



Análise química, térmica e morfológica de compostos obtidos com PEEK/CaCO₃

M. D. de Sá*, F. S. F. dos Santos, V. P. Ferreira, M. V. L. Fook

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande.

*Aptígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 28/07/2016; revisado em 05/12/2016; aceito em 20/12/2016)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A adição de diferentes concentrações (75 e 80% massa) de CaCO₃ a uma matriz polimérica de PEEK foi analisada em termos das propriedades química, térmica e morfológica. Os compostos com 25%PEEK/75%CaCO₃ e 20%PEEK/80%CaCO₃ foram dispersos até a obtenção de uma mistura homogênea e levados a uma prensagem uniaxial sob uma carga de 1000kg/cm². Em seguida passaram por um tratamento térmico a 390°C por 45 minutos e arrefecimento a temperatura ambiente. Posteriormente os compostos foram caracterizados por FTIR, DSC e MEV. Na análise de FTIR os compostos não apresentaram diferenças significativas. O ensaio de DSC mostrou que a concentração do CaCO₃ aumentou a T_m e T_g, garantindo maior estabilidade térmica, e segundo a análise do MEV, os compostos apresentaram morfologia de mistura homogênea. Logo a metodologia e a técnica de processamento nesta pesquisa foram eficazes para obtenção dos compostos com alta estabilidade térmica.

Palavras-chave: PEEK; CaCO₃; moldagem por compressão; estabilidade térmica.

Abstract:

The addition of different concentrations (75 and 80% mass) of CaCO₃ to a PEEK polymeric matrix was analyzed according to its chemical, thermal and morphological properties. The compounds with 25%PEEK/75%CaCO₃ and 20%PEEK/80%CaCO₃ were dispersed until the yielding of a homogenous mixture and submitted to a uniaxial pressing under a 1000kg/cm². Afterwards, the compounds were submitted to a thermal treatment under 390°C for 45 minutes and cooling down at room temperature. Later, the compounds were characterized by FTIR, DSC and SEM. In the FTIR analysis, the compounds did not present considerable differences. The DSC experiment showed that the CaCO₃ increased the T_m and T_g, guaranteeing more thermal stability, and according to the MEV analysis, the compounds showed a homogenous mixture morphology. Therefore, the methodology and processing technique used in this research were effective to yielding the compounds with high thermal stability.

Keywords: PEEK; CaCO₃; compression moulding; thermal stability.

1. Introdução

O desenvolvimento da ciência e tecnologia dos materiais tem contribuído no desenvolvimento de novos materiais para atender as novas demandas da sociedade [1]. Atualmente, o poli (éter- éter- cetona) (PEEK) vem sendo considerado um dos polímeros de engenharia mais importantes e com um grande campo de aplicações como na área automotiva, aeroespacial e biomédica, isto é possível pelas suas propriedades, tais como: elevada resistência química, mecânica e estabilidade térmica, além de ser biocompatível.

Desde 1987, o PEEK tem sido cada vez mais utilizado como biomaterial [2]. Se tornou atrativo para a área ortopédica pelas suas diversas características, entre estas destacam-se módulo de elasticidade semelhante ao osso, efeito radiolúcido, estabilidade química, não toxicidade, além de possuir estabilidade térmica [3].

O PEEK apresenta característica de ser bioinerte, sendo que pesquisas atuais visam transformar essa característica tornando-o bioativo para que ocorra maior interação entre o tecido ósseo e o implante [4]. Uma das estratégias mais estudadas abrange o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos de PEEK, visto que apresenta facilidade de formar compósitos, tais como, PEEK e nanohidroxiapatita (PEEK/nHA), pela técnica de extrusão para um estudo preliminar da influência da adição de nHA nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do PEEK [5], e PEEK com fluorhidroxiapatita (PEEK/FHA) para melhorar a bioatividade utilizando a técnica de moldagem por compressão [6]. Uma outra forma de se obter PEEK como material bioativo é conseguida adicionando-se partículas de biocerâmica como o CaCO₃ a matriz polimérica [7]. Na literatura são encontrados outros trabalhos como modificação da superfície do PEEK afim de desenvolver o seu

*Email: mayellidantas@gmail.com (M. D. de Sá)

desempenho biológico [8], e modificação química [6]. Todas essas modificações devem ser eficazes sem afetar as principais propriedades do polímero.

Particularmente o CaCO_3 é uma matéria-prima cerâmica que pode ser utilizada como biocerâmica que apresenta características osteoindutoras, além de rápida biodegradação, quando em contato com fluídos corpóreos. Uma das vantagens de se utilizar o carbonato de cálcio, é o seu baixo custo, fácil aplicação e disponibilidade da matéria prima, além de ser um dos mais utilizados como carga mineral [9]. Apresenta características importantes como biocompatibilidade, bioatividade, ausência de toxicidade local ou sistêmica, absentismo de corpo estranho ou inflamações, habilidades para se ligar ao tecido hospedeiro e taxas de degradação variáveis [10].

Segundo Goyal (2008) [11] a adição de partículas e a concentração utilizada de biocerâmica, como HA, melhora a condutividade térmica em várias matrizes poliméricas como polimetacrilato, polietileno ou policloreto de vinila. Poucos estudos são encontrados sobre a influência térmica do CaCO_3 ao PEEK.

Diante disto, este trabalho teve como objetivo obter e caracterizar compostos de PEEK/ CaCO_3 em diferentes concentrações como forma de avaliar a influência térmica da adição do CaCO_3 ao PEEK pelas técnicas de FTIR, DSC e MEV

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Foi utilizado PEEK, em forma de pó, adquirido da Victrex – Vicote 702, com tamanho de partículas que variando entre 10-50 μm e CaCO_3 em pó adquirido da Vetec. Os pós do CaCO_3 foram peneirados em peneira ABNT n^o 325 μm (abertura 0,044mm). A Acetona P.A. adquirida da NEON foi utilizada como solvente para misturar os pós.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação dos compostos

Para obtenção dos compostos foi utilizado uma concentração de 25%PEEK/75% CaCO_3 (em massa) que foram identificadas como composto A e 20%PEEK/80% CaCO_3 (em massa), como composto B. A razão da escolha dessas composições para o carbonato de cálcio deve-se ao tecido ósseo que é descrita como 30% de colágeno e 70% de fase mineral [10].

Os pós foram dispersos em acetona até se obter uma mistura homogênea em pó [12]. Após este procedimento, a mistura foi seca em estufa a 150°C por 4h. Em seguida 0,5 g da amostra foi colocada em um molde metálico cilíndrico com 12mm de diâmetro e levado à prensa hidráulica uniaxial sem aquecimento sob uma carga de 1000Kg/cm². Posteriormente os compostos passaram por um tratamento térmico a 390°C durante 45 minutos. O arrefecimento dos compostos ocorreu a

temperatura e foram desmoldadas. O processo ocorreu nas mesmas condições para todos os compostos.

2.3. Caracterizações

2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi utilizada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos pós do PEEK, CaCO_3 e dos compostos de PEEK/ CaCO_3 após o tratamento térmico, e avaliar possíveis alterações. Os espectros foram obtidos no modo absorvância na faixa de 400 a 4000cm⁻¹, com resolução de 4cm⁻¹. As análises utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram realizadas em temperatura ambiente no equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer.

2.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial avaliou a influência térmica do carbonato de cálcio no polímero utilizado como matriz. Para a análise foi utilizado o equipamento DSCQ20, da TA Instruments, com alimentação controlada de nitrogênio líquido. As massas das amostras foram de aproximadamente 5mg e colocadas em suporte de alumínio hermeticamente fechadas. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 30 até 400°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera dinâmica de nitrogênio (20mL/min).

2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a microestrutura dos compostos de PEEK/ CaCO_3 . Os compostos foram examinados em um equipamento MEV modelo TM-1000, da Hitachi, 15KV, baixo vácuo e sem recobrimento metálico. As amostras foram obtidas com aumento de 1000x e 2000x para uma visão geral da distribuição do CaCO_3 na matriz polimérica

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 1, estão apresentados os espectros na região do infravermelho para as amostras de PEEK, do carbonato de cálcio e dos compostos A e B. Pelos espectros de FTIR foi possível observar grupos característicos do PEEK na Figura 1, com a presença de grupos aromáticos C-H nas vibrações 766, 834 e 925cm⁻¹ referente à deformação angular. As bandas encontradas em 1011, 1155, 1183 e a 1215cm⁻¹ são relacionadas ao estiramento assimétrico do grupo éter C-O, corroborando com os resultados de Kurtz (2012) [13]. Outras bandas em 1183, 1275, 1306 e 1488cm⁻¹ correspondem a absorção nestas regiões das vibrações de deformação axial,

referentes ao C=C associado ao grupo C-O éter aromático. As bandas em 1594 e 1645cm⁻¹ são referentes as vibrações de estiramento da carbonila C=O.

As bandas de absorção presentes em 1306cm⁻¹ e 1275cm⁻¹, de acordo com Bessler e Rodrigues (2008) [14], são associadas com o grupo carbonila da ligação cetona e a ressonância do grupo di-fenil éter, respectivamente, apresentando bandas características do PEEK.

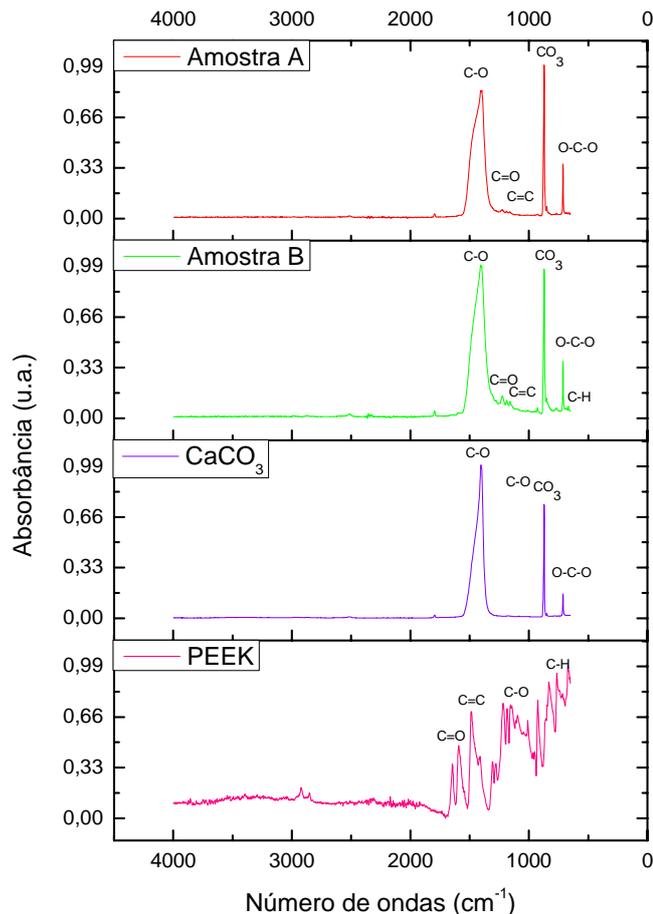


Figura 1. FTIR do PEEK, CaCO₃, composto (A) e composto (B)

Os picos observados no espectro do carbonato de cálcio em 711 e 712cm⁻¹ são correspondentes a uma deformação angular no plano O-C-O. Por outro lado em 870 e 871cm⁻¹ foram observadas deformações angulares fora do plano CO₃. As ligações C-O a 1408 e 1406cm⁻¹ apresentaram um estiramento antissimétrico [15].

Os resultados de FTIR dos compostos dos compostos A e B apresentaram bandas semelhantes como O-C-O (711cm⁻¹), CO₃ (868cm⁻¹), C-O (1218cm⁻¹) típicas do carbonato de cálcio, as bandas C=C (1488cm⁻¹) e 1306cm⁻¹ associado ao grupo C-O são bandas características do PEEK, não ocorrendo o surgimento de bandas diferentes das observadas nos materiais analisados individualmente, sendo observado

somente o deslocamento de bandas já existentes nos espectros do PEEK e aqueles comuns no carbonato de cálcio.

Analisando a Figura 1, foi possível perceber que com o aumento da concentração de carbonato, há uma diminuição na intensidade dos picos característicos do PEEK, além de um aumento visível nas bandas 871cm⁻¹ atribuída ao grupo CO₃. Foi possível observar uma não interação química entre o PEEK e o carbonato de cálcio, apenas interação física, visto que, não surgiram novas vibrações.

3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os gráficos de DSC das amostras de PEEK e dos compostos A e B estão representados na Figura 2.

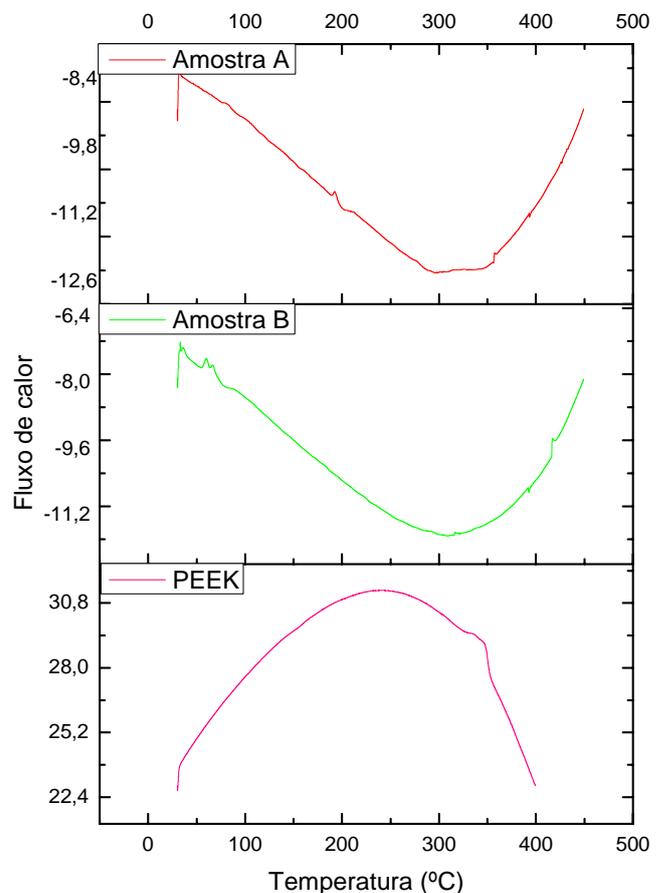


Figura 2. DSC do PEEK, composto (A) e composto (B)

As propriedades do PEEK e seus compostos podem ser influenciadas pelas condições do tratamento térmico. A análise por DSC do PEEK e dos compostos A e B foi realizada a fim de avaliar as possíveis alterações na matriz polimérica. Os resultados de DSC da Figura 2, mostraram que as propriedades térmicas dos compostos A e B, tais como, temperaturas de transição vítrea e temperatura de fusão, foram influenciadas pela presença do carbonato de cálcio este

comportamento também foi observado por Zhou et al (2004) [16].

Analisando a curva do DSC referente ao PEEK observou-se que o material cumpre com os requisitos da norma ASTM F2026-12 [17] que determinam a T_g entre 125-165°C e T_m entre 320-360°C. O pico da T_g identificado foi de 145°C e a T_m foi de 347°C. Segundo Krishna et al. (2006) [18], a degradação da cadeia principal do PEEK ocorre por volta de 490°C. Com a adição das partículas do carbonato de cálcio, a temperatura de transição vítrea T_g aumentou de 145°C para 192°C para o composto A, como pode ser visto na Figura 2. A temperatura de fusão T_m também foi influenciada, passando de 347°C para 390°C. A T_c também aumentou de 241°C para 357°C, a adição do CaCO_3 contribuiu na nucleação do polímero uma vez que a T_c aumentou consideravelmente, não sendo necessário um grande resfriamento para que ocorresse a cristalização. A adição das partículas de CaCO_3 a matriz polimérica poderá ter dificultado a mobilidade das cadeias poliméricas aumentando essas temperaturas. Este fato pode ser explicado devido o carbonato de cálcio ser mais estável termicamente do que o PEEK, proporcionando maior estabilidade térmica aos compostos.

Com o aumento da concentração do CaCO_3 no composto B a T_g aumentou de 145°C para 216°C. A T_m também aumentou de 347°C para 416°C. Isso ocorre pelo aumento da concentração do carbonato de cálcio, dificultando a mobilidade das cadeias poliméricas. Para o composto B também ocorreu um aumento da T_c que aumentou de 241°C

para 392°C, essa diferença de T_c do composto A, pode ser explicada pela maior concentração de CaCO_3 no composto B. Logo, a adição do carbonato de cálcio e a concentração do mesmo, influenciam no deslocamento dos picos da T_g e T_m da matriz polimérica, dando maior estabilidade térmica.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias superficiais dos compostos (A) 25%PEEK/75% CaCO_3 e (B) 20%PEEK/80% CaCO_3 após tratamento térmico podem ser observadas na Figura 3.

As partículas de CaCO_3 apresentaram-se bem distribuídas e razoavelmente dispersas na matriz de PEEK, já que pequenos aglomerados foram observados em maior quantidade no composto 20%PEEK/80% CaCO_3 , uma vez que, os aglomerados tendem a aumentar quando se aumenta a concentração do CaCO_3 . Ainda observou a presença de pequenos vazios que possivelmente foram gerados durante o processo de prensagem.

A análise de EDS realizada pode ser vista na Tabela 1. Para confirmar a homogeneidade presente nos compostos, foi realizada uma análise de EDS. Os resultados mostram que cálcio, carbono e oxigênio constituem a maior parte dos elementos químicos presentes nos compostos A e B. As presenças desses elementos confirmam a homogeneidade das misturas nos compostos. Traços de alumínio e antimônio em podem ser encontrados como impurezas presentes.

Tabela 1. Análise de EDS da área dos compostos A e B

	Alumínio (%)	Carbono (%)	Cálcio (%)	Oxigênio (%)	Antimônio (%)
Composto A	7	20,9	36	33,5	2,6
Composto B	5,4	17	38,5	34,2	4,9

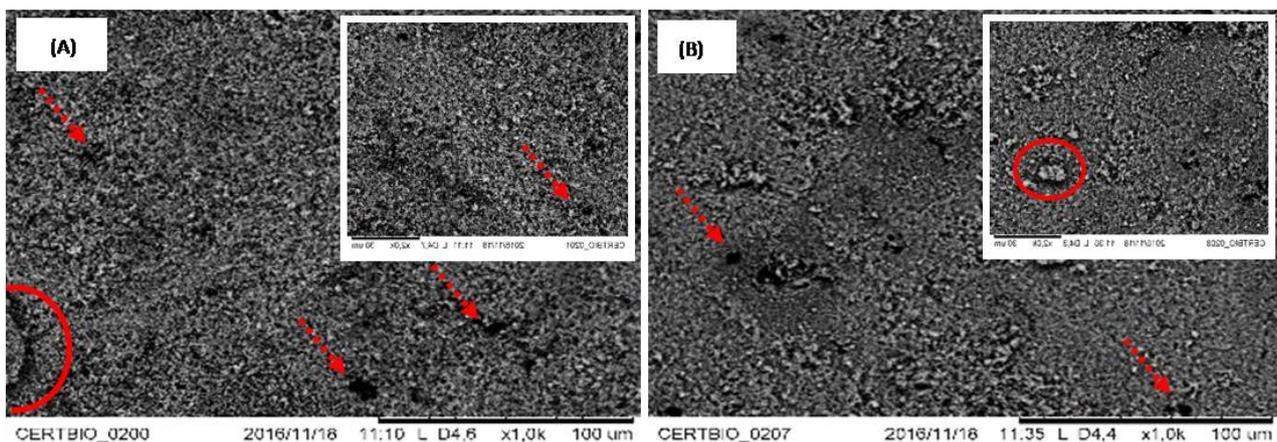


Figura 3. Distribuição das partículas de CaCO_3 na matriz de PEEK após o tratamento térmico: Composto (A) com aumento de 1000x e 2000x e composto (B) com aumento de 1000x e 2000x. As setas tracejadas indicam os vazios e os círculos indicam os aglomerados

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que: a metodologia para obtenção dos compostos

com as concentrações de 25%PEEK/75% CaCO_3 e 20%PEEK/80% CaCO_3 , foi eficaz, uma vez que se obteve os compostos de forma homogênea; todos compostos analisados por FTIR confirmaram a presença do CaCO_3 , uma vez que

são identificados picos referentes a fase cerâmica, e não ocorreu interação do PEEK com o carbonato de cálcio; pela análise de DSC foi possível observar que a adição das partículas de carbonato de cálcio ao PEEK interferiu nas propriedades térmicas dos compostos, aumentando a T_g e T_m, aumentando a estabilidade térmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (PPG-CEMat-UFCG), ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO – UFCG|UAEMA, Organização Pan-Americana da Saúde e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

- [1] Mostafa, N. H., Ismarrubie, M. S., Sultan, M. T. H. Fibre prestressed composites: Theoretical and numerical modelling of unidirectional and plain-weave fibre reinforcement forms, *Composite Structures*, 159, 410-423, 2016.
- [2] Monich, P. R., Henriques, B., De Oliveira, N. P. A., Souza, M. C. J., Fredel, C. M. Mechanical and biological behavior of biomedical PEEK matrix composites: A focused review. *Materials Letters*, 185, 593-597, 2016.
- [3] Fan, J. P., Tsui, C. P., Tang, C. Y. Modeling of the mechanical behavior of HA/PEEK biocomposite under quasi-static. *Materials Science and Engineering*, 382, 341-350, 2004.
- [4] Najeeb, S., Zafar, M. S., Khurdhid, Z., Siddiqui, F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *Journal of Research Prosthodontic*, 60, 12-19, 2016.
- [5] De Queiroz, R. A. S. Compósito de policaprolactona e carbonato de cálcio (PCLC): um novo biomaterial para enxerto [Dissertação de Mestrado]. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- [6] Wang, L., Ele, S., Liang, S., Mu, Z., Wei, J., Deng, F., Deng, Y., Wei, S. Polyetheretherketone/nano-fluorohydroxyapatite composite with antimicrobial activity and osseointegration properties. *Biomaterials*, 35, 6758-6775, 2014.
- [7] Rego, B. T. Avaliação do comportamento mecânico de nanocompósito de PEEK/nHA sob curta e longa duração para aplicação como biomaterial [Dissertação de Mestrado]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [8] Rivière, L., Caussè, N., Lonjon, A., Dantras, E., Lacabanne, C. Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by modulated-temperature differential scanning calorimetry, *Polymer Degradation and Stability*, 127, 98-104, 2016.
- [9] Kurtz, S. M., Devine, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*, 28 (32), 4845-69, 2007.
- [10] Leeuwenburgh, S. C. G., Ana, I. D., Jansen, J. A. Sodium citrate as an effective dispersant for the synthesis of inorganic-organic composites with a nanodispersed mineral phase. *Acta Biomaterialia*, 6, 836-844, 2010.
- [11] Zuiderduin W.C.J., Westzaan, C., Huétink, J., Gaymans, R.J. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, 44, 261-275, 2003.
- [12] Goyal, R. K., Tiwari, A. N., Negi, Y. S. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites: correlation with Halpin-Tsai model Halpin-Tsai. *Materials Science and Engineering*, 491, 230-236, 2008.
- [13] Kurtz, S. M. PEEK Biomaterials Handbook. Plastic Desing Library, 2012.
- [14] Bessler, K. E., Rodrigues, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – Uma síntese fácil de aragonita. *Química Nova*, 31 (1), 178-180, 2008.
- [15] Freire, M. N., Holanda, J. N. F. Reciclagem de resíduo casca de ovo em massa cerâmica para revestimento poroso, In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2007. Salvador, BA. Anais. Salvador, BA. 2007.
- [16] Zhou, B., Ji, X., Sheng, Y., Wang, L., Jiamg, Z. Mechanical and thermal properties of poly-ether ether ketone reinforced with CaCO₃, 40, 2357-2363, 2004.
- [17] ASTM F2026 – 12. Standard Specification for Polyetheretherketone
- [18] Krishna, P., Park, J. S., Yang, T. H., Lee, Y. -W, Kim, C. S. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 163, 2-8, 2006.