeitos que podem ter originado a diminuição das propriedades de tração.

O módulo da elasticidade depende em parte das forças de Van Der Waals existentes entre o reforço e a matriz polimérica na região de contato. Quando o estresse é aplicado às amostras, a cadeia da molécula responde à carga por alongamento e o ajuste na direção da carga. A existência das partículas de HA obstrui as moléculas de mudanças de orientação e desdobramento, gerando um efeito de endurecimento que resulta em um aumento no módulo de elasticidade (LI et al., 2017). Portanto, o compósito com somente hidroxiapatita apresentou um módulo estaticamente igual ao do polímero puro sugerindo desta forma que os efeitos citados por LI et al. (2017), não foram suficientes para melhorar o seu módulo.

O efeito da adição de argilas organofílicas na matriz de UHMWPE sobre as propriedades mecânicas já foi descrito na literatura (LEE et al., 2009; SHIN et al., 2011; NIKIFOROV et al., 2017). Na maioria dos trabalhos anteriormente citados, as propriedades mecânicas de tração melhoram com adição da argila organicamente modificada a matriz de UHMWPE. Esta melhoria nas propriedades é devido ao incremento da interação entre as duas fases e também da formação das estruturas esfoliadas e intercaladas na escala manométrica (LEE et al., 2009; SHIN et al., 2011; NIKIFOROV et al., 2017). Contudo, neste trabalho o compósito UHMWPE/HA/BO-10% apresentou melhores propriedades mecânicas de tração em relação ao compósito UHMWPE/HA, sugerindo desta forma a melhoria das propriedades interfaciais e a consequente redução de microdefeitos.

Para um compósito reforçado por partículas, as propriedades mecânicas dependem fortemente da eficácia da transferência de tensão entre a matriz e o material de reforço. Para partículas fortemente ligadas com a matriz polimérica, o estresse aplicado pode ser efetivamente transferido para as partículas da matriz que melhora claramente a força. No entanto, quando as partículas interagem fracamente com a matriz polimérica a força é reduzida (ZARE, 2015). Por isso pode se afirmar que a bentonita organofílica compatibilizou as fases UHMWPE e HA via esfoliação e intercalação aumentando desta forma a interação entre as fases e consequentemente melhorando as propriedades mecânicas de tração do compósito.

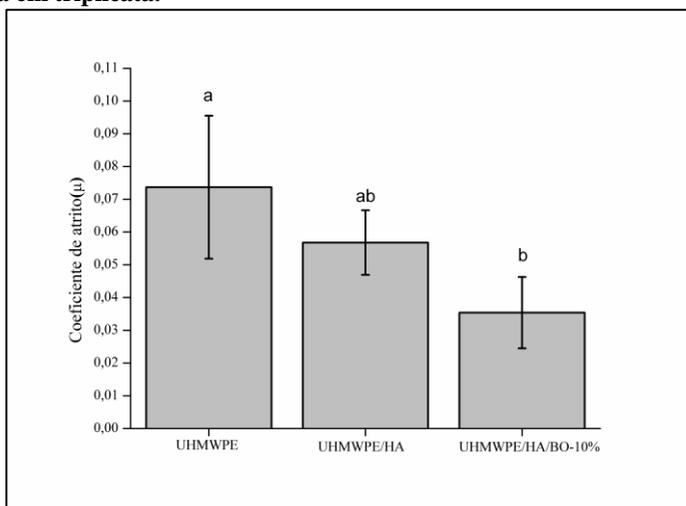
4.6 Caracterização tribológica

Nesta secção foram avaliadas as propriedades tribológicas do UHMWPE, UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO a saber: coeficiente de atrito, desgaste e rugosidade.

4.6.1 Coeficiente de atrito

Os coeficientes de atrito foram determinados sob deslizamento a seco e os resultados de cada tratamento foram feitos em triplicada. De acordo com as Figuras 57 e 58, a adição da hidroxiapatita e bentonita organofílica resultou num decréscimo do coeficiente de atrito. Contudo, somente o compósito com bentonita organofílica (UHMWPE/HA/BO) apresentou uma média de coeficiente de atrito estatisticamente inferior em relação ao polímero puro (UHMWPE). Adicionalmente, os compósitos UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO não apresentaram coeficientes de atrito estatisticamente diferentes entre si.

Figura 57 - Coeficiente de atrito de UHMWPE, UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO-10%. Os valores representam a média \pm erro padrão da média em triplicata.

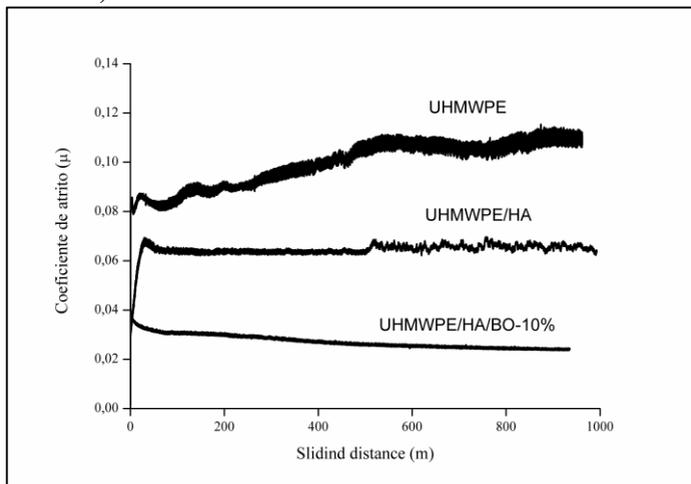


Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Vários fatores, tais como a massa molecular, composição das blendas e a técnica de processamento podem influenciar no coeficiente de atrito e nas demais propriedades tribológicas (XIONG et al., 2011). Por

outro lado, está consolidado que as partículas (micro ou nano) agem como elementos de reforço para reduzir a deformação plástica nas superfícies de contato resultando no decréscimo de coeficiente de atrito (PENG et al., 2009; SHI et al., 2013; ALI;MERAH;MOHAMMED,2016; MOHAMMED; ALI, ;2016; 2017).

Figura 58 - Coeficientes de atrito de UHMWPE e seus compósitos (gráfico representativo)



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Além disso, os compósitos reforçados com bentonita organofílica apresentaram um módulo mais elevado em relação aos demais materiais, o que resultaria num módulo equivalente maior E e, portanto, um aumento da espessura mínima lubrificante h_{min} de acordo com a Equações 8 e 9.

$$h_{min} = c2^{2.31} E^{*0.33} \quad (8)$$

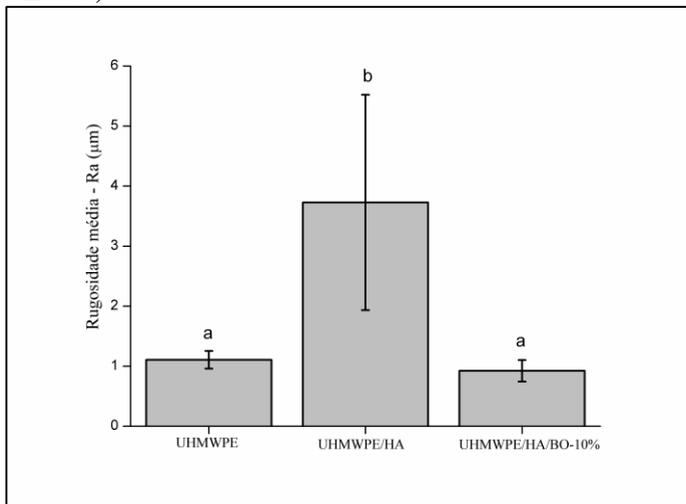
$$E^* = 2 \left[\frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + (1 - \nu_2^2)/E_2 \right]^{-1} \quad (9)$$

onde $c2$ é uma constante, a é a largura média de contato, E_1 e E_2 são o módulo de dois materiais em contato, e ν_1 e ν_2 são a proporção de Poisson de dois materiais de contato. Desta forma, o aumento da película mínima de lubrificação do compósito resultaria na diminuição do coeficiente de atrito.

Além disso, a rugosidade (Figura 59) do compósito contendo bentonita organofílica diminuiu significativamente em relação ao compósito com apenas hidroxiapatita, este fato pode ser correlacionado com diminuição do coeficiente do atrito. A diminuição da rugosidade

favorece a diminuição do número Sommerfeld e resultando desta forma em um baixo coeficiente do atrito (XIONG et al., 2011).

Figura 59 - Rugosidade média do UHMWPE e seus compósitos. Os valores representam a média \pm erro padrão da média (médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Outro fator importante que pode ter influenciado na diminuição do coeficiente de atrito com adição da bentonita organofílica é a mudança da interface entre UHMWPE e HA. A hidroxiapatita e o UHMWPE não apresentam nenhuma interação o que resulta em muitas falhas microestruturais e aglomerados que podem interferir nas propriedades tribológicas. Por isso, adição da bentonita organofílica melhora as interações entre a hidroxiapatita e o UHMWPE via intercalação e esfoliação no espaçamento interlamelar. A argila organofílica também pode melhorar a capacidade da matriz polimérica de formar uma película de transferência suave sobre a superfície de metal e como é uma partícula em forma de placa pode atuar como um lubrificante entre as duas superfícies deslizantes em contato (PÖLLÄNEN et al., 2013). E como consequência diminuir o coeficiente de atrito.

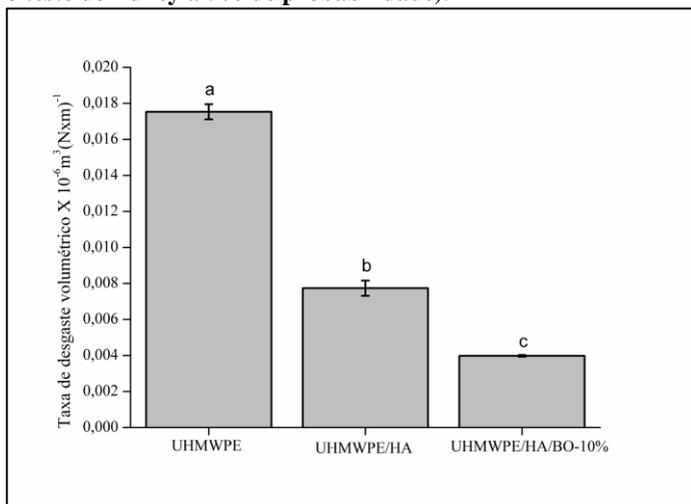
Em resumo, a adição da bentonita organofílica no compósito UHMWPE/HA melhora as propriedades interfaciais por intercalação e esfoliação e como consequência faz com que a HA se distribua uniformemente na matriz polimérica, interferindo também na rugosidade

do material. Por outro lado, a bentonita organofílica melhora a lubrificação da superfície. Todos esses fatores são a causa da diminuição do coeficiente de atrito com adição da bentonita no compósito.

4.6.2 Desgaste

O desgaste é sem dúvidas umas das propriedades tribológicas mais importantes no desenvolvimento de materiais cuja aplicação envolve contato entre superfícies, que é o caso de materiais para substituição parcial ou total da articulação. As propriedades de desgaste são caracterizadas pelo desgaste volumétrico. A Figura 60, mostra os resultados das taxas de desgaste do UHMWPE, UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO realizados sob deslizamento a seco. De acordo com Figura 60, as taxas de desgaste dos compósitos diminuíram em relação ao polímero puro e seguiram a seguinte sequência: UHMWPE>UHMWPE/HA>UHMWPE/HA/BO.

Figura 60 - Taxa de desgaste de UHMWPE, UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO-10%. Os valores representam a média \pm erro padrão da média (médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O efeito da adição da hidroxiapatita sobre as propriedades de desgaste em compósitos de UHMWPE foi descrito na literatura e a maior parte concordam num aspecto. A adição da HA diminui a taxa de desgaste

(SHI et al., 2013), corroborando desta forma com os resultados obtidos neste trabalho. Por exemplo, Kang et al. (2015), acredita que a diminuição da taxa de desgaste com adição da hidroxiapatita em UHMWPE, deve se ao fato das partículas de reforço neste caso HA, comportarem-se como manchas rígidas contra a contraface (geralmente metálica) para reduzir a carga normal e o esforço de cisalhamento dos polímeros, resultando em menor taxa de desgaste. Esta hipótese é sustentada de igual forma por Schwartz et al (2007) e Xiong et al. (2011). O desgaste dos materiais é intrinsicamente dependente das propriedades mecânicas do material, isto é, do módulo e também da forma como o material foi processado (MAKSIMKIN et al., 2012).

Neste trabalho também foi avaliado o efeito da adição da bentonita organofílica no desgaste do compósito. O efeito da adição de somente bentonita organofílica na matriz de UHMWPE já é bastante conhecido na literatura e este reduz a taxa de desgaste do compósito (LI;CAI, 2011; ALI;MOHAMMED;2016; ALI;MESARAH;MOHAMMED, 2016; MOHAMMED;LI, 2017). Este fenômeno é igualmente observado, em outras matrizes poliméricas com bentonita organofílica como reforço (PENG et al., 2009; MOHAN, KANNY, 2016).

A diminuição da taxa de desgaste dos compósitos poliméricos reforçados com bentonita organofílica, provavelmente se deve ao fato desta induzir a formação de uma camada fina de transferência formada na contraface, que atua como uma barreira efetiva para evitar a fragmentação em larga escala da matriz polimérica (MOHAN, KANNY, 2016). Este comportamento tribológico também pode estar ligado ao fato das argilas se distribuírem na matriz polimérica a nível nanométrico. Esta distribuição a nível nano tem o mesmo tamanho que as cadeias poliméricas circundantes, fazendo com que a sua remoção seja suave, e que também auxilia na formação da camada de transferência tenaz (BASAVARAJ; SIDDARAMAIAH, 2010; LI et al., 2011).

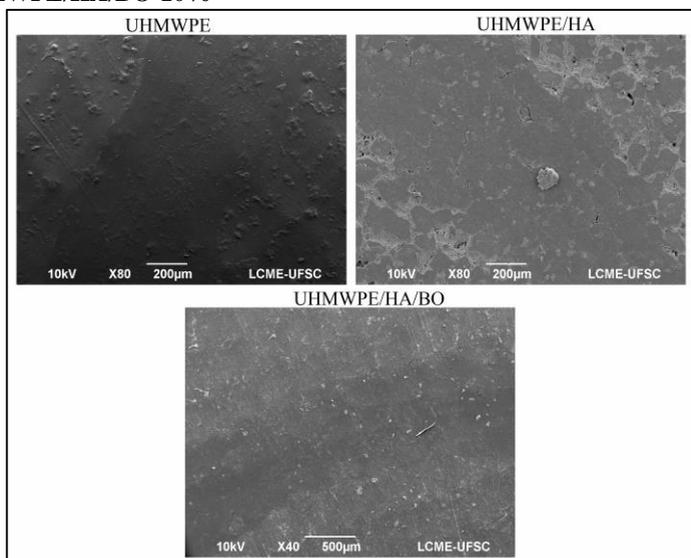
Os resultados da Figura 60, ilustram ainda uma diminuição significativa da taxa de desgaste do compósito contendo hidroxiapatita e bentonita organofílica. Este resultado revela um efeito sinérgico da bentonita organofílica. É importante destacar que trabalhos similares não foram encontrados na literatura com compósitos de UHMWPE reforçado com HA e BO.

Contudo, este comportamento tribológico pode estar aliado ao fato da bentonita organofílica melhorar as interações entre HA e UHMWPE através da esfoliação/intercalação no espaço interlamelar melhorando desta forma a compatibilização das fases. Esta hipótese é

sustentada pelas micrografias (Figura 61) que mostram uma certa melhora na distribuição das partículas bem como, na redução de defeitos de microestruturais induzidos pela adição da bentonita organofílica. Igualmente esta melhoria da interação das fases reflete-se no aumento do módulo de Young (Figura 55) e na resistência a tração.

A Figura 61, mostra as micrografias do UHMWPE e seus compósitos nas regiões de deslizamento. Como pode se ver, o compósito UHMWPE/HA apresentou muitas irregularidades na superfície e com aglomerados maiores em relação ao compósito UHMWPE/HA/BO. Este resultado vem a reforçar o efeito da bentonita organofílica na distribuição das partículas o que resulta numa excelente interface.

Figura 61 - Morfologia do desgaste de UHMWPE, UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO-10%



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A relação entre a resistência ao desgaste e as propriedades mecânicas já foi referenciada em vários trabalhos (MIRSALEHI et al., 2015; PANG et al., 2018). Mirsalehi et al. (2015), observaram que a adição da hidroxiapatita na matriz de UHMWPE melhora o módulo de elasticidade e da dureza normal do compósito UHMWPE/HA. Portanto, a melhoria desses parâmetros proporciona melhor recuperação elástica e menos deformação sob uma carga especificada, portanto o coeficiente de atrito irá melhorar nos nanocompósitos (MIRSALEHI et al., 2015). Estas

constatações vão de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pois o compósito UHMWPE/HA/BO-10% apresentou menor taxa de desgaste e maior módulo de elasticidade em comparação aos outros materiais.

Vale destacar, que a adição da bentonita organofílica também modificou a rugosidade do compósito, tendo diminuído numa proporção estatisticamente equivalente ao do polímero puro (Figura 61). Por isso, se pode afirmar que a rugosidade baixa do UHMWPE/HA/BO-10% influenciou positivamente na resistência ao desgaste. Este resultado corrobora fortemente com o trabalho de Wang et al. (2017), que observaram uma certa relação entre a rugosidade do compósito e o desgaste. Embora, esta correlação entre a rugosidade e a resistência ao desgaste em alguns casos não tenha muita significância estatística (KHUN et al., 2014).

De forma resumida, a adição da bentonita organofílica no compósito UHMWPE/HA melhora as propriedades de desgaste. Esta melhoria pode estar correlacionada ao fato da bentonita organofílica melhorar a interface UHMWPE e HA via intercalação/esfoliação. E por também induzir a melhoria do módulo e a resistência a tração.

4.7 Caracterização biológica dos compósitos

4.7.1 Degradação *in vitro* com SBF

O comportamento de degradação *in vitro* do UHMWPE puro e seus compósitos foi avaliado emergindo o material em solução de SBF durante 14 dias e 21 dias, com o objetivo de determinar o efeito dos íons na degradação dos materiais. Figura 62, mostra as micrografias de UHMWPE e seus compósitos depois da imersão na solução de SBF.

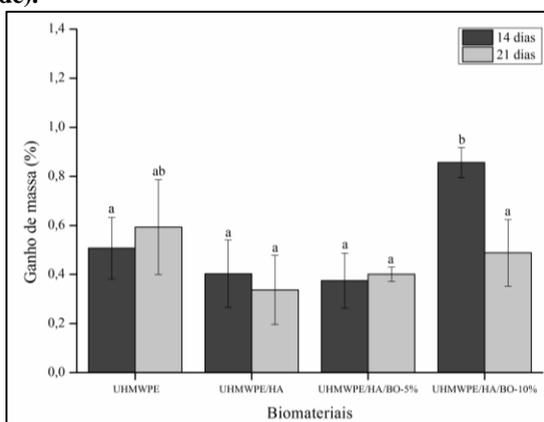
Conforme as micrografias, após a imersão dos materiais na solução SBF houve mudança na morfologia superficial dos compósitos. Essa mudança caracteriza-se pelo aparecimento de cristais mineralizados na superfície, que aumentam com o aumento do tempo de imersão. Importante realçar que a formação dos cristais foi superior no compósito com somente hidroxiapatita e verificou-se uma ligeira diminuição a medida que foi se aumentando o teor da bentonita organofílica.

primeiros 14 dias após imersão o compósito UHMWPE/HA/BO-10% apresentou um ganho de massa significativamente maior em relação aos outros materiais, porém após 21 dias todos os materiais apresentavam uma massa estatisticamente igual.

Este aumento de massa de UHMWPE e de seus compósitos provavelmente é devido à mineralização dos cristais da apatita (Figura 62). Supõe-se que a mineralização da apatita é mais rápida do que a dissolução de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} presentes na HA em SBF devido à sua supersaturação, por isso observou-se um aumento de peso em vez de perda da massa (JAMUNA-JAMUNA-THEVI et al., 2017).

As variações de massa nos dois períodos de imersão analisados podem ser explicadas pela elevada hidrofobicidade das apatitas. Nos primeiros 14 dias o UHMWPE/HA/BO-10% apresentou um ganho de massa significativamente superior em relação aos outros materiais, mantendo-se constante mesmo após 21 dias.

Figura 63 - Ganho de massa de UHMWPE e seus compósitos após a imersão em SBF durante 14 dias e 21 dias (médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).

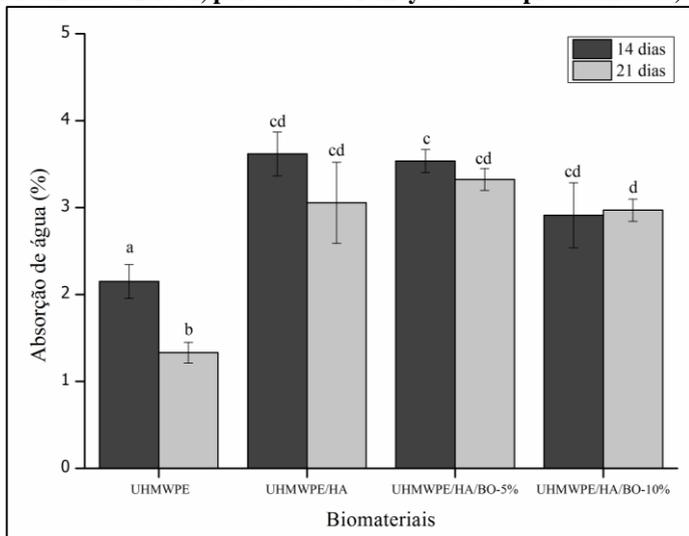


Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

O teste de absorção de água de um material para aplicações biomédicas é um estudo importante para a avaliação de biomateriais. Fornece uma estimativa da absorção de fluido do meio e transferência de nutrientes e metabólitos e também pode fornecer informações acerca da hidrofobicidade superficial do material (MESKINFAM et al., 2018). Além disso, a absorção da água pode fornecer informações valiosas sobre a degradação do biomaterial (JAMUNA-THEVI et al., 2017). A Figura 64,

mostra que todos os materiais apresentaram uma absorção de água menor que 5%.

Figura 64 - Absorção da água de UHMWPE e seus compósitos após a imersão em SBF durante 14 e 21 dias. Os valores representam a média \pm erro padrão da média (médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

Nos primeiros 14 dias de imersão os compósitos UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO-5% apresentaram maior absorção da água que os demais materiais. Por outro lado, após 21 dias a tendência permaneceu a mesma, porém a absorção da água não foi estatisticamente diferente entre os materiais.

A absorção da água do UHMWPE e seus compósitos foi relativamente baixa pois a matriz polimérica é bastante hidrofóbica funcionando desta forma como repelente das moléculas de água. Contudo, a adição da hidroxiapatita na matriz polimérica diminui a hidrofobicidade visto que a hidroxiapatita é ligeiramente hidrofílica. Portanto, a adição de 5% da bentonita organofílica era de se esperar que diminuísse a absorção da água já que uma fase contendo uma cadeia carbônica apolar foi acrescentada. Porém esse efeito não é observado provavelmente porque a parte apolar da benotonita não teve o efeito esperado devido a sua quantidade.

Entretanto, quando a quantidade da bentonita organofílica foi aumentada para 10% a absorção da água diminuiu significativamente. Isto pode ser devido ao aumento da fase organofílica da bentonita e também da intercalação da hidroxiapatita nas lamelas da bentonita. Além disso, a bentonita organofílica possui o grupo funcional OH que pode estar interagindo através de ligações de hidrogênio com os grupos OH da hidroxiapatita e como consequência reduzindo a hidrofiliabilidade do material e resultando na baixa absorção da água. Efeito similar foi observado quando a hidroxiapatita foi usada como reforço da quitosana e tendo se observado um decréscimo da absorção da água devido a interação da hidroxiapatita com os grupos OH ou NH₂ da quitosana, tornando o material resultante ligeiramente hidrofóbico (SHAKIR et al., 2018).

No geral, os ensaios de degradação *in vitro* dos materiais em SBF mostraram que todos os materiais induziram a mineralização dos cristais de apatita na superfície, que é um indicativo importante da bioatividade e da capacidade da formação óssea *in vivo*. Por outro lado, os materiais apresentaram uma absorção da água menor que 5% indicando desta forma que estes materiais dificilmente degradaram, pois quanto maior for a absorção da água maior será a degradação. Além disso, os resultados sugerem que o compósito UHMWPE/HA/BO-10% apresentou uma menor absorção da água, tornando-o promissor para os estudos posteriores visto que este foi muito resistente a degradação em SBF.

4.7.2 Avaliação da hemocompatibilidade dos compósitos

Os ensaios de potencial hemolítico e adesão plaquetária foram realizados de acordo com norma ASTM-F756-00 - padrão de avaliação da hemocompatibilidade. Segundo a norma ASTM-F756-00(2000), os materiais podem ser classificados em três categorias: não hemolítico (0-2% de hemólise), ligeiramente hemolítico (2-5% de hemólise) e hemolítico (> 5% hemólise).

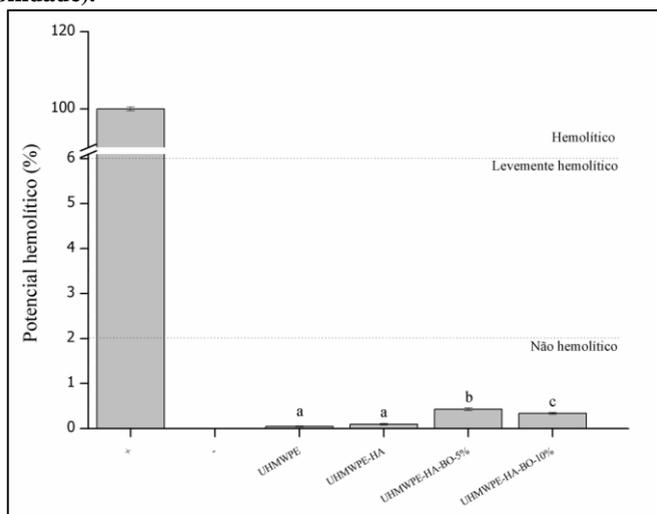
O sangue é o primeiro fluido corporal a entrar em contato com implantes e muitos outros dispositivos biomédicos e bio-analíticos. Neste sentido, é importante levar se em consideração a hemocompatibilidade no desenvolvimento de biomateriais.

4.7.2.1 Potencial hemolítico

A interação de biomateriais com glóbulos vermelhos é um dos métodos mais comuns de avaliação da hemocompatibilidade de materiais. Essa interação pode levar ao dano da membrana celular ou à lise dos eritrócitos e, como consequência, a liberação de sua hemoglobina intracelular. A quantidade de hemoglobina liberada deve ser pequena para garantir a ausência de toxicidade do material implantado.

A Figura 65 mostra a porcentagem da hemólise induzida pelo UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10% quando em contato direto com sangue.

Figura 65 - Hemólise de glóbulos vermelhos após a incubação de amostras de UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10% com sangue total (médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade).



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

A porcentagem hemolítica de UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10% foram $0,04653 \pm 0,01028\%$, $0,09522 \pm 0,02061\%$, $0,43071 \pm 0,02546\%$ e $0,33927 \pm 0,02044\%$ respectivamente. Todos os materiais testados apresentaram um percentual de hemólise menor que 2%, sugerindo desta forma que os materiais não são hemolíticos (RAZAVI, 2017).

Apesar dos materiais terem apresentado valores da hemólise satisfatórios, importa salientar que a adição da hidroxiapatita e da bentonita organofílica no UHMWPE aumentaram os valores da hemólise. A hemólise depende de vários fatores tais como: a microestrutura, energia livre de superfície e também da rugosidade do material (DÍAZ-RODRÍGUEZ et al., 2014).

A adição da hidroxiapatita diminuiu a hidrofobicidade de UHMWPE e também aumentou a rugosidade superficial do material, provavelmente este fator aumentou a capacidade do material em interagir com as células vermelhas. Por outro lado, adição da bentonita organofílica aumentou a hidrofiliabilidade culminando com o aumento da hemólise. Contudo, o efeito da adição de 10% de bentonita organofílica teve a tendência, sugerindo desta forma a diminuição da hidrofiliabilidade do material como um todo.

Os valores da porcentagem de hemólise de todos materiais testados neste trabalho foram inferiores em comparação a de outros trabalhos que usaram materiais a base de UHMWPE (PAL; BAG; PAL, 2005; PAL; PAL, 2006; XIONG et al., 2014). Por exemplo, Xiong et al(2014), desenvolveram um UHMWPE modificado com 2-metacrilóiloxietil fosfocolina , e apresentou um porcentual de hemólise 0,338% e do UHMWPE não modificado foi 0,55%. Este fato sugere que apesar do polímero usado neste trabalho não ser um “medical grade” apresenta valor de hemólise inferior a dos outros UHMWE desenvolvidos especificamente para aplicação biomédica.

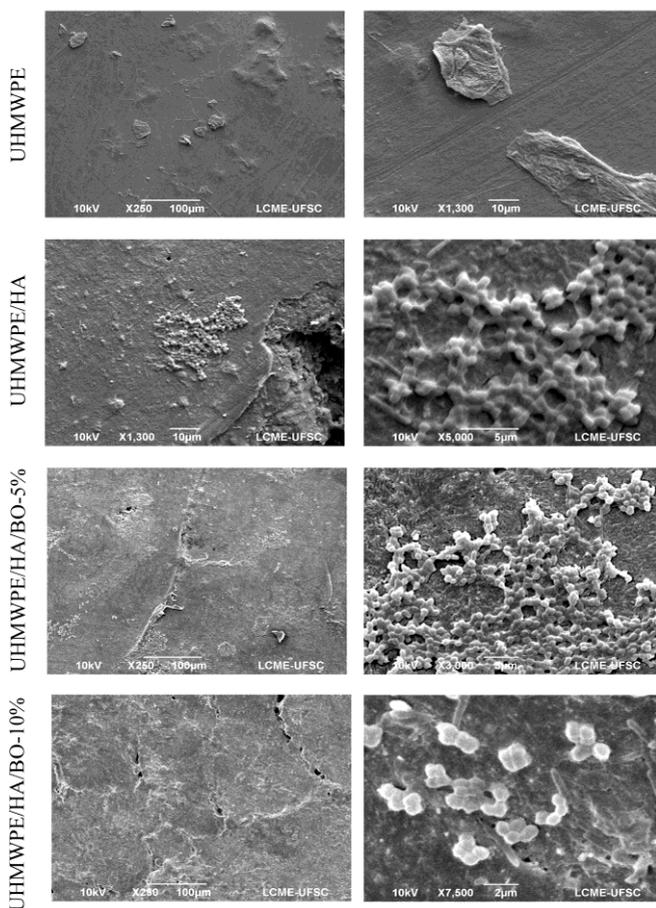
Em suma, o UHMWPE e seus compósitos apresentaram valores da hemólise menores que 2%, o que significa que os materiais não são hemolíticos. E que a bentonita organofílica não afetou significativamente a hemocompatibilidade do UHMWPE. Embora, por definição, um material compatível com sangue deve ser não hemolítico, a verdade é que, na prática, vários dispositivos médicos causam hemólise. Isso significa que, quando ocorre tal efeito hemolítico, é importante garantir que os benefícios clínicos superem os riscos e que os valores da hemólise estejam dentro de limites aceitáveis. Nesse caso, as amostras não apresentaram valores consideráveis de indução da hemólise (FERREIRA; CARVALHO; GIL, 2008).

4.7.3 Adesão Plaquetária

Para determinar a hemocompatibilidade de UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10%, a

adesão plaquetária, é geralmente usada para esta avaliação. Quando um material sintético entra em contato com o sangue, a resposta inicial ao sangue é a adsorção de proteínas sanguíneas, seguido de adesão plaquetária e ativação de caminhos de coagulação, levando à formação de trombos. A Figura 66 mostra as micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) de plaquetas sobre a superfície dos materiais (UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10%).

Figura 66 - Micrografias de MEV de plaquetas aderentes em diferentes amostras: UHMWPE, UHMWPE/HA, UHMWPE/HA/BO-5% e UHMWPE/HA/BO-10%



Fonte: desenvolvido pelo autor (2017).

De acordo com a Figura 66, todos os materiais apresentaram na sua superfície plaquetas com formato arredondado com exceção do UHMWPE-puro. Portanto, todos os materiais compósitos apresentaram plaquetas agregadas. Com adição da hidroxiapatita na matriz UHMWPE o número de plaquetas aumentou, porém todas elas estão agregadas. Contudo, quando são adicionados 5% de bentonita organofílica as regiões com plaquetas agregadas entre si aumentam em comparação com o compósito UHMWPE/HA. Com o aumento da concentração de bentonita organofílica para 10% as regiões com plaquetas agregadas diminuem e também o nível de agregação diminui em comparação aos outros compósitos. Além disso, as plaquetas agregadas entre si não apresentaram fibrinas sugerindo desta forma que não sofreram ativação ou a ativação foi parcial.

Vários fatores influenciam a adesão de plaquetas sobre o material. Estes fatores incluem a hidrofiliicidade/hidrofobicidade da superfície do material, a rugosidade do material, o fluxo sanguíneo, entre outros fatores (NURDIN et al., 2003; VLADKOVA,2013; DÍAZ-RODRÍGUEZ et al., 2014). Neste trabalho, a adição da hidroxiapatita no UHMWPE provavelmente aumentou hidrofiliicidade do material e como consequência aumentou a adsorção de proteínas e a quantidade de plaquetas aderidas. Por outro lado, a adição de 5% de bentonita organofílica aumentou as regiões com plaquetas aderidas e agregadas, sugerindo que a parte orgânica da bentonita não foi suficiente para reduzir a hidrofiliicidade causada pela hidroxiapatita, e aumentou as cargas positivas resultando no aumento de estruturas com plaquetas agregadas. Essas proteínas adsorvidas, atuam como receptores para proteínas plasmáticas adesivas que facilitam a ligação celular, como vitronectina, fibronectina e fibrinogênio (DÍAZ-RODRÍGUEZ et al., 2014).

Curiosamente, quando 10% de bentonita organofílica foram usados para produção do compósito (UHMWPE/HA/BO-10%) houve uma diminuição de plaquetas aderidas bem como a sua agregação. Sugerindo que houve uma alteração química e morfológica na superfície do material e que dificultou a adsorção de proteínas adesivas que é um processo que influencia a adesão plaquetária. Além disso, o compósito com 10% apresenta menor rugosidade superficial quando comparado com os demais compósitos conforme foi discutido na seção da tribologia. E a rugosidade é um dos fatores que influencia a adesão plaquetária (NURDIN et al., 2003; DÍAZ-RODRÍGUEZ et al., 2014).

Outro fator que pode ter influenciado a diminuição das plaquetas e a sua agregação no compósito UHMWPE/HA/BO-10% é a baixa absorção

da água que este apresentou em comparação aos compósitos UHMWPE/HA e UHMWPE/HA/BO-5%. Sugerindo desta forma que o compósito com 10% de BO degradou menos que os demais. E que esta baixa degradação (liberação de espécies químicas) pode ter influenciado na adesão de plaquetas.

Em suma os materiais apresentaram plaquetas na sua superfície com a exceção de UHMWPE, contudo o compósito com 10% da bentonita organofílica apresentou poucas plaquetas e menor grau de agregação. Este resultado pode ter relação com a mudança das características superficiais do material que dificultaram a adsorção das proteínas adesivas ou que adsorveram numa conformação que não favorece a adesão, tornando este material promissor para ser aplicado como material médico.

5 CONCLUSÕES

Levando em consideração o quão desafiador é o desenvolvimento de materiais compósitos com propriedades mecânicas e tribológicas melhoradas sem a interferência significativa nas propriedades biológicas do material pode se concluir que:

- (i) o aumento simultâneo da temperatura e da concentração de ODA durante a síntese da bentonita organofílica favorece a conformação mais desorganizada (*gauche*) do que a conformação organizada, sendo que o aumento da concentração tende a aumentar o espaço interlamelar e o aumento da temperatura tende a diminuir o espaço interlamelar;
- (ii) o compósito de UHMWPE/HA/BO foi produzido pela combinação da homogeneização em moinho de bolas planetário e sinterização/moldagem por compressão.
- (iii) o compósito UHMWPE/HA/BO-10% apresentou melhores propriedades mecânicas de tração e tribológicas em relação ao compósito UHMWPE/HA, evidenciando desta forma o papel da adição da bentonita organofílica nas propriedades mecânicas e tribológicas.
- (iv) a adição da bentonita organofílica melhorou a dispersão da HA na matriz de UHMWPE devido a intercalação/esfoliação no espaço interlamelar. Por outro lado, foi possível comprovar a interação entre os grupos químicos da hidroxiapatita e da bentonita organofílica por FTIR e EDS;
- (v) a caracterização biológica *in vitro* revelou que o compósito UHMWPE/HA/BO possui uma baixa degradação em comparação a UHMWPE/HA e que o mesmo tem a capacidade de induzir a mineralização de apatitas na sua superfície que é um indicativo útil de bioatividade e de capacidade calcificação óssea.
- (vi) a UHMWPE/HA/BO-10% apresentou índices hemolíticos dentro da normalidade, com um percentual de hemólise abaixo de 2% e poucas plaquetas aderidas/aglomeradas na sua superfície em comparação com outros compósitos.

Por fim pode se concluir que a hipótese levantada no início do trabalho foi confirmada, pois a bentonita organofílica melhorou as características interfaciais entre UHMWPE e HA, com respectiva melhora nas propriedades mecânicas e tribológicas, sem interferir negativamente nas propriedades biológicas *in vitro*, tornando o compósito promissor para aplicação na engenharia de tecido ósseo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDI, S. S. A.; MURTAZA, Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 30, n. 4, p. 307–310, 2014.

ALAM, F.; KUMAR, A.; PATEL, A. K.; SHARMA, R. K.; BALANI, K. Processing, Characterization and Fretting Wear of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene Biopolymer Nanocomposite. *Jom*, v. 67, n. 4, p. 688–701, 2015.

AGHYARIAN, S.; RODRIGUEZ, L. C.; CHARI, J.; et al. Characterization of a new composite PMMA-HA/Brushite bone cement for spinal augmentation. *Journal of Biomaterials Applications*, v. 29, n. 5, p. 688–698, 2014.

AGUZZI, C.; CERESO, P.; VISERAS, C.; CAMELLA, C. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, v. 36, n. 1-3, p. 22–36, 2007.

AHMAD, M.; WAHIT, M. U.; ABDUL KADIR, M. R.; MOHD DAHLAN, K. Z. Mechanical, Rheological, and Bioactivity Properties of Ultra High-Molecular-Weight Polyethylene Bioactive Composites Containing Polyethylene Glycol and Hydroxyapatite. *The Scientific World Journal*, v. 2012, p. 1–13, 2012.

ALBRECHT, C.; SCHERBART, A. M.; BERLO, D. VAN; et al. Evaluation of cytotoxic effects and oxidative stress with hydroxyapatite dispersions of different physicochemical properties in rat NR8383 cells and primary macrophages. *Toxicology in vitro*, v. 23, n. 3, p. 520–530, 2009.

ALI, A. BIN; ABDUL SAMAD, M.; MERAH, N. UHMWPE Hybrid Nanocomposites for Improved Tribological Performance Under Dry and Water-Lubricated Sliding Conditions. *Tribology Letters*, v. 65, n. 3, p. 1–10, 2017.

ALI, A. BIN; MOHAMMED, A. S.; MERAH, N. Tribological Investigations of UHMWPE Nanocomposites Reinforced With Three Different Organo-Modified Clays. *Annas. Polymer composites*, 2016.

AMBRE, A. H.; KATTI, K. S.; KATTI, D. R. Nanoclay Based Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, v. 1, n. 3, p. 31013, 2010.

ARABMOTLAGH, M.; BACHMAIER, S.; GEIGER, F.; RAUSCHMANN, M. PMMA-hydroxyapatite composite material retards fatigue failure of augmented bone compared to augmentation with plain PMMA: *In vivo* study using a sheep model. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, v. 102, n. 8, p. 1613–1619, 2014.

ARGER-KOCSIS, József; MAHMOOD, Haroon; PEGORETTI, Alessandro. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science*, v.73, p.1-43,2015

BAENA, J. C.; WU, J.; PENG, Z. Wear Performance of UHMWPE and Reinforced UHMWPE Composites in Arthroplasty Applications: A Review. *Lubricants*, v. 3, n. 2, p. 413–436, 2015.

BAGHERI HOSSEIN ABADI, M.; GHASEMI, I.; KHAVANDI, A.; et al. Synthesis of Nano β -DCP and the Effects on the Mechanical and Biological Properties of β -TCP/HDPE/UHMWPE Nanocomposites. *Polymer composites*, v. 31, n. 10, p. 1745–1753

BAGHERI HOSSEIN ABADI, M.; GHASEMI, I.; KHAVANDI, A.; et al. Synthesis of Nano β -DCP and the Effects on the Mechanical and Biological Properties of β TCP/HDPE/UHMWPE Nanocomposites. *Polymer composites*, v. 31, n. 10, p. 1745–1753.

BALAKRISHNAN, H.; HUSIN, M. R.; WAHIT, M. U.; ABDUL KADIR, M. R. Maleated High Density Polyethylene Compatibilized High Density Polyethylene/Hydroxyapatite Composites for Biomedical Applications: Properties and Characterization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 52, n. November 2014, p. 774–782, 2013.

BANIK, N.; JAHAN, S. A.; MOSTOFA, S.; et al. Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium chloride. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 50, n. 1, p. 65–70, 2015.

BASAVARAJ, E.; SIDDARAMAIAH. Sliding wear behavior of nanoclay filled polypropylene/ultra -high molecular weight polyethylene/carbon short fiber nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* , v.47, P.558-563,2010.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. *Developments in Clay Science*, v. 5, p. 1–19, 2013.

BHUSHAN, B. Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. *Journal of Vacuum Science &*

Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, v. 21, n. 6, p. 2262, 2003.

BISTOLFI, A.; TURELL, M. B.; LEE, Y.-L.; BELLARE, A. Tensile and tribological properties of high-crystallinity radiation crosslinked UHMWPE. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 90B, n. 1, p. 137–144, 2008.

BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested *in vitro* with SBF solution? *Biomaterials*, v. 30, n. 12, p. 2175–2179, 2009.

BONFIELD, W.; GRYNPAS, M. D.; TULLY, A. E.; BOWMAN, J.; ABRAM, J. Hydroxyapatite reinforced polyethylene--a mechanically compatible implant material for bone replacement. *Biomaterials*, v. 2, n. 3, p. 185–186, 1981.

BORDEN, M.; EL-AMIN, S. F.; ATTAWIA, M.; LAURENCIN, C. T. Structural and human cellular assessment of a novel microsphere-based tissue engineered scaffold for bone repair. *Biomaterials*, v. 24, n. 4, p. 597–609, 2003.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 2006.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, v. 5, p. 21–81, 2013.

CATAURO, M.; BOLLINO, F.; NOCERA, P.; PICCOLELLA, S.; PACIFICO, S. Entrapping quercetin in silica/polyethylene glycol hybrid materials: Chemical characterization and biocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, v. 68, p. 205–212, 2016.

CHAUDHURI, B.; MONDAL, B.; RAY, S. K.; SARKAR, S. C. A novel biocompatible conducting polyvinyl alcohol (PVA)-polyvinylpyrrolidone (PVP)-hydroxyapatite (HAP) composite scaffolds for probable biological application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 143, p. 71–80, 2016.

CHEN, Y.; QI, Y.; TAI, Z.; et al. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *European Polymer Journal*, v. 48, n. 6, p. 1026–1033, 2012.

CHENG, H.; ZHANG, S.; LIU, Q.; LI, X.; FROST, R. L. The molecular structure of kaolinite-potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study. *Applied Clay Science*, v. 116-117, p. 273–280, 2015.

CHOI, W. Y.; KIM, H. E.; KOH, Y. H. Production, mechanical properties and *in vitro* biocompatibility of highly aligned porous poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/hydroxyapatite (HA) scaffolds. *Journal of Porous Materials*, v. 20, n. 4, p. 701–708, 2013.

CHOUDHUR, P.; AGRAWAL, D.C. IndiaWoodhead Publishing Limited, Hydroxyapatite (HA) coatings for biomaterials. CSJM University .2012.

CROWLEY, J.; CHALIVENDRA, V. B. Mechanical characterization of ultra-high molecular weight polyethylene–hydroxyapatite nanocomposites. *Bio-medical materials and engineering*. v.18, n.3, p.149-160, 2008

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. *Organoclays: Properties, preparation and applications*. Applied Clay Science, 2008.

DELIGIANNI, D. D.; KATSALA, N. D.; KOUTSOUKOS, P. G.; MISSIRLIS, Y. F. Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength. *Biomaterials*, v. 22, n. 1, p. 87–96, 2001.

DEY, A.; BOMANS, P. H.; MULLER, F. A.; et al. The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization. *Nature materials*, v. 9, n. 12, p. 1010–1014, 2010.

DÍAZ-RODRÍGUEZ, P.; GONZÁLEZ, P.; SERRA, J.; LANDIN, M. Key parameters in blood-surface interactions of 3D bioinspired ceramic materials. *Materials Science and Engineering C*, v. 41, p. 232–239, 2014.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. ZnO-reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 12, p. 9822–9834, 2014.

DM Li , SZ Zhang, T Chen , Y Zhang, WX Song, Y Min, Y Qin, Experimental study of the biocompatible and osteoinductive behavior of the hydroxyapatite/ultra-high molecular weight polyeththlene composite *Zhonghua Zheng Xing Wai Ke Za Zhi* 20 (2004) 180–183.

DRITS, V. A.; ZVIAGINA, B. B. Trans-vacant and cis-vacant 2:1 layer silicates: Structural features, identification, and occurrence. *Clays and Clay Minerals*, v. 57, n. 4, p. 405–415, 2009.

DUNNE, C. F.; GIBBONS, J.; FITZPATRICK, D. P.; MULHALL, K. J.; STANTON, K. T. On the fate of particles liberated from hydroxyapatite coatings *in vivo*. *Irish Journal of Medical Science* (1971), v. 184, n. 1, p. 125–133, 2015.

DUTTA, S. R.; PASSI, D.; SINGH, P.; BHUIBHAR, A. Ceramic and non-ceramic hydroxyapatite as a bone graft material: a brief review. *Irish journal of medical science*, v. 184, n. 1, p. 101–106, 2014.

DUTTA, S. R.; PASSI, D.; SINGH, P.; BHUIBHAR, A. Ceramic and non-ceramic hydroxyapatite as a bone graft material: a brief review. *Irish journal of medical science*, v. 184, n. 1, p. 101–106, 2014.

ENQVIST, E.; RAMANENKA, D.; PAULA, A.A.P. MARQUES, P. A. A. .; GRACIO, J.; EMAMI, N. The Effect of Ball Milling Time and Rotational Speed on Ultra High Molecular Weight Polyethylene Reinforced With Multiwalled Carbon Nanotubes Evelina. *Polymer composites*, v. 17, n. 4, p. 101–113, 2016.

EVANS, E. J. Toxicity of hydroxyapatite *in vitro*: the effect of particle size. *Biomaterials*, v. 12, n. 6, p. 574–576, 1991.

FANG, L.; GAO, P.; LENG, Y. High strength and bioactive hydroxyapatite nano-particles reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene. *Composites Part B: Engineering*, v. 38, n. 3, p. 345–351, 2007.

FANG, L.; LENG, Y.; GAO, P. Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites. *Biomaterials*, v. 27, n. 20, p. 3701–3707, 2006.

FANG, L.; LENG, Y.; GAO, P. Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, n. 17, p. 3471–8, 2005.

FERREIRA, P.; COELHO, J. F. J.; GIL, M. H. Development of a new photocrosslinkable biodegradable bioadhesive. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 352, n. 1–2, p. 172–181, 2008.

FIROUZI, D.; YOUSSEF, A.; AMER, M.; et al. A new technique to improve the mechanical and biological performance of ultra high molecular weight polyethylene using a nylon coating. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 32, p. 198–209, 2014.

FOUAD, H.; ELLEITHY, R.; ALOTHMAN, O. Y. Thermo-mechanical, Wear and Fracture Behavior of High-density Polyethylene/Hydroxyapatite Nano Composite for Biomedical Applications: Effect of Accelerated Ageing. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 29, n. 6, p. 573–581, 2013.

FULIN, P.; POKORNY, D.; SLOUF, M.; et al. Quantification of structural changes of UHMWPE components in total joint replacements. *BMC musculoskeletal disorders*, v. 15, p. 109, 2014.

G. LAGALY, R. M.; BARRER, K. G. Clay-organic interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 311, n. 1517, p. 315–332, 2012.

GAMRADT, S. C.; LIEBERMAN, J. R. Bone graft for revision hip arthroplasty: biology and future applications. *Clinical orthopaedics and related research*, n. 417, p. 183–94, 2003.

GAO, P.; MACKLEY, M. R. The structure and rheology of molten ultra-high-molecular-mass polyethylene. *Polymer*, v. 35, n. 24, p. 5210–5216, 1994.

GEVEN, M. A.; BARBIERI, D.; YUAN, H.; DE BRUIJN, J. D.; GRIJPMAN, D. W. Preparation and mechanical properties of photo-crosslinked poly(trimethylene carbonate) and nano-hydroxyapatite composites. *Clinical Hemorheology and Microcirculation*, v. 60, n. 1, p. 3–11, 2015.

GOPI, D.; BHUVANESHWARI, N.; INDIRA, J.; KAVITHA, L. Synthesis and spectroscopic investigations of hydroxyapatite using a green chelating agent as template. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 104, p. 292–299, 2013.

GOPI, D.; BHUVANESHWARI, N.; INDIRA, J.; KAVITHA, L. Synthesis and spectroscopic investigations of hydroxyapatite using a green chelating agent as template. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 104, p. 292–299, 2013.

GRÜSES, A.; KARACA, S.; AKSAKAL, F.; AÇIKYILDIZ, M. Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface. *Desalination*, v. 264, n. 1-2, p. 165–172, 2010.

GUPTA, A.; TRIPATHI, G.; LAHIRI, D.; BALANI, K. Compression Molded Ultra High Molecular Weight Polyethylene–Hydroxyapatite–Aluminum Oxide–Carbon Nanotube Hybrid Composites for Hard Tissue Replacement. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 29, n. 6, p. 514–522, 2013.

HAFNER, B.; HAFNER, B. *Scanning Electron Microscopy Primer*. Cities, p. 1–29, 2007.

HAN, B.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; ZHANG, C. Study on the processability of UHMWPE filled with different size distribution calcium carbonate particles. *Polymer Composites*, v. 36, n. 10, p. 1807–1812, 2015.

HANAS, T.; SAMPATH KUMAR, T. S.; PERUMAL, G.; DOBLE, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun PCL/HA coated friction stir processed AZ31/HA composites for degradable implant applications. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 252, p. 398–406, 2018.

HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T.; et al. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*, v. 31, n. 3-4, p. 262–271, 2006.

HENCH, L. L. Genetic design of bioactive glass. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 7, p. 1257–1265, 2009.

HERMÁN, V.; GONZÁLEZ, G.; NORIS-SUÁREZ, K.; et al. Biocompatibility studies of HDPE – HA composites with different HA content. *Polymer Bulletin*, v. 72, n. 12, p. 3083–3095, 2015.

HOSMAN, A. H.; VAN DER MEI, H. C.; BULSTRA, S. K.; BUSSCHER, H. J.; NEUT, D. Effects of metal-on-metal wear on the host immune system and infection in hip arthroplasty. *Acta Orthop*, v. 81, n. 5, p. 526–534, 2010.

HOU, C. H.; HOU, S. M.; HSUEH, Y. S.; et al. The *in vivo* performance of biomagnetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy. *Biomaterials*, v. 30, n. 23-24, p. 3956–3960, 2009.

HUA, Z. K.; ZHANG, H. H.; FAN, Y. W.; JIN, Z. M. Development of a BiotriboPOD testing methodology for the wear evaluation of orthopaedic biomaterials. *Rsc Advances*, v. 4, n. 38, p. 19987–19991, 2014.

HUANG, J.; DI SILVIO, L.; WANG, M.; et al. Evaluation of *in vitro* bioactivity and biocompatibility of Bioglass®-reinforced polyethylene composite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Anais. v. 8, p.809–813, 1997.

HUANG, Y.-F.; XU, J.-Z.; LI, J.-S.; et al. Mechanical properties and biocompatibility of melt processed, self-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene. *Biomaterials*, v. 35, n. 25, p. 6687–97, 2014.

ILLGEN, R. L.; BAUER, L. M.; HOTUJEC, B. T.; et al. Highly Crosslinked Vs Conventional Polyethylene Particles. Relative In Vivo Inflammatory Response. *Journal of Arthroplasty*, v. 24, n. 1, p. 117–124, 2009.

INGRAM, J.; MATTHEWS, J. B.; TIPPER, J.; et al. Comparison of the biological activity of grade GUR 1120 and GUR 415HP UHMWPE wear debris. *Bio-medical materials and engineering*, v. 12, n. 2, p. 177–188, 2002.

ITO, A; ONUMA, K. Crystal growth technology. *Growth of Hydroxyapatite Crystals*. p. 525–559, 2003.

JAGGI, H. S.; KUMAR, S.; DAS, D.; SATAPATHY, B. K.; RAY, A. R. Morphological correlations to mechanical performance of

hydroxyapatite-filled HDPE/UHMWPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 1, p. n/a–n/a, 2015.

JAMJAH, R.; ZOHURI, G. H.; JAVAHERI, M.; et al. Synthesizing UHMWPE using Ziegler-Natta catalyst system of MgCl₂(ethoxide type)/TiCl₄/tri-isobutylaluminum. *Macromolecular Symposia*, v. 274, n. 1, p. 148–153, 2008.

JAMUNA-THEVI, K.; SULEIMAN, M. J.; SABRI, S. N. The *in vitro* Degradation of PLGA/Nanoapatite/Lauric Acid Composite Membrane: A Comparative Study in Phosphate Buffer Saline and Simulated Body Fluid. *Macromolecular Symposia*, v. 371, n. 1, p. 101–106, 2017.

JAVIDI, M.; JAVADPOUR, S.; BAHROLOLOOM, M. E.; MA, J. Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: C*, v. 28, n. 8, p. 1509–1515, 2008.

JEON, B. J.; JEONG, S. Y.; KOO, A. N.; et al. Fabrication of porous PLGA microspheres with BMP-2 releasing polyphosphate-functionalized nano-hydroxyapatite for enhanced bone regeneration. *Macromolecular Research*, v. 20, n. 7, p. 715–724, 2012.

JIANG, L.; JIANG, L.; XIONG, C.; SU, S. Improving the degradation behavior and *in vitro* biological property of nano-hydroxyapatite surface- grafted with the assist of citric acid. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 146, p. 228–234, 2016.

JIANGUO, L.; LI, Z.; YI, Z.; et al. Development of nanohydroxyapatite/polycarbonate composite for bone repair. *Journal of biomaterials applications*, v. 24, n. 1, p. 31–45, 2009.

KANAGA KARUPPIAH, K. S.; BRUCK, A. L.; SUNDARARAJAN, S.; et al. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity. *Acta Biomaterialia*, v. 4, p. 1401–1410, 2008.

KANG, X.; ZHANG, W.; YANG, C. Mechanical properties study of micro- and nano-hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 3, p. 1–9, 2016.

KATSUHISA, T.; AIKO, I.; SHIGEYA, N.; et al. Effect of adding polysilane on melt-flow properties of ultra-high molecular weight PE. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, n. SUPPL. 2, 2012.

KATTI, K. S. Biomaterials in total joint replacement. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 39, n. 3, p. 133–142, 2004.

KATTI, K. S.; KATTI, D. R.; DASH, R. Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/ hydroxyapatite

nanocomposite for bone tissue engineering. *Biomedical Materials*, v. 3, n. 3, 2008.

KAVITHA, M.; SUBRAMANIAN, R.; SOMASUNDARA VINOTH, K.; et al. Optimization of process parameters for solution combustion synthesis of Strontium substituted Hydroxyapatite nanocrystals using Design of Experiments approach. *Powder Technol.*, v. 271, p. 167–181, 2015.

KHAN, Y. M.; KATTI, D. S.; LAURENCIN, C. T. Novel polymer-synthesized ceramic composite-based system for bone repair: an *in vitro* evaluation. *Journal of biomedical materials research. Part A*, v. 69, n. 4, p. 728–37, 2004.

KHUN, N. W.; SUN, D. W.; HUANG, M. X.; YANG, J. L.; YUE, C. Y. Wear resistant epoxy composites with diisocyanate-based self-healing functionality. *Wear*, v. 313, n. 1–2, p. 19–28, 2014.

KIERSNOWSKI, A.; KOLMAN, K.; LIEBERWIRTH, I.; et al. New insights into the multilevel structure and phase transitions of synthetic organoclays. *Soft Matter*, v. 9, n. 7, p. 2291–2301, 2013.

KNIGHT, S. R.; AUJLA, R.; BISWAS, S. P. Total Hip Arthroplasty - over 100 years of operaty history. *Orthopedic Reviews*, v. 3, p. 2–4, 2011.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2907–15, 2006.

KUO, H. C.; JENG, M. C. Effects of part geometry and injection molding conditions on the tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene polymer. *Materials and Design*, v. 31, n. 2, p. 884–893, 2010.

KURT, S. M. *UHMWPE Biomaterials Handbook, Third Edition: Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices*. William Andrew; 3 edition. 2015.

KURTZ, S.M. *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*. San Diego: Elsevier Academic Press. 2004

KWEH, S. W. K.; KHOR, K. A.; CHEANG, P. <The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders.pdf>. , v. 90, p. 373–377, 1999.

LAHIRI, D.; DUA, R.; ZHANG, C.; et al. Graphene nanoplatelet-induced strengthening of ultrahigh molecular weight polyethylene and biocompatibility *in vitro*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 4, n. 4, p. 2234–2241, 2012.

LAQUERRIERE, P.; GRANDJEAN-LAQUERRIERE, A.; JALLOT, E.; et al. Importance of hydroxyapatite particles characteristics on cytokines production by human monocytes *in vitro*. *Biomaterials*, v. 24, n. 16, p. 2739–2747, 2003.

LEE, E. M.; OH, Y. S.; HA, S. .; JEONG, H. M.; KIM, B. K. Ultra High Molecular Weight Polyethylene Organoclay Hybrid Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* Applied Polymer Science, v. 14, p. 1529–1534, 2009.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 211, n. 1, p. 19–26, 2002.

LEWKOWITZ-SHPUNTOFF, H. M.; WEN, M. C.; SINGH, A.; et al. The effect of organo clay and adsorbed FeO₃ nanoparticles on cells cultured on Ethylene Vinyl Acetate substrates and fibers. *Biomaterials*, v. 30, n. 1, p. 8–18, 2009.

LI, F.; GAO, L.; GAO, H.; CUI, Y. The Mechanical Properties and Modeling of Creep Behavior of UHMWPE/Nano-HA Composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 26, n. 9, p. 4514–4521, 2017.

LI, J.; CAI, C. L. The tribological properties of PA6/UHMPE blended short carbon fiber nanoclay filled nanocomposites. *Advanced Materials Research*, v. 194–196, p. 669–673, 2011.

LI, K.; TJONG, S. C. Preparation and Mechanical and Tribological Properties of High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, v. 50, n. 7, p. 1325–1337, 2011.

LI, Y.; ISHIDA, H. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: Hexadecylamine in the silicate galleries. *Langmuir*, v. 19, n. 6, p. 2479–2484, 2003.

LIN, L.; ARGON, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, v. 29, n. 2, p. 294–323, 1994.

LIU, F.; SUN, B.; JIANG, X.; et al. Mechanical properties of dental resin/composite containing urchin-like hydroxyapatite. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, v. 30, n. 12, p. 1358–68, 2014.

LIU, J.; ZHU, Y.; WANG, Q.; GE, S. Biotribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene composites containing bovine bone hydroxyapatite. *Journal of China University of Mining and Technology*, v. 18, n. 4, p. 606–612, 2008.

LIU, J.; ZHU, Y.; WANG, Q.; GE, S. Biotribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene composites containing bovine

bone hydroxyapatite. *Journal of China University of Mining and Technology*, v. 18, n. 4, p. 606–612, 2008.

LUGOVSKOY, A.; LUGOVSKOY, S. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Materials Science and Engineering C*, 2014.

LUKLINSKA, Z. B.; SCHLUCKWERDER, H. *In vivo* response to HA-polyhydroxybutyrate/polyhydroxyvalerate composite. *Journal of Microscopy*, v. 211, n. 2, p. 121–129, 2003.

M Prabhu, AP Singh, & KP Siva, Experimental Study and Verification of Wear for Glass Reinforced Polymer using ANSYS. *Global Journal of Researches In Engineering*, 14(2014)

MA, Y.; ZHU, J.; HE, H.; et al. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 76, n. 2, p. 122–129, 2010.

MAAS, M.; HESS, U.; REZWAN, K. The contribution of rheology for designing hydroxyapatite biomaterials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2014.

MACLENNAN, W. J. History of arthritis and bone rarefaction evidence from paleopathology onwards. *Scottish medical journal*, v. 44, p. 18–20, 1999.

MACUVELE, D. L. P.; NONES, J.; MATSINHE, J. V.; et al. Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review. *Materials Science and Engineering C*, v. 76, p. 1248-1262, 2017.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Chemical Analyses of Major Elements. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, n. 5, p. 381–386, 2001.

MADEJOVÁ, J.; SEKERÁKOVÁ, ŮDMILA; BIZOVSKÁ, V.; SLANÝ, M.; JANKOVIČ, ŮBOŠ. Near-infrared spectroscopy as an effective tool for monitoring the conformation of alkylammonium surfactants in montmorillonite interlayers. *Vibrational Spectroscopy*, v. 84, p. 44–52, 2016.

MAKSIMKIN, A. V.; KALOSHKIN, S. D.; TCHERDYNTSEV, V. V.; SENATOV, F. S.; DANILOV, V. D. Structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene filled with disperse hydroxyapatite. *Inorganic Materials: Applied Research*, v. 3, n. 4, p. 288–295, 2012.

MALAKAUSKAITE-PETRULEVICIENE, M.; STANKEVICIUTE, Z.; NIAURA, G.; PRICHODKO, A.; KAREIVA, A.

Synthesis and characterization of sol–gel derived calcium hydroxyapatite thin films spin-coated on silicon substrate. *Ceramics International*, v. 41, n. 6, p. 7421–7428, 2015.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na+. *Applied Clay Science*, v. 51, n. 3, p. 353–359, 2011.

MANCEAU, A.; DRITS, V. A.; LANSON, B.; et al. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, v. 85, n. 1, p. 153–172, 2000.

MAO, D.; LI, Q.; LI, D.; et al. Fabrication of 3D porous poly(lactic acid)-based composite scaffolds with tunable biodegradation for bone tissue engineering. *Materials & Design*, v. 142, p. 1–10, 2018.

MARTÍNEZ-MORLANES, M. J.; CASTELL, P.; MARTÍNEZ-NOGUÉS, V.; et al. Effects of gamma-irradiation on UHMWPE / MWNT nanocomposites. , v. 71, p. 282–288, 2011.

MASSINGA, P. H.; FOCKE, W. W.; DE VAAL, P. L.; ATANASOVA, M. Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite. *Applied Clay Science*, 2010.

MESKINFAM, M.; BERTOLDI, S.; ALBANESE, N.; et al. Polyurethane foam / nano hydroxyapatite composite as a suitable scaffold for bone tissue regeneration. *Materials Science & Engineering C*, v. 82, n. July 2017, p. 130–140, 2018.

MILOVAC, D.; GAMBOA-MARTÍNEZ, T. C.; IVANKOVIC, M.; GALLEGO FERRER, G.; IVANKOVIC, H. PCL-coated hydroxyapatite scaffold derived from cuttlefish bone: *In vitro* cell culture studies. *Materials Science and Engineering: C*, v. 42, p. 264–272, 2014.

MIRSALEHI, S. A.; KHAVANDI, A.; MIRDAMADI, S.; et al. Synthesis of nano-HA and the effects on the mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites. *Advances in Materials and Processing Technologies*, v. 2, n. 2, p. 209–219, 2016.

MIRSALEHI, S. A.; KHAVANDI, A.; MIRDAMADI, S.; NAIMI-JAMAL, M. R.; KALANTARI, S. M. Nanomechanical and tribological behavior of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 23, p. n/a–n/a, 2015.

MOHAMMED, A. S.; BIN ALI, A. Investigating the Effect of Water Uptake on the Tribological Properties of Organoclay Reinforced UHMWPE Nanocomposites. *Tribology Letters*, v. 62, n. 1, p. 1–6, 2017.

MOHAN, T. P.; KANNY, K. Tribological Studies of Nanoclay Filled Epoxy Hybrid Laminates. *Tribology Transactions*, v. 60, n. 4, p. 681–692, 2016.

MURRAY, H.H. Applied claymineralogy—occurrences, processing and application of kaolins. Bentonites, palygorskite–sepiolite, and common clays. *Developments in Clay Science*, 2. Elsevier Science, Amsterdam. 2007.

NAKATANI, H.; MIYAZAKI, K.; TERANO, M. Ziegler-Natta Polymerization, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, p.1-5, 2014.

NGOUANA W., B. F.; KALINICHEV, A. G. Structural arrangements of isomorphic substitutions in smectites: Molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated cs-montmorillonite revisited with new clay models. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 24, p. 12758–12773, 2014.

NICHOLSON, J.W. *The Chemistry of Medical and Dental Materials*, 1st edn. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.

NIKIFOROV, L. A.; OKHLOPKOVA, T. A.; KAPITONOVA, I. V.; et al. Surfactant effects on structure and mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/layered silicate composites. *Molecules*, v. 22, n. 12, 2017.

NONES, J.; NONES, J.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; TRENTIN, A. Bentonite protects neural crest stem cells from death caused by aflatoxin B1. *Applied Clay Science*, v. 104, p. 119–127, 2015.

NONES, J.; NONES, J.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; TRENTIN, A. Bentonite protects neural crest stem cells from death caused by aflatoxin B1. *Applied Clay Science*, v. 104, p. 119–127, 2015.

NURDIN, N.; FRANÇOIS, P.; MUGNIER, Y.; et al. Haemocompatibility evaluation of DLC- and SiC-coated surfaces. *European Cells and Materials*, v. 5, n. 0, p. 17–28, 2003.

OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SKRABAL, P. Structure and Properties of Alkylammonium Monolayers Self-Assembled on Montmorillonite Platelets. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 8, p. 2580–2588, 2004.

OU, K. L.; CHUNG, R. J.; TSAI, F. Y.; et al. Effect of collagen on the mechanical properties of hydroxyapatite coatings. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 4, n. 4, p. 618–624, 2011.

PADMANABHAN, S.; SARMA, K. R.; SHARMA, S. Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Traditional

Heterogeneous Ziegler–Natta Catalyst Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 10, p. 4866–4871, 2009.

PAL, K.; PAL, S. Development of porous hydroxyapatite scaffolds. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 21, n. 3, p. 325–328, 2006.

PAL, S.; ROY, S.; BAG, S. Hydroxyapatite Coating over Alumina - Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composite Biomaterials. *Trends Biomater. Artif. Organs*, v. 18, n. January, p. 2–5, 2005.

PANG, W.; NI, Z.; WU, J. L.; ZHAO, Y. Investigation of tribological properties of graphene oxide reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene under artificial seawater lubricating condition. *Applied Surface Science*, v. 434, p. 273–282, 2018.

PANIN, S. V.; KORNIENKO, L. A.; CHAIKINA, M. V.; et al. Nano- and Micro-Structured UHMWPE Composites Filled With Hydroxyapatite Irradiated by Nitrogen Ion Beams for Bio-Medical Applications. *Russian Physics Journal*, v. 56, n. 10, p. 1137–1143, 2014.

PANIN, S. V.; KORNIENKO, L. A.; SONJAITHAM, N.; et al. Wear-resistant ultrahigh-molecular-weight polyethylene-based nano- and microcomposites for implants. *Journal of Nanotechnology*, v. 2012, 2012.

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid - water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 110, p. 75–95, 2004.

PARK, J. B.; LAKES, R.S. *Biomaterials an introduction*. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 394 p.

PARK, S. A.; LEE, S. H.; KIM, W. D. Fabrication of porous polycaprolactone/hydroxyapatite (PCL/HA) blend scaffolds using a 3D plotting system for bone tissue engineering. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 34, n. 4, p. 505–513, 2011.

PARRA, C.; GONZALEZ, G.; ALBANO, C. Synthesis and characterization of composite materials HDPE/HA and PMMA/HA prepared by sonochemistry. *Macromolecular Symposia*, v. 286, n. 1, p. 60–69, 2009.

PATEL, A. K.; TRIVEDI, P.; BALANI, K. Processing and Mechanical Characterization of Compression-Molded Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Biocomposite Reinforced with Aluminum Oxide. , v. 4, n. 3, p. 1–11, 2014.

PENG, Q. Y.; CONG, P. H.; LIU, X. J.; et al. The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties. *Wear*, v. 266, n. 7–8, p. 713–720, 2009.

PÖLLÄNEN, M.; SUIHKONEN, R.; NEVALAINEN, K.; et al. Morphological, mechanical, tribological, and thermal expansion

properties of organoclay reinforced polyethylene composites. *Polymer Engineering and Science*, v. 53, n. 6, p. 1279–1286, 2013.

QI, X.; HUANG, Y.; HAN, D.; et al. Three-dimensional poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite/collagen scaffolds incorporating bone marrow mesenchymal stem cells for the repair of bone defects. *Biomedical Materials*, v. 11, n. 2, p. 025005, 2016.

QIAO, B.; LI, J.; ZHU, Q.; GUO, S.; QI, X.; LI, W.; WU, J.; LIU, Y.; JIANG, D. Bone plate composed of a ternary nano-hydroxyapatite/polyamide 66/glass fiber composite: biomechanical properties and biocompatibility. *International journal of nanomedicine*, v.9, p1423-1423, 2014.

RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; LEONG, K. W. Biomedical applications of polymer-composite materials: A review. *Composites Science and Technology*, v. 61, n. 9, p. 1189–1224, 2001.

RAZAVI, M. *Biomaterials for tissue engineering*. Bethan Science Publisher, UAE, v.4; 2017.

REA, S. M.; BEST, S. M.; BONFIELD, W. Bioactivity of ceramic-polymer composites with varied composition and surface topography. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 15, n. 9, p. 997–1005, 2004.

REIS, J.; KANAGARAJ, S.; FONSECA, A.; et al. *In vitro* studies of multiwalled carbon nanotube / ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites with osteoblast- *In vitro* studies of multiwalled carbon nanotube / ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites with osteoblast-like MG63 ce. *Braz J Med Biol Res*, v. 43, n. May, p. 476–482, 2010.

REMYA, N. S.; SYAMA, S.; GAYATHRI, V.; VARMA, H. K.; MOHANAN, P. V. An *in vitro* study on the interaction of hydroxyapatite nanoparticles and bone marrow mesenchymal stem cells for assessing the toxicological behaviour. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 117, p. 389–397, 2014.

RIHARD TREBSE. *Infected Total Joint Arthroplasty*. Springer-Verlag London 2012, n. 1, p. 1–5, 2012.

ROEDER, R. K.; CONVERSE, G. L.; KANE, R. J.; YUE, W. Hydroxyapatite-reinforced polymer biocomposites for synthetic bone substitutes. *Jom*, v. 60, n. 3, p. 38–45, 2008.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*, third edition, John Wiley & Sons, New York, 2004.

SA, Y.; YANG, F.; DE WIJN, J. R.; et al. Physicochemical properties and mineralization assessment of porous polymethylmethacrylate cement loaded with hydroxyapatite in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*, v. 61, p. 190–198, 2016.

SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M. T.; JAMSHIDI, A. A new strategy for fabrication of bone scaffolds using electrospun nano-HAp/PHB fibers and protein hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, v. 289, p. 38–47, 2016.

SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M. T.; JAMSHIDI, A.; IRANI, S. Nano-hydroxyapatite reinforced polyhydroxybutyrate composites: A comprehensive study on the structural and *in vitro* biological properties. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, n. 5, p. 2776–2787, 2013.

SAHOO, N. G.; PAN, Y. Z.; LI, L.; HE, C. B. Nanocomposites for bone tissue regeneration. *Nanomedicine (Lond)*, v. 8, n. 4, p. 639–653, 2013.

SALCEDO, I.; AGUZZI, C.; SANDRI, G.; et al. *In vitro* biocompatibility and mucoadhesion of montmorillonite chitosan nanocomposite: A new drug delivery. *Applied Clay Science*, v. 55, p. 131–137, 2012.

SANOSH, K. P.; CHU, M.-C.; BALAKRISHNAN, A.; KIM, T. N.; CHO, S.-J. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite powder using sol-gel technique. *Bulletin of Materials Science*, v. 32, n. 5, p. 465–470, 2009.

SANTOS, P. S.; *Ciência e tecnologia de argilas*, 2a. ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1989

SARKAR, C.; KUMARI, P.; ANUVRAT, K.; et al. Synthesis and characterization of mechanically strong carboxymethyl cellulose–gelatin–hydroxyapatite nanocomposite for load-bearing orthopedic application. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 1, p. 230–246, 2018.

SARKAR, C.; KUMARI, P.; ANUVRAT, K.; et al. Synthesis and characterization of mechanically strong carboxymethyl cellulose–gelatin–hydroxyapatite nanocomposite for load-bearing orthopedic application. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 1, p. 230–246, 2018.

SAVARINO, L.; BALDINI, N.; CIAPETTI, G.; PELLACANI, A.; GIUNTI, A. Is wear debris responsible for failure in alumina-on-alumina implants? *Acta orthopaedica*, v. 80, n. 2, p. 162–170, 2009.

SCHIMITT, F.O. *Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* 4 (1985) 1; M.E. Nimni (Ed.), *Collagen: Biotechnology*, vol. III, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988.

SCHWARTZ, C. J.; BAHADUR, S.; MALLAPRAGADA, S. K. Effect of crosslinking and Pt-Zr quasicrystal fillers on the mechanical properties and wear resistance of UHMWPE for use in artificial joints. *Wear*, v. 263, n. 7–12 SPEC. ISS., p. 1072–1080, 2007.

SHEIKH, F. A.; BARAKAT, N. A. M.; KANJWAL, M. A.; et al. Synthesis of poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers incorporating hydroxyapatite nanoparticles as future implant materials. *Macromolecular Research*, v. 18, n. 1, p. 59–66, 2010.

SHI, X.; BIN, Y.; HOU, D.; MATSUO, M. Surface characterization for ultrahigh molecular weight polyethylene/hydroxyapatite gradient composites prepared by the gelation/crystallization method. *ACS applied materials & interfaces*, v. 5, n. 5, p. 1768–80, 2013.

SHIN, J.; KIM, J.; CHANG, J.-H. Characterizations of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Nanocomposite Films With Organomica Jieun. *Journal Of Polymer Engineering and science*, v. 51, n. 4, p. 679–686, 2011.

SHIRAZI, H. A.; AYATOLLAHI, M. R.; BEIGZADEH, B. Preparation and characterisation of hydroxyapatite derived from natural bovine bone and PMMA/BHA composite for biomedical applications. *Materials Technology*, v. 31, n. 8, p. 448–453, 2016.

SIMIONI, S. *MANUAL DA QUALIDADE DE IMPLANTE EM ARTROPLASTIA DE QUADRIL*. 2012.

SIMIS, K. S.; BISTOLFI, A.; BELLARE, A.; PRUITT, L. A. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. *Biomaterials*, v. 27, n. 9, p. 1688–94, 2006.

SOBIERAJ, M. C.; RIMNAC, C. M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 2, n. 5, p. 433–443, 2009.

SOLAR, M. I.; BUEHLER, M. J. Composite materials: Taking a leaf from nature's book. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 7, p. 417–419, 2012.

SONG, W.; MARKEL, D. C.; WANG, S.; et al. Electrospun polyvinyl alcohol–collagen–hydroxyapatite nanofibers: a biomimetic extracellular matrix for osteoblastic cells. *Nanotechnology*, v. 23, n. 11, p. 115101, 2012.

STEPHENS, C. P.; BENSON, R. S.; ESTHER MARTINEZ-PARDO, M.; et al. The effect of dose rate on the crystalline lamellar

thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 236, n. 1-4, p. 540–545, 2005.

STOCKERT, J. C.; BLÁZQUEZ-CASTRO, A.; CANETE, M.; HOROBIN, R. W.; VILLANUEVA, ÁNGELES. MTT assay for cell viability: Intracellular localization of the formazan product is in lipid droplets. Acta Histochemica, v. 114, n. 8, p. 785–796, 2012.

SU, B.; PENG, X.; JIANG, D.; WU, J.; QIAO, B.; LI, W.; QI, X. *In vitro* and *in vivo* evaluations of nano-hydroxyapatite/polyamide 66/glass fibre (n-HA/PA66/GF) as a novel bioactive bone screw. PloS one, 8(7), e68342, 2013.

SUI, G.; ZHONG, W. H.; REN, X.; WANG, X. Q.; YANG, X. P. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers. Materials Chemistry and Physics, v. 115, n. 1, p. 404–412, 2009.

ŠUPOVÁ, M. Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 20, n. 6, p. 1201–1213, 2009.

SUWANPRATEEB, J. Binary and ternary particulated composites: UHMWPE/CaCO₃/HDPE. Journal of Applied Polymer Science, v. 75, n. 12, p. 1503–1513, 2000.

T. M. Wright TM, S. B. Goodman SB Implant Wear in Total Joint Replacement: Clinical and Biological Issues, Material and Design Considerations, American Academy of Orthopaedic Surgeons, 2002

TANNER, K.E. Bioactive ceramic-reinforced composites for bone augmentation., Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society, v.5,n.7, p.541–57, 2010.

TAO, Q.; YUAN, J.; FROST, R. L.; et al. Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organo-silylated layered double hydroxides. Applied Clay Science, v. 45, n. 4, p. 262–269, 2009.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TIPPER, J.L GALVIN, A.L. WILLIAMS, S. MCEWEN, H.M.J. STONE, M.H. INGHAM, E. FISHER, J. Isolation and characterization of UHMWPE wear particles down to ten nanometers in size from *in vitro* hip and knee joint simulators. Journal of Biomedical Materials Research Part A, v. 78A, n. 3, p. 473–480, 2006.

TODEA, M.; TURCU, R. V. F.; FRENTIU, B.; SIMON, S. FTIR and NMR evidence of aluminosilicate microspheres bioactivity tested in

simulated body fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 432, p. 413–419, 2015.

TOURNASSAT, C.; GRANGEON, S.; LEROY, P.; GIFFAUT, E. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. a review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science*, v. 313, n. 5, p. 395–451, 2013.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, v. 6, n. 7, p. 1017–1022, 1994.

WANG, M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. *Biomaterials*, v. 24, n. 13, p. 2133–2151, 2003.

WANG, Q.; LIU, J.; GE, S. Study on Biotribological Behavior of the Combined Joint of CoCrMo and UHMWPE/BHA Composite in a Hip Joint Simulator. *Journal of Bionic Engineering*, v. 6, n. 4, p. 378–386, 2009.

WANG, Q.L.; ZHANG, D.K.; GE, S.R. Biotribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene composites containing coralline hydroxyapatite in a hip joint simulator. *Acta Materiae Compositae Sinica*, v.25, p.84-90, 2008.

WANG, T.; YANG, X.; QI, X.; JIANG, C. Osteoinduction and proliferation of bone-marrow stromal cells in three-dimensional poly (ϵ -caprolactone)/ hydroxyapatite/collagen scaffolds. *Journal of translational medicine*, v. 13, n. 600, p. 152, 2015.

WANG, Y.; YIN, Z.; LI, H.; GAO, G.; ZHANG, X. Friction and wear characteristics of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) composites containing glass fibers and carbon fibers under dry and water-lubricated conditions. *Wear*, v. 380–381, p. 42–51, 2017.

WU, C. C.; YANG, K. C.; YANG, S. H.; et al. *In vitro* Studies of Composite Bone Filler Based on Poly(Propylene Fumarate) and Biphasic ??-Tricalcium Phosphate/Hydroxyapatite Ceramic Powder. *Artificial Organs*, v. 36, n. 4, p. 418–428, 2012.

WU, C. J.; GAHARWAR, A. K.; SCHEXNAILDER, P. J.; SCHMIDT, G. Development of biomedical polymer-silicate nanocomposites: A materials science perspective. *Materials*, 2010.

XIONG, D.; DENG, Y.; WANG, N.; YANG, Y. Influence of surface PMPC brushes on tribological and biocompatibility properties of UHMWPE. *Applied Surface Science*, v. 298, p. 56–61, 2014.

XIONG, L.; XIONG, D.; YANG, Y.; JIN, J. Friction, wear, and tensile properties of vacuum hot pressing crosslinked UHMWPE/nano-

HAP composites. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, v. 98 B, n. 1, p. 127–138, 2011.

XIONG, Y.; REN, C.; ZHANG, B.; et al. Analyzing the behavior of a porous nano-hydroxyapatite/polyamide 66 (n-HA/PA66) composite for healing of bone defects. *International Journal of Nanomedicine*, v. 9, n. 1, p. 485–494, 2014.

XU, L.; ZHENG, Y.; YAN, Z.; ZHANG, W.; SHI, J.; ZHOU, F et al., Preparation, tribological properties and biocompatibility of fluorinated graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composite materials, *Applied Surface Science*. V.370, p.201–208, 2016.

YAMAGUCHI, I.; TOKUCHI, K.; FUKUZAKI, H.; et al. Preparation and microstructure analysis of chitosan/hydroxyapatite nanocomposites. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 55, n. 1, p. 20–27, 2001.

YEH, J.-T.; WANG, C.-K.; YEH, A.; et al. Preparation and characterization of novel ultra-high molecular weight polyethylene composite fibers filled with nanosilica particles. *Polymer International*, , n. February, p. n/a, 2012.

YEH, J.-T.; WANG, C.-K.; YEH, A.; et al. Preparation and characterization of novel ultra-high molecular weight polyethylene composite fibers filled with nanosilica particles. *Polymer International*, , n. February, p. n/a, 2012.

YU, S.; HARIRAM, K. P.; KUMAR, R.; CHEANG, P.; AIK, K. K. *In vitro* apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites. *Biomaterials*, v. 26, n. 15, p. 2343–2352, 2005.

ZAFARANI, H. R.; ABDI, M.; BAHROLOLOOM, M. E. Wear behavior of PTFE-Hydroxyapatite composite fabricated by hot-press sintering process. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v. 27, n. 2, p. 347–351, 2014.

ZAINUDDIN; HILL, D. J. T.; WHITTAKER, A. K.; CHIRILA, T. V. In-vitro study of the spontaneous calcification of PHEMA-based hydrogels in simulated body fluid. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 17, n. 12, p. 1245–1254, 2006.

ZARE, Y. Composites : Part B New models for yield strength of polymer / clay nanocomposites. *Composites: Part B*, v. 73, p. 111–117, 2015.

ZHANG, Y.; HAO, L.; SAVALANI, M. M.; HARRIS, R. A.; DI SILVIO, L.; TANNER, K. E. *In vitro* biocompatibility of hydroxyapatite-reinforced polymeric composites manufactured by selective laser

sintering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v.91, n.4, p.1018-1027, 2009.

ZHANG, Y.; HAO, L.; SAVALANI, M. M.; et al. *In vitro* biocompatibility of hydroxyapatite-reinforced polymeric composites manufactured by selective laser sintering. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 91, n. 4, p. 1018–1027, 2009.