

Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poli (éter-éter-cetona)(PEEK)/Hidroxiapatita(HA)

V.P. Ferreira^{1*}, F.S.F. Santos¹, M.D. de Sá¹, M. V. L. Fook¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

(Recebido em 30/01/2017; revisado em 27/02/2017; aceito em 31/03/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi desenvolver de compósitos PEEK/HA, conjugando a atividade biológica da fase cerâmica com as propriedades da fase polimérica, os materiais utilizados nesta pesquisa foram o Poli (éter-éter-cetona) (PEEK) e a Hidroxiapatita (HA), e neste sentido foram desenvolvidas amostras dos compósitos com diferentes proporções (50, 60, 70 e 80% m/v de HA), esse material foi submetido a uma carga de duas toneladas seguida de tratamento térmico a 390°, por um período de 30 minutos. Em seguida foram caracterizados por FTIR, DRX e MO. Nas caracterizações físico-químicas de FTIR e DRX não foi possível identificar alterações significativas. Nos espectros de FTIR dos compósitos, não apresentam formação de novas ligações químicas identificáveis. Nos difratogramas de DRX dos compósitos foi observado um perfil semelhante ao da fase cerâmica, com picos que aumentam de intensidade e estreitam proporcional ao aumento da concentração de hidroxiapatita nos compósitos. Na microscopia óptica é possível observar superfícies com morfologia heterogênea, com sinais de rugosidade e na secção transversal observa-se aspecto heterogêneo, rica em regiões com grandes aglomerados e partículas mais claras. Considerando os aspectos de processamento, a técnica demonstrou-se efetiva para a obtenção dos compósitos PEEK/HA.

Palavras-chave: Poli (éter-éter-cetona); Hidroxiapatita; Compósitos.

Abstract:

The objective of this work was to develop PEEK / HA composites, combining the biological activity of the ceramic phase with the properties of the polymer phase, the materials used in this research were Poly (ether-ether-ketone) (PEEK) and Hydroxyapatite (HA) (50, 60, 70 and 80% m / v HA), this material was subjected to a load of two tons followed by a thermal treatment at 390 ° for a period of 30 minutes. Then they were characterized by FTIR, DRX and MO. In the physical-chemical characterization of FTIR and XRD, it was not possible to identify significant alterations. In the FTIR spectra of the composites, there is no formation of new identifiable chemical bonds. In the composites XRD diffractograms a profile similar to the ceramic phase was observed, with peaks increasing in intensity and narrowing proportional to the increase of the hydroxyapatite concentration in the composites. In optical microscopy it is possible to observe surfaces with heterogeneous morphology, with signs of roughness and in the cross section we observe a heterogeneous aspect, rich in regions with large agglomerates and lighter particles. Considering the processing aspects, the technique proved to be effective for the development of PEEK /HA composites.

Keywords: Poly (ether ether ketone); Hydroxyapatite; Composites.

1. Introdução

O tratamento de fraturas, traumas e patologias que levam à perda óssea é um desafio importante nas cirurgias ortopédicas, crânio-maxilofacial e odontológicas [1], como também têm impulsionado várias pesquisas na busca de materiais que possibilitem a formação de novos tecidos para serem incorporados no sistema biológico, com o propósito de reparar, repor e induzir o crescimento de tecidos naturais [2].

Um material para atuar como substituinte ósseo deve conjugar fatores como: biocompatibilidade, previsibilidade, aplicação clínica, ausência de riscos transoperatórios e

sequelas pós-operatórias mínimas. Apesar de ainda não existir um material que preencha todos esses requisitos, uma ampla variedade de materiais tem sido desenvolvidos a partir dos avanços científicos e tecnológicos [3].

O desenvolvimento de materiais compósitos vem sendo bastante pesquisado no intuito de associar estrutura e processamento para mimetizar os materiais biológicos. E dentre esses vários materiais, nesta pesquisa foram utilizados uma cerâmica (hidroxiapatita (HA)) e um polímero (poli-éter-éter-cetona)(PEEK)[4].

Dentre os materiais usados para obtenção de compósitos, a Hidroxiapatita que é uma cerâmica biocompatível que apresenta semelhanças com a componente mineral dos ossos e

*Email: valeriap.ferreira@hotmail.com (V.P. Ferreira)

dentos naturais, tendo a capacidade de interagir quimicamente com o osso, tanto *in vivo* como *in vitro* [5], e o poli-éter-éter-cetona (PEEK) polímero termoplástico semicristalino pertencente à classe dos polímeros de engenharia de alto desempenho [6], apresenta boas propriedades mecânicas, estabilidade a temperaturas elevadas (superior a 300°C), resistência a danos por radiação e compatibilidade química com agentes de reforço tais como o vidro, fibras de carbono [7] e hidroxiapatita [8]. Esses materiais apresentam propriedades que quando associadas proporcionam uma nova opção para tratamento cirúrgico de falhas nos tecido ósseo [9].

Em pesquisas desenvolvidas associando esses materiais, [10] estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PEEK/HA processados por injeção, [11] produziram um material composto de PEEK, com deposição de HA na superfície. Em outro trabalho, [12] realizaram o processamento de compósitos a partir de PEEK/fibra de carbono por compressão a quente e [13] avaliou o comportamento mecânico de nanocompósito de PEEK/nHA de curta e longa duração onde .

O desenvolvimento de materiais bioativos na ortopedia constitui-se num desafio permanente. Por esta razão este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de compósitos PEEK/HA pelo método de moldagem por compressão conjugando a atividade biológica da fase cerâmica com as propriedades mecânicas da fase polimérica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO, localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Foi utilizado o polímero Poli (éter-éter-cetona) (PEEK), sob a forma de pó fornecido pela empresa Victrex® (São Paulo-SP) (tipo de PEEK utilizado: Vicote 702) e a cerâmica Hidroxiapatita (HA) em pó fornecido pela Sigma_Aldrich (São Paulo-SP).

2.2 Métodos

2.2.1 Metodologia

A técnica utilizada para preparação das amostras foi moldagem por compressão seguida de tratamento térmico. Todas as fases desse projeto, abaixo relacionadas, para o desenvolvimento dos corpos de prova, as análises e caracterizações foram realizadas no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais – CERTBIO da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande/PB – UAEMA (Unidade Acadêmica de Engenharia e Materiais).

2.2.2 Preparação das Amostras

O PEEK utilizado na forma de pó foi misturado com a hidroxiapatita na forma de pó. Foi pesado 1g da mistura com as seguintes proporções 20%PEEK/80%Ha, 30%PEEK/30%, 40% 40% e 50%PEEK/50%HA essas

proporções foram estabelecidas com base na composição óssea que tem aproximadamente 70% de fase inorgânica.

Antes de iniciar o processo de moldagem por compressão, foi realizada a higienização interna do molde para evitar a contaminação na amostra moldada. A matéria prima foi seca em estufa a vácuo 150°C por 3h.

O molde cilíndrico foi preenchido com as misturas, e levado à prensa hidráulica uniaxial, para que recebesse uma carga necessária para garantir a compactação de todas as partículas, formando assim uma amostra densa.

Após a realização deste procedimento, o molde, juntamente com a peça compactada foi submetido a tratamento térmico a aproximadamente 390 °C durante um período 30 minutos e resfriado a temperatura ambiente para posterior remoção das amostras do interior do molde.

2.2.2 Caracterizações

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

Para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras utilizadas nesta pesquisa e também observar se houve alguma alteração no perfil dos espectros das amostras estudadas.

Foi realizada a análise de espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no equipamento da Perkin Elmer Spectrum 400, onde se utilizou uma faixa de varredura na região do infravermelho médio de 4000 a 50 cm⁻¹.

2.2.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Estudos de Difração de Raios X forma realizados para a Hidroxiapatita, PEEK puro e para os compositos PEEK/HA nas diferentes concentrações de Hidroxiapatita (50, 60,70, 80% m.v).

A identificação da fase e cristalinidade dos materiais obtidos em pó foi verificada por um difratômetro XRD-7000 Shimadzu (CERTBIO/UFCG), utilizando radiação K α do cobre (1,5418 Å), com varredura angular de 2°<2 θ <60°, tensão 40 kV e corrente 30mA. Foram realizadas caracterizações das amostras dos pós de cada material e dos compósitos.

2.2.2.3 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi utilizada com o objetivo de analisar a morfologia da superfície e da secção transversal das amostras do PEEK puro nomeado como (B), dos compósitos PEEK/HA em diferentes proporções obtidas pelo mesmo processamento e nomeadas A1, A2, A3 e A4. Para a avaliação da morfologia da superfície e da secção transversal das amostras foi utilizado um Microscópio Advanced 3D Digital, Hirox – KH7700, que permite reflexão e transmissão com profundidade de campo estendida com medições 2D e 3D, estando acoplado a uma estação de análise de imagens. Para a

aplicação desta técnica foram utilizados aumentos que variaram de 60x até 350x.

3. Resultados e Discussões

3.1 Espectroscopias na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Através da análise por Espectroscopia do Infravermelho, foram observadas as bandas de absorção presentes no material utilizado e nos compósitos produzidos.

Analisando o espectro de FTIR da Hidroxiapatita, Figura 1A, pode-se observar as bandas características dos grupos funcionais da Hidroxiapatita em torno de 1026 cm^{-1} e em 1094 cm^{-1} correspondem a deformação de estiramento assimétrico do grupo PO_4^{3-} , e o outro em 960 cm^{-1} que corresponde as vibrações de estiramento simétrico do PO_4^{3-} . Essas bandas de absorção características da hidroxiapatita estão de acordo com os resultados obtidos por [14].

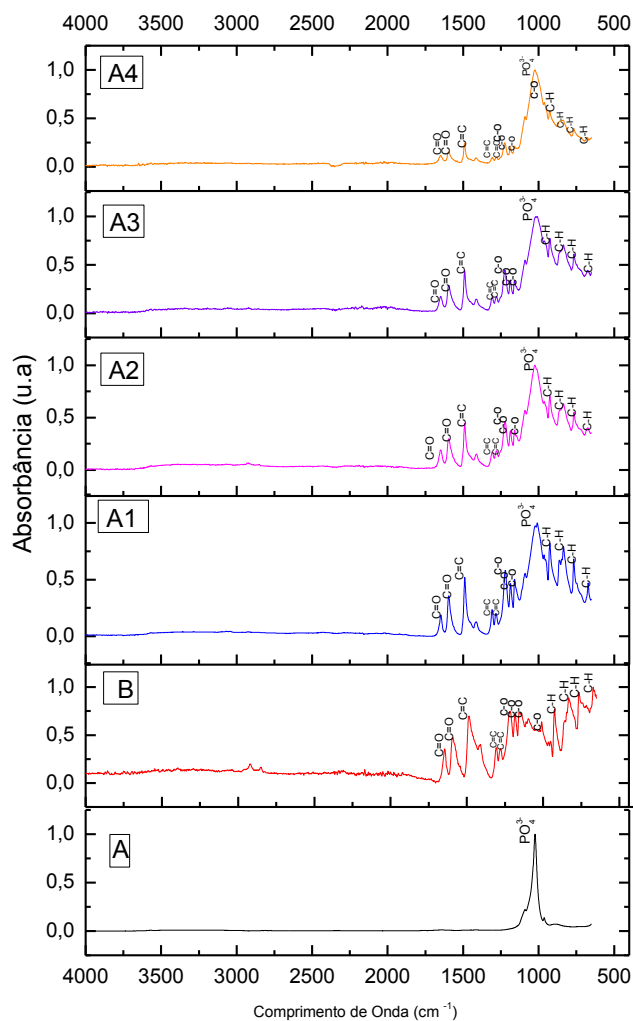


Figura 1 – Espectros de FTIR do Hidroxiapatita (A), PEEK (B), e dos compósitos PEEK/HA (A1, A2, A3 e A4).

O espectro de FTIR do PEEK puro Figura 1B, mostrou bandas de absorção de CH aromáticos em $671, 766, 830\text{ cm}^{-1}$,

em 929 cm^{-1} que ocorre deformação angular do grupo CH aromático. Nas bandas $1011, 1159, 1170$ e 1213 cm^{-1} ocorre um estiramento assimétrico do grupo C-O. Outras bandas de deformações axiais em $1278, 1305$ e 1488 cm^{-1} , são referentes ao grupo C=C, associados ao grupo C-O do éter aromático. Em 1594 e 1645 cm^{-1} correspondem ao estiramento principal e secundário respectivamente, da carbonila C=O, conforme observado por [15]. Na Tabela 1 são apresentadas as principais bandas dos grupos característicos do PEEK.

Tabela 1 - Bandas e modos de vibrações característicos dos grupamentos do PEEK.

Banda (cm^{-1})	Modos
1594	Estiramento principal C=O
1646	Estiramento secundário C=O
1488, 1307 e 1278	Estiramento C=C dos anéis aromáticos
1219, 1168, 1155 e 1011	Estiramento assimétrico C-O
836, 766 e 671	Deformação angular das ligações C-H do anel para fora do plano

Ainda na Figura 1, a partir dos espectros de FTIR dos compósitos de PEEK/HA nas respectivas proporções PEEK50%/HA50%(A1), PEEK40%/HA60%(A2), PEEK30%/HA70%(A3), PEEK20%/HA80%(A4), é possível observar a principal banda característica em torno de 1026 cm^{-1} correspondente a deformação de estiramento assimétrico do grupo PO_4^{3-} do PEEK. Também é possível identificar bandas de absorção de CH aromáticos em $671, 766, 830\text{ cm}^{-1}$ e em 929 cm^{-1} ocorre deformação angular do grupo CH aromático. Nas bandas $1011, 1159, 1170$ e 1213 cm^{-1} ocorre um estiramento assimétrico do grupo C-O. Em 1594 e 1645 cm^{-1} correspondem ao estiramento principal e secundário, respectivamente, da carbonila C=O. É possível observar também que com o aumento da quantidade de HA nos compósitos ocorreu um aumento na intensidade das bandas dos grupos fosfatos respectivamente, o que pode ter interferido na diminuição da intensidade vibracional das bandas características do PEEK. A partir das observações dos espectros concluímos que os compósitos de PEEK/HA não apresentam formação de novas ligações químicas identificáveis, portanto não apresentam interação entre os materiais.

3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

O difratograma da hidroxiapatita na Figura 2, apresenta picos de difração característicos com o padrão JCPDS 9-432 e JCPDS 72-1243 o qual foi muito importante para comparação dos difratogramas dos compósitos A1, A2, A3 e A4 respectivamente. Foram observados os dois grupos de picos de reflexão que podem ser utilizados para identificação da formação de hidroxiapatita: um pico a $2\theta = 26^\circ$ (002), $2\theta = 31,8^\circ$ (211), $2\theta = 33^\circ$ (112), $2\theta = 40^\circ$ (310), $2\theta = 46^\circ$ (222), $2\theta = 50^\circ$ (213)[11,16,17].

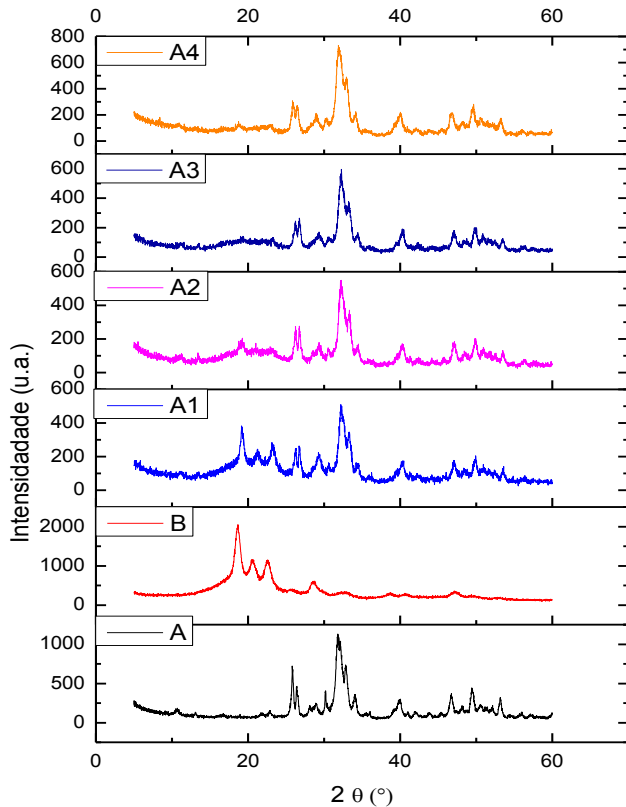


Figura 2 – Difratomogramas de raios X da Hidrixiapatita (A), do PEEK (B), e dos compósitos PEEK/HA (A1, A2, A3 e A4).

O difratograma do PEEK, na Figura 2, apresenta três picos de alta intensidade pertencente aos planos de difração (110), (113), (200) e (213), sendo em torno de 18,8°, 21°, 22,6° e outro por volta de 28,7°[13].

A análise de DRX para os compósitos PEEK/HA apresenta respectivamente um aumento gradativo na intensidade e estreitamento dos picos, o que justifica o

aumento da cristalinidade que pode ser atribuído a inserção da hidroxiapatita que é um mineral cristalino e apresentam os picos a $2\theta = 26^\circ$ (002), $2\theta = 31,8^\circ$ (211), $2\theta = 33^\circ$ (112), $2\theta = 40^\circ$ (310), $2\theta = 46^\circ$ (222), $2\theta = 50^\circ$ (213) em todos os difratogramas dos compósitos. Na Tabela 2 Podem-se observar os índices de cristalinidade da hidroxiapatita e dos compósitos e confirma a descrição acima.

Tabela 2 – Resultado do calculo do índice de cristalinidades das amostras A, A1, A2, A3 e A4.

Amostras	Área cristalina (I_{Cr}) (kcps*deg)	Área Amorfo (I_a) (kcps*deg)	Cristalinidade (%)
A1 (50% HA)	0,7673	0,9235	45,3820
A2 (60% HA)	0,5926	0,4203	58,5020
A3 (70% HA)	0,8536	0,3305	72,0893
A4 (80% HA)	0,9708	0,3392	74,1088
Hidroxiapatita - HA	1,5477	0,3807	80,2595

3.3 Microscopia Ótica

A Figura 3(a) apresenta a micrografia da superfície da amostra de PEEK puro (B), nesta imagem é possível observar uma superfície com cor uniforme, morfologia densa, rugosa, aspecto heterogêneo, com pequenas aglomerações de partículas em algumas regiões, e em pontos específicos a presença de ranhuras que pode ter sido oriunda possivelmente do método de (processamento moldagem por compressão) usado nesta pesquisa. Na Figura 3 (b) pode-se observar a micrografia da seção transversal da amostra (B), onde se visualiza uma morfologia com aspecto homogêneo, superfície lisa e pequenas áreas de cor mais clara que pode ser indicativo dos aglomerados das partículas, como visualizados na micrografia da superfície.

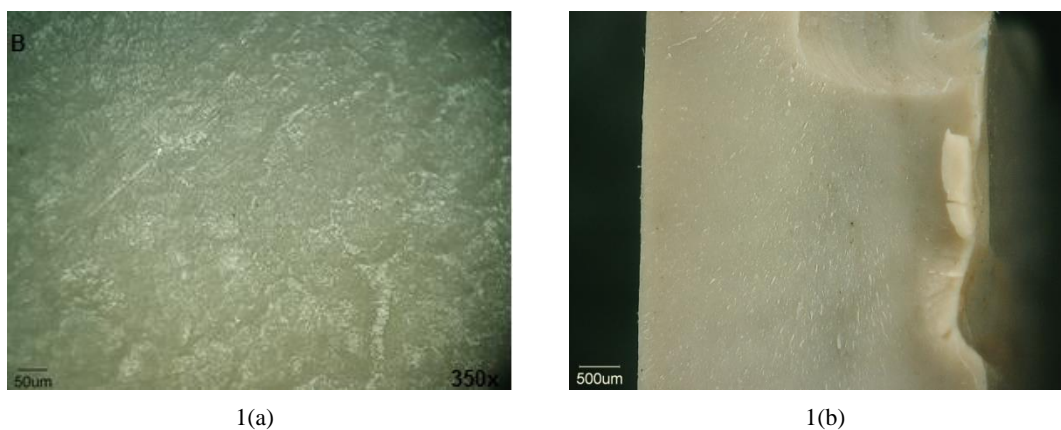


Figura 3 – (a)Imagem da superfície do PEEK puro (B) com aumento de 350x, (b) Imagem da seção transversal do PEEK puro (B) com aumento de 60x.

Nas Figuras 4 (a), (b), (c) e (d) pode-se observar as imagens de MO da superfície dos compósitos PEEK/HA, nas respectivas concentrações: A1, A2, A3, A4, onde é possível observar superfícies com morfologia heterogênea, com sinais de rugosidade que, quando comparado com a superfície do PEEK puro, apresenta um aumento significativo, podendo ser justificado pela presença da hidroxiapatita, tendo em vista que existe uma variação de cor, onde essas regiões mais claras evidencia a presença da hidroxiapatita já que essa distribuição aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de hidroxiapatita nos compósitos respectivamente A1, A2, A3

e A4, e também é possível visualizar nas imagens algumas ranhuras.

Nas Figuras 5(a), (b), (c) e (d) pode-se observar as micrografias da seção transversal das fraturas das amostras nas diferentes proporções, é possível observar uma morfologia densificada com aspecto heterogêneo, rica em regiões com grandes aglomerados e partículas mais claras e que nas Figuras 5(c) e (d) mais visível, bem como regiões com quantidade significativa de vazios, que pode ser resultado do método de processamento utilizado, na Figura 5(d) foram visualizadas algumas fraturas.

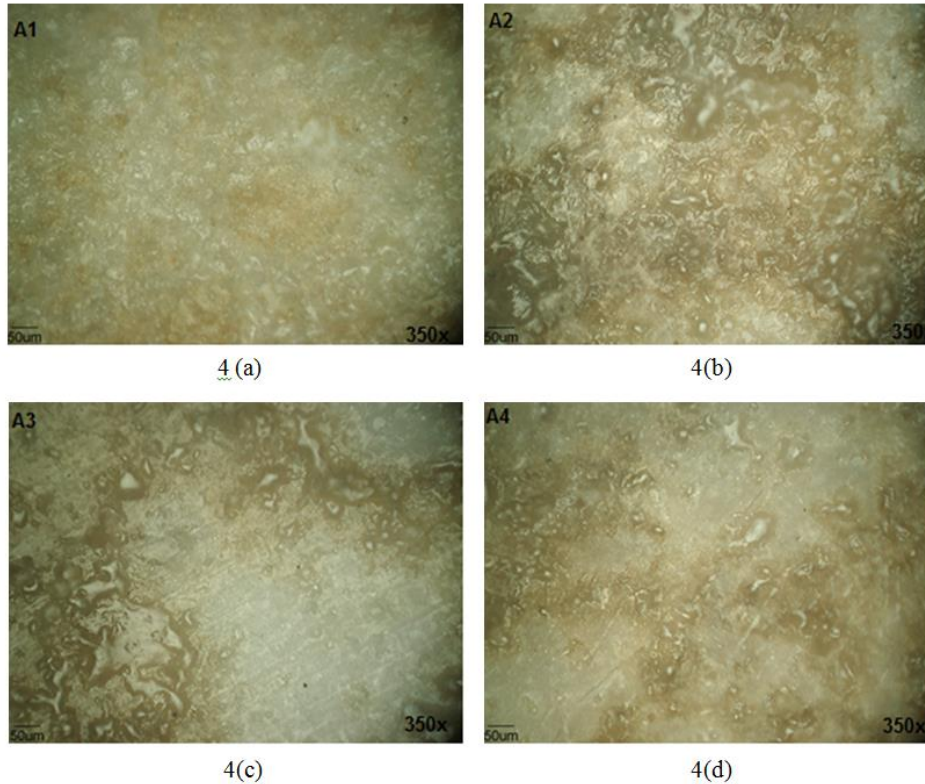


Figura 4 - Imagens referente às superfícies dos compósitos PEEK/HA A1, A2, A3 e A4, com um aumento de 350x, respectivamente, 13(a),13(b), 13(c) e 13(d).

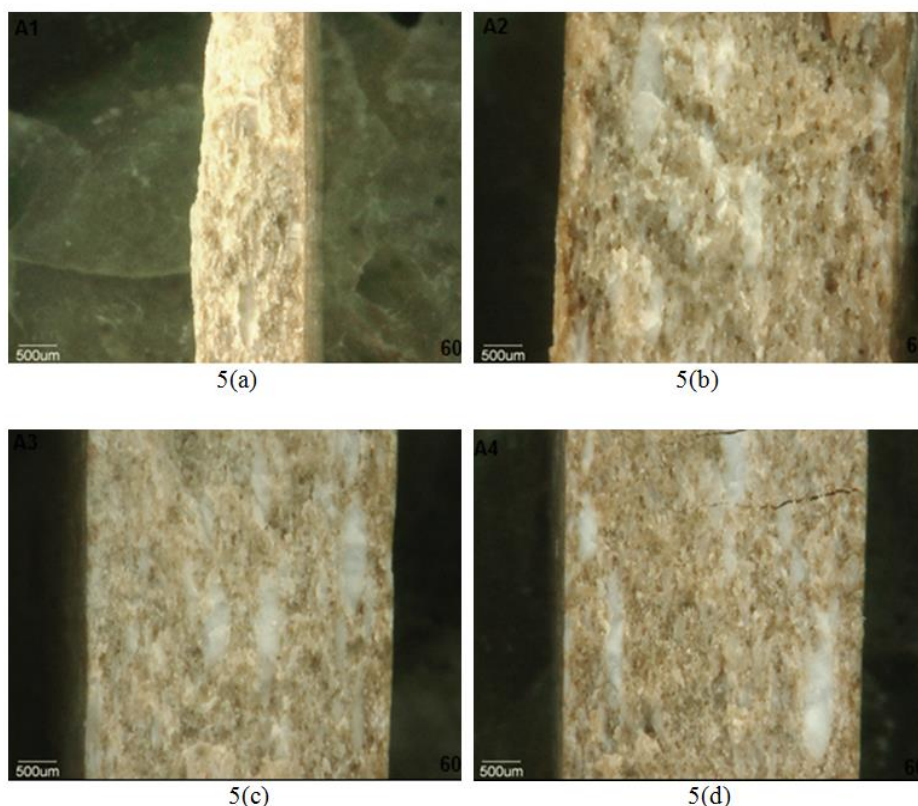


Figura 5 - Imagens referente às seções transversais das fraturas dos compósitos PEEK/HA A1, A2, A3 e A4, com um aumento de 60x, respectivamente, 5(a), 5(b), 5(c) e 5(d).

Conclusão

A partir dos estudos realizados nesta pesquisa para o desenvolvimento de compósitos PEEK/HA, e considerando os resultados obtidos, podemos concluir que a metodologia foi adequada para o desenvolvimento dos compósitos PEEK/HA.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES, ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) e seus colaboradores, a Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS) e a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Referências

- [1] Liu, W.; Cao, Y. *Tissue-Engineering Technology for Tissue Repair and Regeneration*. Second Ed ed.[s.l.] Elsevier B.V., 2011. v. 1
- [2] Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E. *A History of Biomaterials*. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 2 ed., 2004.
- [3] Oliveira, R.C. *Avaliação histológica e bioquímica da resposta celular ao enxerto de osso cortical bovino previamente submetido a altas temperaturas*. Efeito da temperatura no preparo de enxerto xenógeno. *Rev. Bras. Ortop.*, v.38, n.9, 2003.
- [4] Oréface, R.L., Pereira, M.M., Mansur, H.S. *Biomateriais – fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Editora Cultura Médica, 2006. p. 239-249.
- [5] Gittings, J. P.; Bowen, C. R.; Dent, A. C. E.; Turner, I. G.; Baxter, F. R.; Chaudhuri, J. B. *Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics*. *Acta Biomaterialia*, v. 5, n. 2, p. 743–754, 2009.
- [6] Kurtz, S. *PEEK performance: a next-generation biomaterial*. 2011. <http://www.medicaldevicenetwork.com/features/feature/128303/>. Acessado em maio 2016.
- [7] Lima, M.S.C.F de. *Resposta Térmica de um Compósito PEEK + PTFE + Fibra de Carbono + Grafite*. 2012. 137f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)*. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.
- [8] Kurtz, S.M.; Devine, J.N. *PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants*. *Biomaterials*, v 28, pp.4845-4869, 2007.
- [9] Kurtz, S. M. *PEEK Biomaterials Handbook*. Plastic Desing Library. Elsevier. Waltham, USA, 2012.

- [10] Wang, L.; Weng, L.; Song, S.; Sun, Q. Mechanical properties and microstructure of polyetheretherketone-hydroxyapatite nanocomposite materials. *Materials Letters*, v. 64, n. 20, p. 2201–2204, 20, 2010.
- [11] Hahn, B. D.; Park, D. S.; Choi, J. J.; Ryu, J.; Yoon, W. H.; Choi, J. H.; Kim, J. W.; Ahn, C. W.; Kim, H. E.; Yoon, B. H.; Jung, I. K. Osteoconductive hydroxyapatite coated PEEK for spinal fusion surgery. *Applied Surface Science*, v. 283, p. 6–11, 2013.
- [12] Santana, A.S. Estudo do desenvolvimento de compósitos a partir de pré-impregnados PEEK/fibra de carbono por moldagem por compressão a quente. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade de Taubaté. Taubaté-São Paulo.
- [13] 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 – São Paulo: Universidade Federal de São Carlos – UFScar, 2012.
- [14] Hahn, B. D.; Park, D. S.; Choi, J. J.; Ryu, J.; Yoon, W. H.; Choi, J. H.; Kim, J. W.; Ahn, C. W.; Kim, H. E.; Yoon, B. H.; Jung, I. K. Osteoconductive hydroxyapatite coated PEEK for spinal fusion surgery. *Applied Surface Science*, v. 283, p. 6–11, 2013.
- [15] Silva, A. J. de J.; COSTA, M. F. da. Estudo e caracterização das propriedades quimiomecânicas do poli(éter éter cetona) (PEEK) envelhecido em álcool anidro. Painel PEMM PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro (Brasil). 2011.
- [16] Fook, A.C.B.M. Desenvolvimento e Caracterização de arcações de Compósitos HA/biopolímeros para engenharia de tecidos. 2012. 121f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande-UFCG. Campina Grande-Paraíba.
- [17] Chen, F.; Wang, Z.C.; Lin, C.J. Preparation and Characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Materials Letters*, v.57, pp. 858-861, 2002.