



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

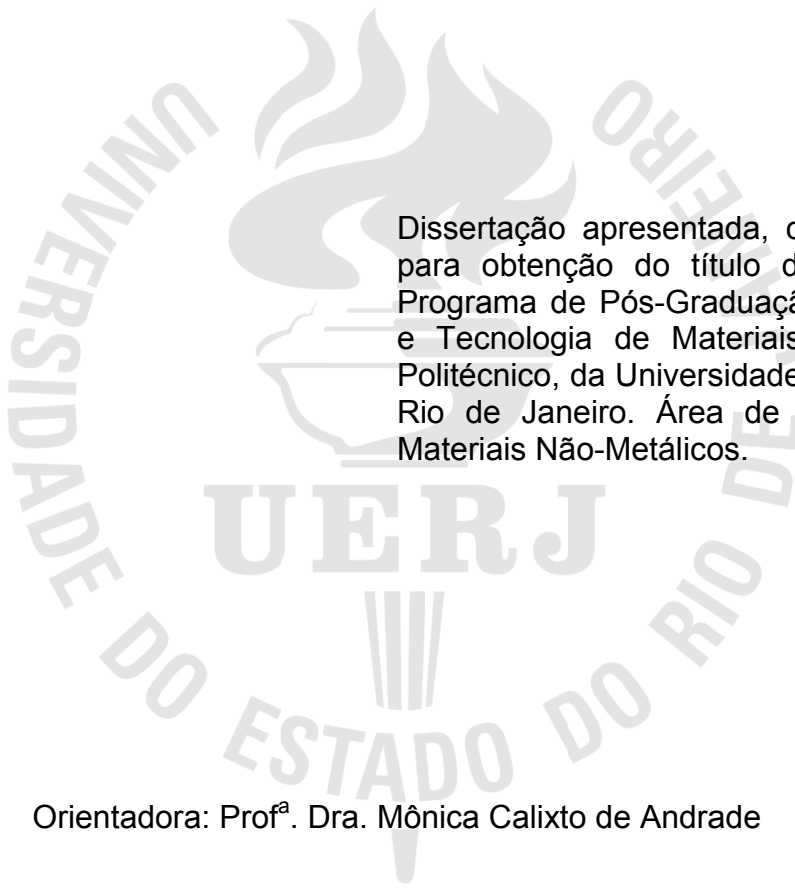
André Colonese

**Avaliação de propriedades mecânicas e térmicas de compósito à
base de polietileno de alta densidade e hidroxiapatita
deficiente de cálcio**

Nova Friburgo
2015

André Colonese

Avaliação de propriedades mecânicas e térmicas de compósito à base de polietileno de alta densidade e hidroxiapatita deficiente de cálcio



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Mônica Calixto de Andrade

Nova Friburgo

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

C719 Colonese, André.

Avaliação de propriedades mecânicas e térmicas de compósito à base de polietileno de alta densidade e hidroxiapatita deficiente de cálcio / André Colonese.- 2015.
70 f. : il.

Orientador: Mônica Calixto de Andrade.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polietileno - Teses. 2. Hidroxiapatita - Teses. 3. Materiais – Testes - Teses. 4. Polimeros - Propriedades mecânicas - Teses. 5. Cristalização - Teses. 6. Compositos poliméricos - Teses. I. Andrade, Mônica Calixto de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.2

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

André Colonese

Avaliação de propriedades mecânicas e térmicas de compósito à base de polietileno de alta densidade e hidroxiapatita deficiente de cálcio

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Aprovada em 09 de Fevereiro de 2015.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof^o. Dr Iuri Bezerra de Barros
Instituto Politécnico - UERJ

Prof^o. Dr. Helson Moreira da Costa
Instituto Politécnico - UERJ

Prof^a. Dr^a. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo

2015

DEDICATÓRIA

À memória do meu pai Francesco Colonese. Minha mãe: Dorotéia Ferrer Colonese.
Meus irmãos: Paulo Henrique Colonese, Rafael Colonese e Alexandre Colonese.
Minha esposa: Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, coragem para seguir em frente e conforto nos momentos difíceis.

Ao meu grande amor Fernanda, companheira e esposa, pelo incentivo, pela paciência e por estar sempre ao meu lado, na alegria e na tristeza.

A minha mãe e irmãos, fundamentais pelo apoio incondicional, paciência e motivação sempre.

Ao meu querido pai Francesco (in memorian), que sempre está me guiando lá do céu.

A Prof^ª. Dr^ª. Mônica Calixto de Andrade (Orientadora), pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

A todos os meus professores das disciplinas do curso de pós-graduação pelos indispensáveis ensinamentos que iniciaram todo esse processo.

Aos meus amigos e colegas do trabalho Lilian, Euclides e Solange, pela força.

Ao Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela oportunidade e auxílio científico durante os dois anos em que estive envolvida com o mestrado.

As agências FAPERJ, CNPq e CAPES pela infraestrutura concedida e ao suporte financeiro para o desenvolvimento do trabalho.

Ao INCQS/FIOCRUZ e ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), por toda a infraestrutura laboratorial e científica e aos seus colaboradores: Prof^ª. Ana Lúcia Nazareth da Silva e Julio

Aos amigos que fiz nestes dois anos de mestrado e que não fizeram parte da minha vida acadêmica, mas que sempre estavam torcendo por mim nesta caminhada.

A todos que, envolvendo-se direta ou indiretamente, participaram do processo de elaboração deste trabalho, agradeço.

Deus nos concede, a cada dia,
uma página de vida nova no livro do tempo.
Aquilo que colocamos nela,
corre por nossa conta.

Chico Xavier

RESUMO

COLONESE, Andre. Avaliação de propriedades mecânicas e térmicas de compósito à base de polietileno de alta densidade e hidroxiapatita deficiente de cálcio. 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

No presente trabalho, foram processados compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com hidroxiapatita deficiente de cálcio (HA), com o objetivo de obter materiais com melhores propriedades mecânicas e bioatividade. A adição da HA deficiente de cálcio proporcionou um aumento no módulo de elasticidade (maior rigidez), menor resistência ao impacto e decréscimo do grau de cristalinidade do PEAD, proporcionando uma maior bioatividade ao material. A análise térmica exploratória (sistema não isotérmico) foi realizada por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e foram avaliados os teores de fosfato de cálcio e a velocidade de rotação da rosca no processamento dos materiais. No estudo da cristalização não-isotérmica observou-se uma diminuição da temperatura de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento para todos os materiais sintetizados. A energia de ativação (E_a) da cristalização dos materiais foi avaliada por meio dos métodos Kissinger e Ozawa. A amostra com 5% de HA deficiente de cálcio e velocidade de processamento de 200 rpm foi a que apresentou menor valor de energia de ativação, 262 kJ/mol, menor desvio da linearidade e a que mais se assemelhou à matriz de PEAD sem HA. O teor de hidroxiapatita deficiente de cálcio não favorece o processo de cristalização devido à alta energia de ativação determinada pelos métodos descritos. Provavelmente, a velocidade de rotação, favorece a dispersão da carga na matriz de PEAD, dificultando o processo de cristalização. Na aplicação do método de Osawa-Avrami, os coeficientes de correlação indicaram perda na correlação linear. Estas perdas podem estar associadas a uma pequena percentagem de cristalização secundária e/ou à escolha das temperaturas utilizadas para determinar a velocidade de cristalização. Na determinação dos parâmetros pelo método de Mo, as menores percentagens de cristalização apresentaram um grande desvio da linearidade, com coeficiente de correlação bem menor que 1 e com o aumento da percentagem de cristalização, o desvio da linearidade diminuiu, ficando próximo de 1. Os resultados obtidos mostraram que o modelo de Mo e de Osawa-Avrami não foram capazes de definir o comportamento cinético dos materiais produzidos neste trabalho.

Palavras-chave: Polietileno de alta densidade. Hidroxiapatita deficiente de cálcio. Cinética. Cristalização. Não isotérmico. Método de Osawa. Método de Mo.

ABSTRACT

COLONESE, Andre. Evaluation of mechanical and thermal properties of composites based on high density polyethylene and calcium-deficient hydroxyapatite. 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

In this work, composites of high density polyethylene HDPE with calcium-deficient hydroxyapatite were synthesized in order to obtain materials with good mechanical properties and bioactivity. The addition of calcium-deficient hydroxyapatite resulted in an increase in elastic modulus (high rigidity), lower impact resistance and lower HDPE crystallinity degree, promoting, in these materials, a higher bioactivity. Scanning thermal analysis (non-isothermal system) was carried out by differential scanning calorimetry (DSC), and it was evaluated the calcium phosphate content added and the screw speed in the processing. In non-isothermal crystallization studies it was observed a decrease in crystallization temperature as the cooling rate was increased for all produced materials. The activation energy of crystallization was evaluated by Kissinger and Ozawa methods. The sample with 5 wt.% of calcium-deficient hydroxyapatite and processed at 200 rpm screw speed showed the lower value of activation energy (262 kJ/mol) and the lower deviation from linearity. Calcium-deficient hydroxyapatite does not promote the crystallization process due to the high activation energy determined by the described methods. Probably the screw speed promotes the dispersion of the filler in the HDPE matrix and hinders the crystallization process. Correlation coefficients in Osawa-Avrami method indicated loss in the linear correlation. These losses might be associated with a small percentage of secondary crystallization and/or the temperatures chosen to determine the crystallization rate. The parameters obtained from Mo method, the lower percentages of crystallization showed a great deviation from linearity, with correlation coefficient much smaller than 1, when increasing the percentage of crystallization, the deviation from linearity decreases, getting closer to 1. The results of Mo and Osawa-Avrami models were not able to set the kinetic behavior of the materials produced in this study.

Keywords: High density polyethylene. Calcium-deficient hydroxyapatite. Kinetics. Crystallization. Non-isothermal. Osawa method. Mo method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Classes de materiais a partir dos quais se pode obter um material compósito.....	23
Figura 2 -	Equipamentos utilizados na produção dos compósitos.....	34
Figura 3 -	Diagrama de blocos das etapas de síntese e caracterização dos compósitos.....	35
Figura 4 -	Equipamento utilizado no ensaio de resistência à tração.....	39
Figura 5 -	Equipamento utilizado no ensaio de resistência ao impacto.....	40
Figura 6 -	Determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger....	49
Figura 7 -	Determinação da energia de ativação pelo método de Osawa.....	51
Figura 8 -	Porcentagem de cristalização em função do tempo (min) para a amostra C1 com taxa de resfriamento de 5 °C/min.....	54
Figura 9-	Gráficos de Osawa-Avrami para cristalização não-isotérmica.....	57
Figura 10 -	Gráfico obtido pelo método de Mo com cinco taxas de resfriamento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min.....	62
Figura 11 -	Gráfico obtido pelo método de Mo com quatro taxas de resfriamento: 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classe de materiais utilizados em peças para implantes.....	21
Tabela 2 -	Planejamento experimental do processamento do compósito.....	37
Tabela 3 -	Composição dos compósitos de PEAD e de hidroxiapatita e as velocidades de rotação da extrusora aplicadas ao processo de produção.....	37
Tabela 4 -	Módulo elástico dos compósitos bioativos produzidos.....	43
Tabela 5 -	Resistência ao Impacto (J/m) dos compósitos de HA e PEAD e dos perfis sem a adição de HA.....	44
Tabela 6 -	Resultados da análise térmica exploratória dos compósitos produzidos.....	45
Tabela 7 -	Temperatura de cristalização (T_p) nas diferentes taxas de resfriamento (φ).....	47
Tabela 8 -	Resultado das energias de ativação determinadas pelo método de Kissinger.....	50
Tabela 9 -	Resultado das energias de ativação determinadas pelo método de Osawa.....	52
Tabela 10 -	Energia de ativação (E_a) calculada pelos métodos de Kissinger e de Ozawa.....	53
Tabela 11 -	Parâmetros cinéticos do método Ozawa-Avrami.....	55
Tabela 12 -	Dados retirados da análise de DSC para calcular os parâmetros cinéticos de Osawa.....	59
Tabela 13 -	Dados obtido do DSC para avaliar o método de Mo com cinco taxas de resfriamento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min.....	61
Tabela 14 -	Dados obtidos do DSC para avaliar o método de Mo com quatro taxas de resfriamento: 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DMA	Análise mecânica-dinâmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivativa
HA	Hidroxiapatita
PEAD	Polietileno de alta densidade
PETN	Pentaeritrol-tetranitrado
PHB	Poli(3hidroxibutirato)
PS	Poliestireno
STA	Análise térmica simultânea
TG	Termogravimetria
TMA	Análise mecânica térmica

LISTA DE SÍMBOLOS

m	Expoente de Ozawa
$k_{(T)}$	Constante de velocidade
E_a	Energia de ativação (J mol^{-1})
a	Fator pré-exponencial
$F_{(T)}$	Constante de velocidade
φ	Razão de aquecimento (K s^{-1})
T_p	Temperatura absoluta do pico
A	Fator pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1})
X_t	Percentual relativo de cristalização
T	Temperatura (K)
T_o	Temperatura no início da cristalização
t	tempo
ΔH_f	entalpia de fusão
T_f	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1	Materiais utilizados em implantes	20
1.2	Fosfato de cálcio (Hidroxiapatita)	21
1.3	Materiais compósitos	22
1.4	Caracterização de compósitos através de análise térmica	24
1.5	Modelos cinéticos de cristalização não-isotérmica	25
1.5.1	<u>Cálculo da Energia de Ativação: método de Kissinger</u>	27
1.5.2	<u>Cálculo da Energia de Ativação: método de Osawa</u>	28
1.5.3	<u>Cálculo das constantes m e $k_{(T)}$: método de Osawa</u>	29
1.5.4	<u>Cálculo das constantes a e $F_{(T)}$: método de Mo</u>	30
2	MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1	Materiais	34
2.2	Equipamentos	34
2.3	Metodologia	35
2.3.1	<u>Descrição da metodologia</u>	36
2.3.2	<u>Obtenção dos compósitos</u>	36
2.3.3	<u>Caracterização dos compósitos produzidos</u>	38
2.3.3.1	Ensaio de resistência à tração	38
2.3.3.2	Ensaio de resistência ao impacto	39
2.3.3.3	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
2.3.3.4	Cinética de cristalização com DSC	41
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1	Propriedades de resistência mecânica	43
3.2	Propriedades térmicas através da técnica de DSC	45
3.3	Determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger e de Osawa	48
3.4	Teoria de Ozawa-Avrami para nucleação	54
3.5	Teoria de Mo: Cinética de cristalização não-isotérmica	60
	CONCLUSÕES	67

PERSPECTIVAS FUTURAS	69
REFERÊNCIAS	70

INTRODUÇÃO

Biomateriais são substâncias ou misturas de substâncias naturais ou sintéticas utilizados para atuar como parte integrante dos sistemas biológicos, com o objetivo de substituir, aumentar ou tratar partes do corpo que foram danificadas. Desse modo, apresentam aplicabilidade em dispositivos médicos e odontológicos; entretanto, a aplicação em larga escala fica limitada pela diferença entre as propriedades mecânicas desses materiais e as dos tecidos vivos, como o osso (AZEVEDO et al., 2007).

Os biomateriais podem ser classificados em bioinertes, biotoleráveis e bioativos. A resposta induzida pelos materiais bioinertes e biotoleráveis, em relação ao tecido ósseo, é a encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso não aderente, que impossibilita a interação direta entre implante e tecido, podendo levar à instabilidade e falha. Os materiais bioativos são capazes de interagir intimamente com o tecido vivo sem a intervenção de tecido fibroso (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

Os materiais bioativos apresentam, em geral, módulo de elasticidade superior ao dos tecidos vivos, além de serem de difícil fabricação em tamanhos e formas complicadas. O fato desses materiais não apresentarem uma mecânica compatível com a de tecidos vivos promovem problemas, como o *stress shield*, onde todo o esforço aplicado em um sistema osso-implante é sustentado pelo material, resultando em uma progressiva reabsorção e desmineralização do osso (OLIVEIRA, 2003).

Observa-se nos últimos anos um aumento crescente no número de cirurgias de revisão e índice de falhas provocadas pelos implantes de biomateriais no corpo. Este fato se deve ao aumento da expectativa de vida da população em relação à vida útil dos materiais implantados, o que indica a necessidade de desenvolver materiais com melhores propriedades. Neste contexto, pesquisas desenvolvidas com materiais bioativos requerem uma cuidadosa orientação de diferentes abordagens, como por exemplo, associar as propriedades mecânicas de um material, tal como o polietileno com a bioatividade do fosfato de cálcio, composição do osso, para atender às novas demandas de implantes (FARIA, SILVA e LAMAS, 2012).

O fosfato de cálcio quando cristalizado na forma de hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ é uma cerâmica bioativa e biocompatível, principalmente porque a razão Ca/P deste material é quimicamente similar ao tecido ósseo natural e aos dentes. Sendo assim, este material torna-se capaz de promover uma rápida formação do osso e forte fixação no tecido ósseo. Entretanto, esta biocerâmica apresenta baixas propriedades mecânicas em comparação ao osso natural. Estas características, notadamente quanto à fragilidade e limitação à resistência ao impacto, constituem um obstáculo à sua aplicação, especialmente no que diz respeito a implantes submetidos a altos esforços mecânicos e químicos (BET, GOISSIS e PLEPIS, 1997).

Por outro lado, materiais metálicos como o aço inoxidável austenítico (alta resistência à corrosão), cromo-cobalto, e o titânio e suas ligas possuem propriedades mecânicas adequadas para uso em implantes e vêm sendo utilizados de forma rotineira na restauração de estruturas anatômicas. No entanto, eles são suscetíveis à degradação química e eletroquímica, ou seja, possuem baixa biocompatibilidade em comparação à cerâmica hidroxiapatita (HA). Uma liga metálica ideal para implantes deve apresentar baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, excelente resistência ao impacto, alta resistência à corrosão, conformabilidade de acordo com a função mecânica no organismo e não deve conter elementos tóxicos (FARIA, SILVA e LAMAS, 2012).

A produção de compósitos de matriz polimérica dotados de uma fase bioativa é uma forma de minimizar as desigualdades mecânicas entre os materiais bioativos e os tecidos vivos. Neste caso, a combinação entre polímeros e agentes de reforço específicos permite a produção de materiais com bioatividade e comportamento mecânico comparável ao de tecidos vivos.

Os polímeros são processados sob condições não-isotérmicas. Portanto, o estudo da cinética de cristalização de um compósito à base de matriz polimérica e carga, em um sistema não isotérmico é importante, já que mecanismos de cristalização ocorrem nas diferentes etapas de processamento de materiais poliméricos, tais como saída do material na matriz de uma extrusora; no resfriamento de placas prensadas após moldagem por compressão e na entrada e na etapa de resfriamento do molde de uma injetora. Tais mecanismos irão impactar diretamente nas propriedades finais do material produzido.

O processo de cristalização a frio em condições não-isotérmicas do polietileno de alta densidade (PEAD) e da mistura PEAD/HA foram acompanhados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os parâmetros cinéticos da cristalização foram analisados utilizando-se as abordagens de Ozawa (OZAWA,1971).e Mo (LIU et al., 1997).

O modelo de Ozawa considera a cristalinidade relativa como função da taxa de resfriamento/aquecimento para temperatura constante. Já o modelo de Mo considera a taxa de resfriamento como função do tempo, para cristalinidade relativa constante, permitindo um estudo do processo de cristalização em distintos intervalos de cristalinidade. Assim, de acordo com os parâmetros, pode-se observar, por exemplo, o efeito de cargass como agentes nucleantes durante o processo de cristalização e seus diferentes efeitos sobre a taxa de cristalização.

A energia de ativação, também, é um importante parâmetro para avaliar a energia necessária no transporte de segmentos macromoleculares para a superfície do cristal em crescimento, neste caso os métodos utilizados nessa avaliação são os de Kissinger (LEE, HSU e CHANG, 2002).e Osawa-Avrami (OZAWA,1971).

OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do presente trabalho foi produzir e caracterizar compósitos à base de polietileno de alta densidade (PEAD) e fosfato de cálcio (HA) para aplicação em implante ósseos. Neste contexto, propõem-se avaliar o sinergismo entre a bioatividade dos fosfatos de cálcio e as propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade (PEAD) e, desse modo, produzir um material para aplicações médicas e odontológicas, com desempenho mecânico diferenciado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1ª. Produzir compósitos à base de polietileno de alta densidade (PEAD) e de hidroxiapatita (HA), variando o teor de HA e velocidade de rosca através de um planejamento de experimentos;

2ª. Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas, dos compósitos produzidos através de ensaios de resistência à tração, impacto e análise térmica (DSC);

3ª. Aplicar os dados obtidos nas análises de DSC nos modelos de Kissinger e Osawa-Avrami para determinar a energia de ativação (E_a) e os parâmetros cinéticos de Osawa ($K_{(T)}$ e m) e Mo (a e $F_{(T)}$), obtidos nos processos de cristalização não isotérmico;

4ª. Avaliar os resultados obtidos do processo de cristalização a frio, relacionando morfologia, velocidade de reação, energia de ativação e efeito da carga como agente nucleante durante o processo de cristalização, bem como seus diferentes efeitos sobre a taxa de cristalização.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Materiais utilizados em implantes

As primeiras tentativas de inserção de materiais em organismo humano ocorreram em épocas bem remotas, pela necessidade de substituição de parte do esqueleto que, devido a problemas ortopédicos ou traumatológicos, perderam suas funções. Problemas como, a perda de um órgão ou parte do corpo, geram, além de perdas da função, transtornos sociais e psicológicos. Deste modo, avanços alcançados na medicina e na odontologia moderna, com o desenvolvimento de novos materiais e a adaptação destes ao meio biológico, aliados ao aumento da expectativa de vida, têm conduzido a uma evolução das pesquisas sobre os biomateriais, além do desenvolvimento de técnicas que melhoram a qualidade de vida dos seres humanos. Assim, a disponibilidade dessas técnicas tem oferecido novas opções aos pacientes mutilados, como a substituição parcial ou total de ossos fraturados.

De maneira sucinta, pode-se dizer que o corpo humano é constituído por três componentes básicos: água, colágeno e hidroxiapatita. Onde o último representa a fase mineral dos ossos e dentes, que é responsável por fornecer estabilidades estruturais ao corpo, protegendo órgãos vitais como pulmões e coração e funcionando como um depósito regulador de íons (AZEVEDO et al., 2007).

Em casos de acidentes, doença ou desgaste, órgãos perdem sua funcionalidade e, neste caso, visando melhorar a qualidade de vida, estudos vêm sendo realizados na área de biomateriais.

Os materiais usados como biomateriais apresentam inúmeras aplicações, entre elas destacam-se o enchimento dentário, a restauração óssea, utilizando partículas ósseas ou fibras de carbono reforçadas com cimento ósseo e o implante ortopédico de superfície porosa (PARK e LAKES, 1998). Deste modo, considerando as propriedades e, conseqüentemente, as inúmeras aplicações que pode ser obtida por meio da combinação de materiais, a Tabela 1 apresenta as vantagens, desvantagens e algumas aplicações dos materiais utilizados para implante.

Tabela 1 - Classe de materiais utilizados em peças para implantes

Materiais	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros (nylon, silicone, poliéster)	Viscoelástico Fácil fabricação	Baixa resistência mecânica Degradação com o tempo	Suturas, vasos sanguíneos de tecidos frágeis, nariz
Metais (Ti e suas ligas, ligas de Co-Cr, Au, etc)	Resistente Dúctil	Pode corroer Denso Difícil de produzir	Placa óssea e parafuso, implante de raiz dentária
Cerâmicas (carbono, Alumina, zircônia, fosfato de cálcio)	Muito biocompatível	Baixa ductilidade Frágil sob tensão	Implantes dentários e ortopédicos
Compósitos (carbono ou fibra reforçada com cimento ósseo)	Boa resistência mecânica Feito sobre medida	Difícil de produzir	Resina dentária Cimento ósseo

Fonte: PARK; LAKES, 1998.

1.2 Fosfato de cálcio (Hidroxiapatita)

O potencial das cerâmicas como biomateriais é baseado em sua compatibilidade com o meio fisiológico. Esta compatibilidade é resultante do fato de que esses materiais podem conter íons comumente encontrados no meio fisiológico como cálcio, potássio, magnésio, sódio, além de íons com limitada toxicidade para os tecidos do corpo como alumínio e/ou titânio. Portanto, biocerâmicas são definidas como materiais cerâmicos designados para atuar em um meio fisiológico específico, e utilizadas como material de construção de aparelhos de proteção ou órgãos internos artificiais (RIGO, GEHRKE e CARBONARI, 2007).

Para obtenção de biomateriais, tem-se utilizado os fosfatos de cálcio, que são materiais cerâmicos com relação Ca/P variadas, conhecidos como apatitas. Desta

forma, os fosfatos de cálcio que possuem uma relação Ca/P variando de 0,5 a 2,0, podem ser sintetizados por diferentes métodos, como por exemplo, a precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas (LEGEROS, 1991).

A hidroxiapatita (HA), vem se destacando entre as biocerâmicas, pois apresenta excelente biocompatibilidade com a fase mineral do osso humano, de fórmula estequiométrica $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, com razão Ca/P igual a 1,67, tendo a capacidade de unir-se quimicamente com o tecido, o que a torna um material bioativo. Seu uso para finalidades clínicas se deve à alta compatibilidade e a osteointegração do material. Além de baixa toxicidade, boas propriedades mecânicas nas condições fisiológicas, porosidade que permite o ancoramento das células e bioatividade (LEGEROS, 1991).

Para a obtenção dos materiais à base de fosfato de cálcio, dependendo dos métodos utilizados, dos reagentes e das variáveis adotadas, é possível obter inúmeras fases, além de uma grande variedade de comportamentos resultantes de determinadas propriedades, tais como defeitos cristalinos, área superficial e afinidade por materiais orgânicos encontrados no meio fisiológico.

1.3 Materiais compósitos

A tecnologia moderna exige cada vez mais o uso de materiais com combinações incomuns de propriedades que não são encontradas nas ligas metálicas, nas cerâmicas e nos materiais poliméricos convencionais. Necessidade que pode ser suprida a partir do desenvolvimento de materiais que apresentam combinações e faixa de propriedades cada vez mais amplas. Estas combinações é uma das principais características encontradas nos materiais compósitos.

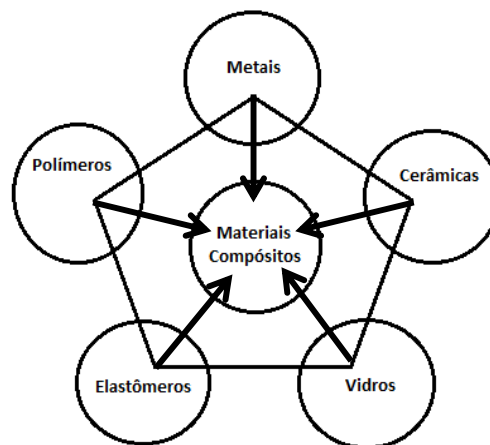
De uma maneira geral, pode-se considerar um material compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. No entanto, é importante ressaltar que, apesar de ser obtido por processos industriais, na natureza também existem materiais compósitos, como a madeira, o osso, entre outros (SMITH, 1998).

A maioria dos materiais compósitos sintéticos ou artificiais consiste na mistura de um material de reforço e outro de enchimento que, devidamente selecionado, serve de matriz, para a obtenção das propriedades requeridas (SMITH, 1998). O desenvolvimento e aperfeiçoamento destes materiais têm proporcionado uma variedade de reforços e matrizes que podem ser combinadas para melhor aproveitar as características estruturais e geométricas dos constituintes, tais como forma, estrutura, distribuição e quantidades relativas dos constituintes que influem sobre as propriedades finais do compósito (HOLLIDAY, 1966).

Através da combinação de metais, cerâmicas e polímeros é possível obter uma nova geração de materiais com características diferentes aos dos elementos precursores, em especial em relação às propriedades físicas, mecânicas e estruturais.

Geralmente, os compósitos são constituídos por uma matriz dúctil e por um material mais frágil e a sua produção é determinada em função da importância que suas propriedades apresentam. A Figura 1 ilustra as diferentes classes de materiais que podem formar um material compósito.

Figura 1 - Classes de materiais a partir dos quais se pode obter um material compósito



Fonte: ASHBY, 1993.

Segundo Budinski (1996), os materiais compósitos mais importantes são obtidos a partir de combinações entre polímeros e materiais cerâmicos. Os polímeros são caracterizados por terem baixo módulo de elasticidade, ductibilidade

variável e resistência à tração moderada. Além disso, são versáteis e, podem ser modificados para adaptar-se segundo as necessidades específicas, apresentando, desse modo, características mais apropriadas de resistência mecânica, rigidez, ductilidade, fragilidade e capacidade de absorção de energia de deformação (TAYLOR, 1994).

Devido à natureza e a morfologia dos materiais compósitos, o seu comportamento e as suas propriedades são determinados pelos materiais que os constituem, assim como, a forma, o estado estrutural e a interação entre eles. Assim, as propriedades intrínsecas dos elementos que constituem os compósitos são importantes e, por meio das combinações destas propriedades podem-se produzir materiais metálicos, orgânicos e/ou inorgânicos com propriedades praticamente ilimitadas (ERAUSKIN, GUTIÉRREZ e LLORCA, 1997).

O material compósito oferece uma variedade de vantagens em comparação aos materiais homogêneos, especialmente do ponto de vista do comportamento mecânico, tais como aumento da rigidez e da resistência mecânica. Além disso, apresenta uma melhor resposta à fadiga sob cargas cíclicas, diminuição do peso, mantendo-se o nível de resistência, além da resistência a temperaturas extremas, corrosão e desgaste, especialmente em aplicações industriais.

Com o aumento da expectativa de vida da população em relação à vida útil dos materiais implantados, despertou-se interesse no desenvolvimento de biocompósitos que apresentassem características de biocompatibilidade. Deste modo, no contexto dos biomateriais é importante que cada constituinte do compósito seja biocompatível, e que os constituintes não sejam degradados em função do tempo após o implante.

1.4 Caracterização de compósitos através de análise térmica

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de propriedades físicas ou químicas de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Na análise térmica existem métodos que medem as variações de um determinado parâmetro ocorridas como função da temperatura (aquecimento/resfriamento) ou como função do tempo à temperatura constante. Existem várias técnicas que medem essas propriedades, algumas das quais destacam-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a termogravimetria (TG)/termogravimetria derivativa (DTG), a análise mecânica térmica (TMA), a análise térmica diferencial (DTA) e a análise mecânica-dinâmica (DMA) [20]. Estas técnicas são muitas vezes combinadas e executadas simultaneamente, conhecida como análise térmica simultânea (STA) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que monitora e mede a diferença entre as temperaturas da amostra e da referência (substância inerte), quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento. Já a calorimetria exploratória diferencial (DSC), técnica derivada da DTA, mede a diferença de energia necessária à substância e à referência (inerte de modo térmico), enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Apesar das semelhanças em relação ao resultado obtido, as análises de DTA e a DSC são técnicas distintas, uma vez que, a análise de DSC é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia, já na DTA são registradas diferenças de temperatura (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A análise de DSC permite determinar a temperatura de fusão, de decomposição, além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos. Ela tem como vantagens o uso de quantidade reduzida de amostra, rapidez e permite a obtenção de informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação (SILVA, MATTOS e NAKAMURA, 2004).

1.5 Modelos cinéticos de cristalização não-isotérmica

O modelo cinético descreve a dependência do tempo e da temperatura em relação às variações macroscópicas e é útil para o estudo de reatividade dos

materiais. A análise de DSC tem sido usada na investigação das transformações físicas e reações químicas dos materiais. Nesta técnica, é importante conhecer a taxa reacional e compreender como essa taxa varia com a temperatura de reação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Estudos cinéticos de eventos físicos e químicos têm se tornado mais prático e efetivo com o uso de programas computacionais aliados às técnicas de análise térmica. Por meio dessa técnica é possível obter os parâmetros: ordem de reação (n e/ou m), energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (a) e constante de velocidade ($k_{(T)}$) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

O estudo de cristalização em um ambiente em contínua mudança de temperatura em função do tempo é de grande interesse, já que os processos industriais ocorrem, geralmente, sobre condições não-isotérmicas.

De acordo com os estudos realizados por Cebe, 1988, é possível observar que a taxa de cristalização não-isotérmica varia com a temperatura, e que a forma característica da curva é uma consequência do crescimento dos cristais.

A energia de ativação (E_a) pode ser considerada como uma barreira oposta à cristalização, pois, para o processo de cristalização ter início é necessária uma quantidade mínima de energia. Deste modo, a energia de ativação pode ser entendida como a energia mínima necessária para iniciar o processo de cristalização.

Existem diversos métodos para determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação, aos quais se aplicam os dados obtidos com o auxílio de um calorímetro exploratório diferencial ou, em alguns casos, analisador térmico diferencial. Entre estes, são citados os métodos de Kissinger, Freeman e Carroll, Friedman, Coats e Redfren, Ozawa, entre outros.

Entretanto, o método ASTM E-698, no qual aborda no mínimo três curvas de aquecimento em diferentes razões de aquecimento e é aplicado em material termorrígido (cura), produtos naturais e polimerização (termoplásticos), recomenda a utilização dos métodos de Kissinger e Ozawa na determinação dos parâmetros cinéticos (ASTM, 1984).

1.5.1 Cálculo da Energia de Ativação: método de Kissinger

Segundo Kissinger, o cálculo dos parâmetros cinéticos é efetuado por meio da Equação (1), (LEE, HSU e CHANG, 2002):

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T_p}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

Onde:

φ é a razão de aquecimento (K s^{-1});

T_p , a temperatura absoluta do pico em cada razão de aquecimento (K);

A, o fator pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1});

R, a constante dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

E_a , a energia de ativação da reação (J mol^{-1}).

A energia de ativação (E_a) pode ser obtida por meio dos dados de ensaios de DSC em diferentes razões de aquecimento, onde ocorrem deslocamentos na temperatura do pico da reação. A Equação de Kissinger pode estar associada à equação da reta ($y = m x + b$), onde:

$$y = \ln(\varphi/T_p^2) \quad (2)$$

$$m = -E_a/R \quad (3)$$

$$x = 1/T_p \quad (4)$$

$$b = \ln(AR/T_p) \quad (5)$$

Com isso, o valor do parâmetro E_a , relacionado ao processo de cristalização, pode ser determinado fazendo-se um ajuste linear dos dados experimentais, por meio de um gráfico $\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_p}$, resultando em uma reta cujo coeficiente angular é $m = -\frac{E_a}{R}$ (obtenção da E_a) e coeficiente linear igual a $\ln\left(\frac{AR}{T_p}\right)$.

1.5.2 Cálculo da Energia de Ativação: método de Ozawa

O método de Ozawa é outra metodologia para a obtenção da energia de ativação (SILVA, MATTOS e NAKAMURA, 2004). Neste método, o logaritmo natural da razão de aquecimento (φ) é função do inverso da temperatura máxima do pico de transição, ou seja, $\ln(\varphi)$ versus $\frac{1}{T_p}$ (OZAWA, 1971).

Desse modo, a E_a pode ser obtida pelo coeficiente angular $m = -\frac{E_a}{R}$, e a extrapolação dessa reta fornece o fator pré-exponencial A (OZAWA, 1971), (WEESE, MAIENSCHEN e PERRINO, 2003). Segundo Ozawa a Equação (6) é utilizada para o cálculo dos parâmetros de Arrhenius.

$$E_a = -2,19R \left[\frac{d \log \varphi}{1/T_p} \right] \quad (6)$$

No entanto, a utilização do método de Ozawa solicita um refinamento para a determinação do parâmetro E_a , que é realizado por meio da aproximação de Doyle (ASTM, 1984). O quociente $\frac{E_a}{RT_p}$ é calculado, onde T_p é a temperatura máxima do pico obtido para um valor central de φ na faixa das razões de aquecimento adotadas. Assim, o novo valor de E_a é obtido por meio da Equação (7).

$$E_a = \left(-2,303 \frac{R}{D} \right) \left[\frac{d \text{Log} \varphi}{1/T_p} \right] \quad (7)$$

É recomendado que a determinação do fator pré-exponencial de Arrhenius seja calculada por meio da Equação (8).

$$A = \frac{\varphi E_a e^{E_a/RT}}{RT_p^2} \quad (8)$$

Aplicando o logaritmo natural tem-se a Equação (9).

$$\ln \varphi = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (9)$$

Com isso, o valor do parâmetro E_a , relacionado ao processo de cristalização, pode ser determinado fazendo-se um ajuste linear dos dados experimentais, por meio de um gráfico $\ln(\varphi)$ versus $\frac{1}{T_p}$.

1.5.3 Cálculo das constantes m e k_T : método de Ozawa

A teoria de Ozawa, 1971, a qual é uma extensão da teoria de Avrami, foi utilizada neste trabalho para o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica. O modelo requer que a cristalização ocorra a uma taxa constante de variação da temperatura com o tempo, $(dT/dt) = cte$, e que os núcleos cresçam como esferulitos.

Ozawa, 1971, assumiu que a cristalização não-isotérmica é governada pelos mesmos mecanismos considerados por Avrami para a cristalização em condições isotérmicas. Neste caso, a equação proposta por Ozawa apresenta a seguinte forma, de acordo com a Equação (10).

$$1 - X_t = \exp\left(-\frac{K_T}{[dT/dt]^m}\right) \quad (10)$$

Definindo, $(dT/dt) = \varphi$, tem-se que a Equação (10) de Ozawa passa a apresentar a forma indicada na Equação (11).

$$1 - X_t = \exp\left(-\frac{K_T}{\varphi^m}\right) \quad (11)$$

Onde, X_t é o percentual relativo de cristalização para uma determinada temperatura, φ é a taxa de resfriamento e K_T e m são as constantes de Ozawa, que devem ser determinadas e depende dos mecanismos de nucleação e crescimento do cristal.

Aplicando um duplo logaritmo na Equação (11), a equação de Ozawa pode ser representada pela Equação (12).

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - X_t)] = \text{Ln}[K_T - m\text{Ln}(\varphi)] \quad (12)$$

Desse modo, as curvas de Ozawa são obtidas em diferentes temperaturas por meio do gráfico $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - X_t)]$ versus $\text{Ln}(\varphi)$, onde os valores dos expoentes m e K_T , correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular e a interseção da reta. A constante (m) possui um valor entre 1 e 4, dependendo se a nucleação é instantânea ou esporádica, e do número de dimensões em que o crescimento ocorre (EDER e WLOCHOWICZ, 1983).

1.5.4 Cálculo das constantes a e $F_{(T)}$: método de Mo

A teoria, proposta por Mo e colaboradores possibilita o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica e foi desenvolvida combinando conceitos presentes na teoria de Avrami, Equação (13), e na teoria de Ozawa, Equação (14), (LIU et al., 1997).

$$\text{Log} [-\text{Ln}(1 - X_t)] = \text{Log} K + n \text{Log} t \quad (13)$$

$$\text{Log} [-\text{Ln}(1 - X_t)] = \text{Ln} [K_{(T)} + m \text{Ln} (1/\varphi)] \quad (14)$$

Durante o processo de cristalização não isotérmico a relação entre o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização é dada por meio da Equação (15).

$$t = |T_0 - T|/\varphi \quad (15)$$

onde:

T é a temperatura no tempo t ;

T_0 é a temperatura no início da cristalização ($t = 0$);

φ é a taxa de aquecimento/resfriamento.

A cristalinidade relativa do material está correlacionada com a taxa de aquecimento/resfriamento (φ) e com o tempo (t) (ou temperatura T). A relação entre φ e t pode ser derivada para um dado grau de cristalinidade.

A partir dos conceitos presentes nas Equações 13, 14 e 15, Mo e colaboradores obtiveram uma nova equação cinética para cristalização não-isotérmica, a qual apresenta a forma representada pela Equação (16).

$$\text{Log } K + n \text{ Log } t = \text{Log } K_{(T)} - m \text{ Log } \varphi \quad (16)$$

A Equação (16) pode ser reescrita pela Equação (17).

$$\text{Log } \varphi = \text{Log } F_{(T)} - a \text{ Log } t \quad (17)$$

onde o fator $F_{(T)}$ está relacionado ao valor da taxa de aquecimento/resfriamento e pode ser obtido através da Equação (18).

$$F_{(T)} = \left[\frac{K_{(T)}}{K} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (18)$$

onde: a é a razão entre o expoente de Avrami (n) e o expoente de Ozawa (m), ou seja, $a = n/m$.

Os parâmetros de Mo ($F_{(T)}$ e a) podem ser estimados, para um dado grau de cristalinidade relativa, por meio da reta obtida a partir do gráfico de $\text{Log } F_{(T)}$ versus $\text{Log } t$, onde a constante a é a inclinação da reta e $\text{Log } F_{(T)}$, o intercepto da reta.

A vantagem de utilizar a teoria de Mo é que ela possibilita a avaliação do comportamento de cristalização em determinados intervalos de cristalinidade, ao contrário da teoria de Ozawa, onde é analisada a cristalinidade em diferentes temperaturas. Durante o estudo de cristalização não-isotérmica, por meio da teoria do Ozawa, dependendo das taxas de aquecimento/resfriamento empregadas, uma amostra pode iniciar a cristalização enquanto a outra pode estar nos últimos estágios de cristalização, o que geralmente promove desvios de linearidade devido as diferenças morfológicas encontradas em ambas as amostras.

Silva e colaboradores (2008) determinaram a energia de ativação do material PETN (pentaeritritol-tetranitrado). Para o PETN que apresenta forma cristalina tetragonal, o valor encontrado, para os métodos de Osawa e Kissinger, foi de 145 kJ/mol. Já para o PETN, com forma cristalina agulhada, o valor para ambos os métodos citados, foi de 157 kJ/mol. Os resultados foram considerados satisfatórios, uma vez que estão em concordância com a literatura, isto é, os valores são iguais, nos dois métodos de cálculo, quando o material apresenta a mesma forma cristalina. De acordo com os autores, a diferença entre a energia de ativação do material na forma tetragonal e agulhada pode estar associada à acidez oclusa nos cristais e/ou a pequenos teores de impurezas provenientes do processo de recristalização do material. Tais condições poderiam alterar o mecanismo de decomposição térmica do PETN e, com isso, causar alterações nos valores da energia de ativação determinada (SILVA, NAKAMURA e IHA, 2008).

Costa e colaboradores (2014) investigaram diversos resíduos incolores ou coloridos de polietileno de alta densidade pós-consumo por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC). A energia de ativação para a cristalização não-isotérmica do material utilizando o método de Kissinger foram determinados e os valores encontrados foram aproximados entre 100 e 200 kJ/mol, de acordo com o grau de cristalinidade do material. Neste caso, a cristalinidade do material, também influencia no valor da energia de ativação, já que a energia de ativação calculada é a quantidade de energia mínima para se transportar segmentos das cadeias macromoleculares para a superfície dos cristais em crescimento. Para todas as amostras de PEAD, os valores de E_a nos estágios iniciais do processo de cristalização das amostras são sempre elevados, com o decorrer do processo a E_a diminui progressivamente, voltando a crescer nos estágios finais (COSTA et al., 2014).

Eder e Wlochowicz (1983) empregaram o modelo de Osawa na análise da cinética da cristalização não-isotérmica do polipropileno isotático e do polietileno de alta densidade. Os autores observaram que apenas a cristalização do polietileno de alta densidade não é válida para a teoria de Ozawa. Este fato se deve, provavelmente, à cristalização secundária ou à espessura das lamelas na cristalização, que afetam os fatores da equação de Osawa (EDER e WLOCHOWICZ, 1983).

Lima e colaboradores (2011) investigaram a cinética de cristalização não-isotérmica a partir do fundido de blendas de poli(3hidroxibutirato) (PHB) com poliestireno (PS), usando o modelo de Mo que permite o estudo do processo de cristalização em distintos intervalos de cristalinidade. Os autores observaram que os parâmetros de Mo (a e $F_{(T)}$) aumentaram com o grau de cristalinidade, e que valores significativamente mais elevados foram observados na blenda PHB/PS em relação ao PHB puro. O aumento do expoente a , pode estar relacionado ao desenvolvimento de estruturas cristalinas mais complexas, enquanto que os valores mais elevados da constante $F_{(T)}$ indicam que para um dado tempo da cristalização, maior taxa de resfriamento é necessária para obter uma maior conversão. De acordo com os resultados, o modelo descreve de forma satisfatória a cristalização não-isotérmica dos sistemas investigados (LIMA et al., 2011).

Martins e colaboradores aplicaram o modelo de Ozawa no estudo da cinética de cristalização não-isotérmica do poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. O método empregado (modelo de Ozawa) permitiu descrever a cinética de cristalização dinâmica do poliéster e os valores de n (expoente de Avrami) encontrados correspondem a um crescimento de cristais em forma de feixe, em uma faixa ampla de temperatura, sem crescimento esferulítico posterior. Desse modo, a morfologia pode ser determinada segundo o modelo utilizado (MARTINS, NOVACK e GOMES, 1998).

Wang e colaboradores (2014) utilizaram a teoria de Mo no estudo da cinética de cristalização não-isotérmica do polietileno puro de alta densidade (PEAD) e do compósito de PEAD/dióxido de titânio (TiO_2). Comparando o PEAD puro e o compósito PEAD/ TiO_2 , o compósito apresenta os menores valores de $F_{(T)}$. Tal comportamento está relacionado à velocidade de resfriamento necessária para alcançar uma dada cristalinidade em uma unidade de tempo. Desse modo, os autores concluíram que o TiO_2 atua como um agente de nucleação, durante o processo de cristalização, e, como consequência, aumenta a taxa de cristalização total. Todos os resultados apresentados indicam que a análise de Mo é adequado para investigar o processo de cristalização não-isotérmica neste estudo (WANG e ZHANG, 2014).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

De acordo com a proposta desta dissertação, o compósito foi produzido com o uso de hidroxiapatita deficiente de cálcio, polietileno de alta intensidade (PEAD) *grade* BS002W da Braskem e de um antioxidante *Fiberstab* (BASF).

2.2 Equipamentos

Os compósitos foram processados em extrusora dupla rosca, *Tecktril*, L/D=36 e diâmetro de rosca de 20 mm, (Figura 2.(a)). Na sequência, os *pellets* produzidos foram moldados, em injetora *Arburg/Allrounder/270 S*, Figura 2 (b).

Figura 2 - Equipamentos utilizados na produção dos compósitos



(a)

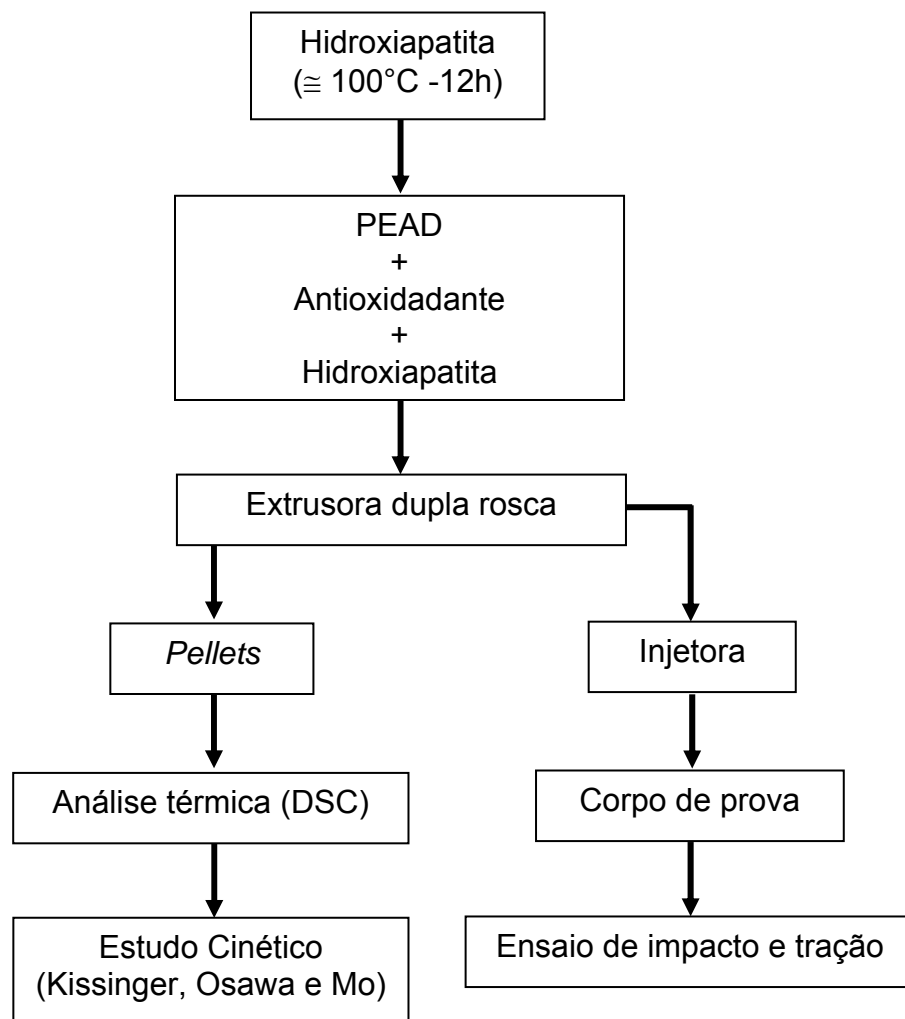


(b)

Legenda: (a) - Extrusora dupla rosca; (b) - Injetora.
Fonte: O autor, 2015.

2.3 Metodologia

Figura 3 - Diagrama de blocos das etapas de processamento e caracterização dos compósitos



Fonte: O autor, 2015.

2.3.1 Descrição da metodologia

O compósito foi produzido com o uso de hidroxiapatita deficiente de cálcio, previamente seca em estufa na temperatura de aproximadamente 100°C por um período de 12 h, de polietileno de alta intensidade (PEAD) e de um antioxidante.

Os compósitos foram processados em extrusora dupla rosca, na sequência, os *pellets* produzidos foram moldados, para a obtenção dos corpos de provas, em injetora, com pressão de 1.400 bar, vazão de 26,00 cm³/s e perfil de temperatura de 170/ 180/ 190/ 200/ 210°C.

Os *pellets* obtidos foram usados na análise de DSC para determinar a energia de ativação (E_a) e os parâmetros cinéticos de Osawa e Mo. Os corpos de provas obtidos pela injetora foram usados nos ensaios de resistência à tração e impacto, com o objetivo de avaliar suas propriedades mecânicas.

2.3.2 Obtenção dos compósitos

Os compósitos foram preparados em câmara de mistura da extrusora e a avaliação do efeito da carga, a hidroxiapatita deficiente de cálcio, no polietileno foi baseada em um planejamento fatorial simples do tipo 2 x 2, onde as variáveis de processo a serem analisadas estão na Tabela 2 (CARNEIRO et al. , 2012).

Tabela 2 – Planejamento experimental do processamento do compósito

Variáveis de processo	Nível Baixo	Nível intermediário	Nível alto
Hidroxiapatita deficiente de cálcio (% , p/p)	5	7	15
Velocidade de mistura (rpm)	200	300	400

Fonte: CARNEIRO et al. , 2012.

As variáveis de resposta adotadas para análise foram Módulo de Elasticidade, Resistência ao Impacto, Grau de Cristalinidade e Índice de Fluidez (CARNEIRO et al. , 2012).

A Tabela 3 ilustra a composição dos compósitos processados bem como a velocidade de rotação da extrusora utilizados neste trabalho.

Tabela 3 - Composição dos compósitos de PEAD e de hidroxiapatita e as velocidades de rotação da extrusora aplicadas ao processo de produção

Amostras	Hidroxiapatita [% , p/p]	PEAD [% , p/p]	Velocidade de rotação [RPM]
C1	5	95	400
C2	5	95	200
C3	15	85	400
C4	7	93	300
Perfil alto	0	100	400
Perfil médio	0	100	300
Perfil baixo	0	100	200

Fonte: O autor, 2015.

2.3.3 Caracterização dos compósitos produzidos

2.3.3.1 Ensaio de resistência à tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Mede-se a variação no comprimento (L) como função da carga (P). Este ensaio é amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais como, por exemplo, o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E). O módulo de Young fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, conforme descrito na Equação (19) (GARCIA, SPIM e SANTOS, 2008).

$$E = \sigma (\text{tensão}) / \varepsilon (\text{deformação}) \quad (19)$$

O ensaio de tração utilizado nesta dissertação foi baseado na norma ASTM D638, corpo de prova Tipo I e velocidade de 20 mm por minuto, em equipamento *EMIC*, modelo DL3000. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada compósito neste ensaio. A Figura 4 (a) e (b) ilustram as fotografias do corpo de prova e do equipamento utilizado neste ensaio, respectivamente.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Apoio Tecnológico (LAPTEC) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ).

Figura 4 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência à tração



(a)



(b)

Legenda: (a) - corpo de prova tipo I; (b) - Equipamento EMIC, modelo DL3000.
Fonte: O autor, 2015.

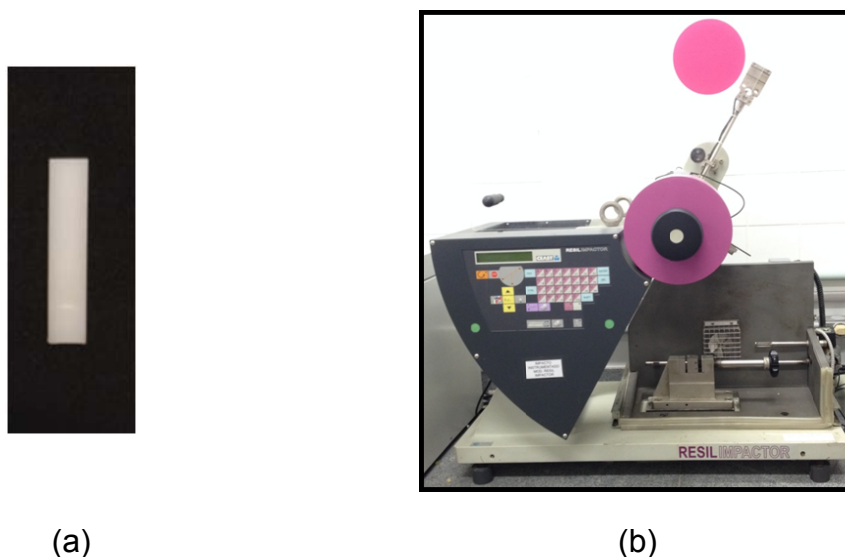
2.3.3.2 Ensaio de resistência ao impacto

Neste ensaio a resistência ao impacto é obtido por meio da queda de um martelo ou pêndulo, a uma altura determinada, sobre o corpo de prova. Os martelos utilizados no ensaio possuem diferentes pesos e podem cair de alturas variáveis (GARCIA, SPIM e SANTOS, 2008).

A análise de resistência ao impacto realizada, nesta dissertação, foi baseada na norma ASTM D256 (ensaio tipo Izod), em equipamento *Resil Impactor*, da *CEAST*, usando martelo de 2J. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada compósito produzido neste ensaio. A Figura 5 (a) e (b) ilustram as fotografias do corpo de prova e do equipamento utilizado neste ensaio, respectivamente.

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Apoio Tecnológico (LAPTEC) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ).

Figura 5 - Equipamento utilizado no ensaio de resistência ao impacto



Legenda: (a) - corpo de prova tipo I; (b) - Equipamento *Resil Impactor*.
Fonte: O autor, 2015.

2.3.3.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a análise térmica exploratória dos compósitos foi utilizado a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises foram realizadas no equipamento Perkin Elmer, modelo STA 6000, Simultaneous Thermal Analyzer. Cada amostra foi colocada em cápsula de alumina, com atmosfera de ar comprimido e massa de 15 mg, aproximadamente. A análise para a caracterização térmica exploratória foi realizada em duas etapas. Não foi avaliado o comportamento no segundo aquecimento com o objetivo de avaliar suas propriedades cinéticas e mecânicas, logo após o seu processamento. Na primeira etapa, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 200°C, com uma taxa de 10 °C/min e a segunda etapa, a amostra foi resfriada de 200 a 30°C; com uma taxa de 10 °C/min. Para cada compósito foram realizados três análises nas mesmas condições. As temperaturas limites para a determinação da área do pico de fusão e a variação de entalpia da fusão (ΔH_f) foram 100 e 165°C.

Os parâmetros de interesse foram: a temperatura de cristalização (T_c); a temperatura de fusão (T_f – correspondente ao primeiro aquecimento); a entalpia de fusão (ΔH_f – medida da área sob a endoterma) e o grau de cristalinidade (X_t

calculado em relação ao PEAD 100% cristalino). Estes parâmetros foram determinados através do programa Pyris Thermal Analysis, versão 10.1.

2.3.3.4 Cinética de cristalização com DSC

Para a cinética de cristalização, os compósitos foram analisados através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando somente a etapa de resfriamento. As análises foram realizadas no equipamento Perkin Elmer, modelo STA 6000, Simultaneous Thermal Analyzer. Cada amostra foi colocada em cápsula de alumina, com atmosfera de ar comprimido e massa de 15 mg, aproximadamente. O procedimento da análise para a cinética de cristalização foi realizado com três etapas, variando somente a taxa de resfriamento da última etapa. Para cada amostra utilizaram-se cinco taxas de aquecimento, 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0°C/min. As etapas realizadas foram: (a) aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 170 °C com uma taxa de 15 °C/min; (b) Isoterma em 170 °C por 5 minutos; (c) Resfriamento de 170 °C até temperatura ambiente com taxas de 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20 °C/min.

Os parâmetros de interesse como a temperatura de cristalização (T_c); a entalpia de cristalização (ΔH_c – medida da área sob a exoterma), e os demais parâmetros específicos para os modelos cinéticos escolhidos, foram obtidos a partir dos termogramas com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis, versão 10.1.

De acordo com as curvas obtidas por meio da técnica de DSC, foram determinados os picos máximos de cristalização (T_p) e a percentagem de cristalização (X_t) nas temperaturas de 110, 111, 112, 113, 114 e 115°C para cada amostra, bem como suas respectivas taxas de resfriamento e o tempo em relação a percentagem de cristalização (20, 40, 60 e 80%).

Neste contexto, os dados obtidos, foram utilizados no estudo cinético com o uso dos modelos de Kissinger e Osawa para determinação da energia de ativação (E_a) e dos parâmetros cinéticos de Osawa ($K_{(T)}$ e m) e M_o ($F_{(T)}$ e a), do processo de cristalização não isotérmico.

Os ensaios de análise térmica DSC foram realizados no Laboratório de Biomateriais do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ-Nova Friburgo).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedades de resistência mecânica

A Tabela 4 apresenta os resultados do Módulo de elasticidade à tração de cinco corpos de prova produzidos para cada compósito produzido. Observa-se que o módulo variou de 939 a 1.236 MPa, indicando que a adição da hidroxiapatita deficiente de cálcio proporcionou um aumento no módulo de elasticidade do PEAD puro, o que sinaliza potencial de uso dos compósitos como material bioativo. Apesar da incorporação de um material inorgânico e frágil (HA) ao polímero, não levou a um decréscimo das características da matriz polimérica. Deve-se ressaltar que a adição da HA proporciona uma maior bioatividade ao material. É importante também ressaltar que, a empresa Hiper Metal relata nas suas especificações que o polietileno tem faixa de temperatura de uso entre - 40 e 90°C. Desse modo, o uso deste compósito como biomaterial é viável, uma vez que a temperatura corpórea fica na faixa de 35 a 37°C, com pouca variação.

Tabela 4 - Módulo elástico dos compósitos bioativos produzidos

	C1	C2	C3	C4
% HA	5	5	15	7
Velocidade de rotação (rpm)	400	200	400	300
Média	1.016 ± 62	939,00 ± 54	1.236 ± 52	1.036 ± 29

Fonte: O autor, 2015.

A resistência ao impacto dos compósitos é uma outra propriedade mecânica, também, importante. A Tabela 5 contém os resultados de resistência ao impacto, para os compósitos e para o polietileno sem adição de hidroxiapatita deficiente de cálcio, com variação de velocidade de processamento, denominado perfil. Pode-se observar na Tabela 5 que a incorporação de HA na matriz de PEAD levou ao

decréscimo dos valores de resistência ao impacto. Em resumo, à medida que o teor de HA aumenta, houve o aumento da rigidez e decréscimo da resistência ao impacto e grau de cristalinidade.

Tabela 5 - Resistência ao Impacto (J/m) dos compósitos de HA e PEAD e dos perfis sem a adição de HA

	C1	C2	C3	C4	Perfil baixo	Perfil médio	Perfil alto
% HA	5	5	15	7	0	0	0
Velocidade de rotação (rpm)	200	400	400	300	200	300	400
Média (J/m)	183 ± 12	172 ± 6	122 ± 8	149 ± 6	525 ± 17	490 ± 23	496 ± 20

Fonte: O autor, 2015.

Estes resultados são esperados, já que a hidroxiapatita deficiente de cálcio é uma cerâmica, isto é, um material frágil, que leva ao decréscimo da resistência ao impacto (CARNEIRO et al. , 2012). Entretanto, quando se avalia este compósito como biomaterial, esta menor resistência ao impacto, pode ser compensada pela bioatividade que a adição da hidroxiapatita deficiente em cálcio favorece. Desse modo, com esta adição, o polietileno de alta densidade torna-se um material bioativo, que é capaz de interagir intimamente com o tecido vivo sem a intervenção de tecido fibroso.

O PEAD puro é um material bioinerte e/ou biotolerável em relação ao tecido ósseo. Este material puro propicia o encapsulamento do implante por uma camada de tecido fibroso. Esta camada fibrosa é não aderente e impossibilita a interação direta entre o implante e o tecido ósseo, podendo levar à instabilidade e falha. Por outro lado, a produção de um biomaterial com módulo de elasticidade maior que do polímero puro, mas que ainda possibilite esculpir, moldar e ajustar o implante é o objetivo de diversas pesquisas (CARNEIRO et al. , 2012). Já que o próprio tecido ósseo é um compósito de fosfato de cálcio ou hidroxiapatita deficiente de cálcio e colágeno, assim é interessante a síntese de um material compósito de matriz polimérica com componente bioativo para substituir o tecido ósseo.

Em termos das propriedades mecânicas, em resumo, os compósitos à base de PEAD/HA apresentam elevada rigidez e baixa resistência ao impacto; entretanto deve-se ressaltar a bioatividades desses materiais.

3.2. Propriedades térmicas através da técnica de DSC

A Tabela 6 apresenta os parâmetros determinados pela análise térmica exploratória utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial, DSC, para os compósitos produzidos neste trabalho. De um modo geral, todas as amostras apresentam temperaturas de fusões próximas e similares em relação à temperatura de fusão do PEAD. As amostras processadas sem adição de hidroxiapatita deficiente de cálcio e com diferentes velocidades de rotação; perfis alto, médio e baixo também apresentaram temperaturas de fusão similares as do material. Estes resultados são similares aos dados encontrados na literatura (COUTINHO, MELLO e SANTA MARIA, 2003), (ARAÚJO, 2009).

Tabela 6 - Resultados da análise térmica exploratória dos compósitos produzidos

Amostra	Teor de HA (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Temperatura de fusão (°C)	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J/g)	(%) cristalização
Média C1	5	400	140	170	58
Média C2	5	200	141	163	56
Média C3	15	400	139	157	54
Média C4	7	300	138	188	64
Média Virgem	0	0	139	217	74
Perfil baixo	0	200	140	170	58
Perfil médio	0	300	140	184	63
Perfil alto	0	400	140	173	59

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados obtidos nos ensaios de DSC, na etapa de aquecimento, proporcionaram informações importantes sobre o grau de cristalinidade dos compósitos. De acordo com Araújo (2009) a partir dos valores de ΔH de fusão dos compósitos e do polietileno, observa-se que, se o valor médio de ΔH de fusão dos compósitos for menor que 80% do valor do ΔH de fusão do PEAD, significa que a fibra interfere no grau de cristalinidade do composto obtido.

Os dados obtidos revelam que o aumento do teor de HA, bem como o decréscimo da velocidade tendem a diminuir o grau de cristalinidade da matriz de PEAD. Tal comportamento deve-se ao fato de que a incorporação de maior teor de HA dificulta o processo de cristalização da matriz de PEAD, levando ao decréscimo do grau de cristalinidade. Já o decréscimo da velocidade de processamento parece não ter afetado significativamente na cristalinidade da matriz de PEAD.

A Tabela 7 apresenta os valores das temperaturas dos picos de cristalização obtidos na etapa de resfriamento, com diferentes velocidades de resfriamento para todas as amostras produzidas. Estes resultados foram utilizados no estudo da cristalização não-isotérmica.

Tabela 7 - Temperatura de cristalização (T_p) nas diferentes taxas de resfriamento (ϕ)

Composição	($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)				
	2,5	5,0	10	15	20
C1 (5%HA/400 rpm)	120	118	115	113	114
C2 (5%HA/200 rpm)	121	118	115	112	112
C3 (15%HA/400 rpm)	121	118	115	113	113
C4 (7%HA/300 rpm)	120	118	116	114	112
Virgem (0%HA/0 rpm)	121	117	115	112	115
Perfil baixo (0%HA/200 rpm)	119	120	115	113	112
Perfil médio (0%HA/300 rpm)	120	119	115	113	112
Perfil alto (0%HA/400 rpm)	121	119	114	113	113

Fonte: O autor, 2015.

Pode-se observar na Tabela 7 uma tendência diminuição da temperatura de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento para todos os materiais produzidos, mantendo temperaturas de cristalização similares em cada taxa de resfriamento. Entretanto, pode-se observar que, na taxa de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, as amostras C1, C2, C3, virgem e perfil alto não seguiram a proporção de diminuir a temperatura do pico de cristalização em relação a taxa de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (LIMA et al., 2011). Este fato, pode ser justificado pelo resfriamento mais rápido, que leva a um menor tempo para a nucleação e para o crescimento dos cristais, o que pode dificultar a determinação da temperatura de cristalização, promovendo uma incoerência no valor encontrado da temperatura de cristalização com a taxa de resfriamento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (COSTA et al., 2014).

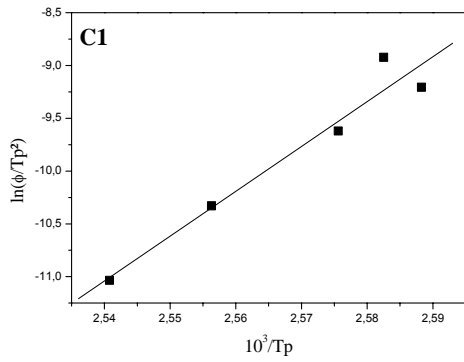
3.3. Determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger e de Osawa

De acordo com os resultados incoerentes do estudo cinético de cristalização foram escolhidas apenas as amostras C1, C2, C3, perfil baixo e perfil alto para apresentar os resultados neste trabalho.

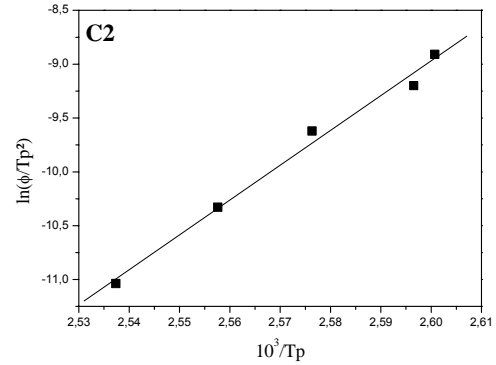
Com as temperaturas dos picos de cristalização (T_p) e as taxas de resfriamento (ϕ) utilizadas e listadas na Tabela 7, a energia de ativação pode ser obtida por meio do método descrito por Kissinger (Equação 1).

A energia de ativação foi calculada considerando a inclinação da reta obtida no gráfico $\ln(\phi/T_p)$ versus $10^3/T_p$, multiplicado pela constante universal R dos gases ideais ($8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Os gráficos para determinar as energias de ativação dos experimentos escolhidos são apresentados na Figura 6 e os resultados são mostrados na Tabela 8. Pode-se observar que todos os coeficientes de correlação ficaram acima de 0,9, indicando alguma perda na correlação linear, o que pode ser aceitável, devido à existência de material inorgânico na matriz polimérica.

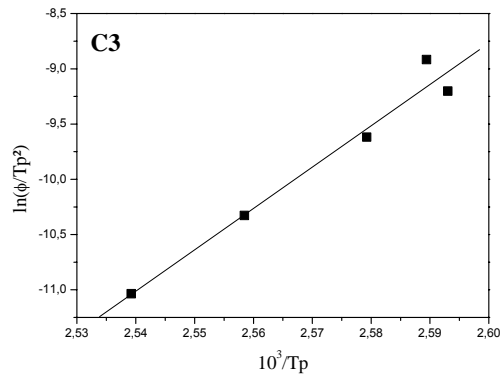
Figura 6 - Determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger



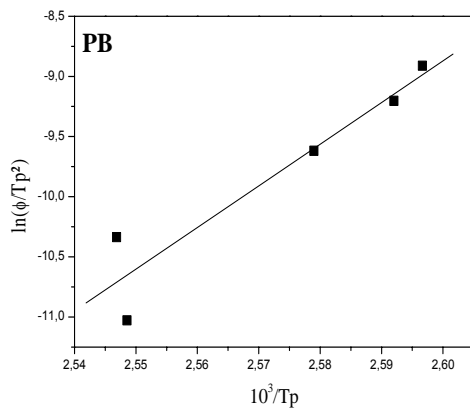
(a)



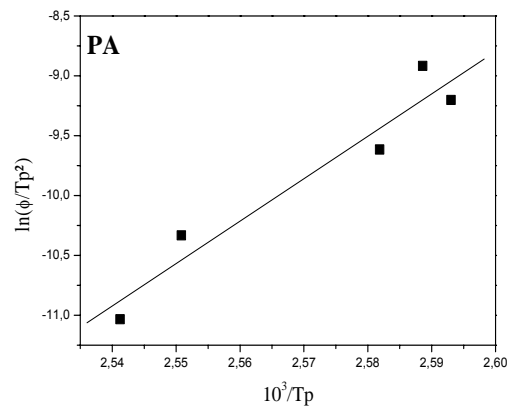
(b)



(c)



(d)



(e)

Legenda: (a) - C1 (5%HA/400 rpm); (b) - C2 (5%HA/200 rpm); (c) - C3 (15%HA/400 rpm);
(d) - Perfil baixo (0%/200rpm); (e) - Perfil alto (0%/400rpm).

Fonte: O autor, 2015.

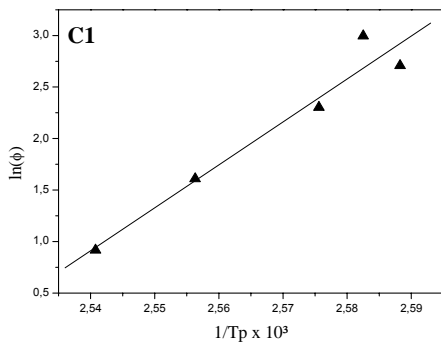
Tabela 8 - Resultado das energias de ativação determinadas pelo método de Kissinger

Amostra	Kissinger	
	Coeficiente de correlação (r^2)	Energia de Ativação (KJ/mol)
C1(5%HA/400 rpm)	0,974	353
C2(5%HA/200 rpm)	0,995	269
C3(15%HA/400 rpm)	0,984	311
Perfil Baixo(0%HA/200 rpm)	0,950	288
Perfil Alto(0%HA/400 rpm)	0,965	295

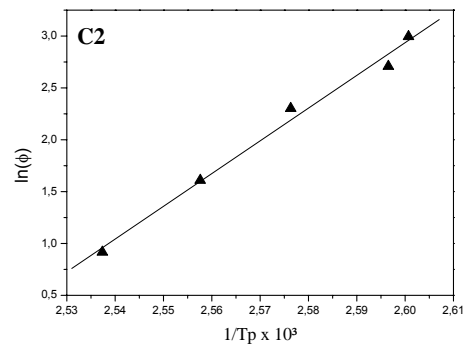
Fonte: O autor, 2015.

Com as temperaturas dos picos de cristalização (T_p) e as taxas de resfriamento (ϕ) utilizadas (Tabela 7), a energia de ativação pode ser obtida por meio do método descrito por Osawa (Equação 9). A energia de ativação foi calculada considerando a inclinação da reta obtida no gráfico $\ln(\phi)$ versus $1/T_p \times 10^3$, multiplicando pela constante R dos gases ideais. Os gráficos para determinar as energias de ativação dos experimentos escolhidos estão ilustrados na Figura 7 e os resultados são apresentados na Tabela 9.

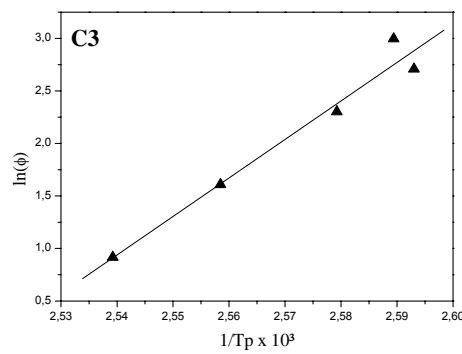
Figura 7 - Determinação da energia de ativação pelo método de Osawa



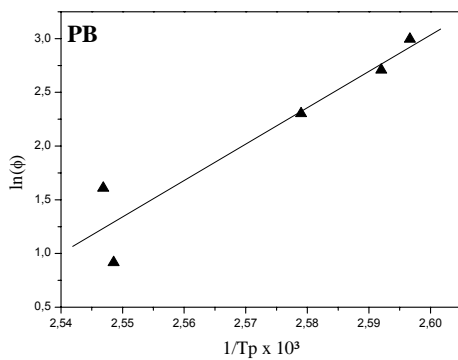
(a)



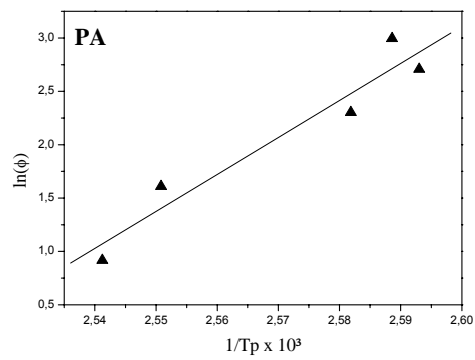
(b)



(c)



(d)



(e)

Legenda: (a) - C1 (5%HA/400 rpm); (b) - C2 (5%HA/200 rpm); (c) - C3 (15%HA/400 rpm);
(d) - Perfil baixo (0%/200rpm); (e) - Perfil alto (0%/400rpm).

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 9 - Resultado das energias de ativação determinadas pelo método de Osawa

Amostra	Osawa	
	Coefficiente de correlação (r^2)	Energia de Ativação (KJ/mol)
C1 (5%HA/400 rpm)	0,973	347
C2 (5%HA/200 rpm)	0,995	262
C3 (15%HA/400 rpm)	0,983	305
Perfil Baixo (0%HA/200 rpm)	0,948	281
Perfil Alto (0%HA/400 rpm)	0,964	288

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que os valores das energias de ativação obtidas pelos métodos de Kissinger e Ozawa foram similares. Os coeficientes de correlação dos dois métodos apresentaram desvios da linearidade, o que produz uma faixa de variação maior dos valores das energias de ativação destes compósitos. Os valores dos coeficientes de correlação foram maiores que 0,9, indicando alguma perda na correlação linear. Isto pode ser aceitável por se tratar de materiais compósitos e não de uma matriz polimérica pura. Por outro lado, foi observado também que o maior desvio da linearidade das energias de ativação calculadas pelos dois métodos foi dos perfis (baixo e alto), onde não existe adição de hidroxiapatita deficiente de cálcio.

A amostra C2, 5% de hidroxiapatita deficiente de cálcio e velocidade de processamento de 200 rpm, apresentou o menor valor de energia de ativação (262 kJ/mol). Esta amostra foi, também, a que apresentou menor desvio da linearidade, R^2 (0,995) nos dois métodos utilizados. Pode-se observar que a energia de ativação desta amostra, com menor velocidade de rotação, apresentou valor muito semelhante aquelas dos perfis, amostras sem adição HA. A menor velocidade de mistura, ou seja, maior tempo de residência do material dentro da extrusora, provavelmente levou a uma melhor dispersão da carga HA na matriz de PEAD, gerando núcleos de cristalização e favorecendo o processo de cristalização.

Os valores mais elevados de energia de ativação de cristalização são das amostras C1 e C3, onde apresentam maiores velocidades de rotação e teores diferentes de hidroxiapatita deficiente de cálcio. Os valores das energias de ativação destas duas amostras foram similares, o que indica que o aumento do teor de hidroxiapatita deficiente de cálcio dificulta o processo de cristalização. No caso da velocidade de rotação, seu aumento levou ao aumento da energia de ativação. Tal comportamento provavelmente, por estar relacionado ao menor tempo de permanência do material dentro da extrusora, não permitiu uma dispersão eficiente da carga na massa fundida e, conseqüentemente, dificultando o processo de cristalização.

Tabela 10 - Energia de ativação (E_a) calculada pelos métodos de Kissinger e de Ozawa

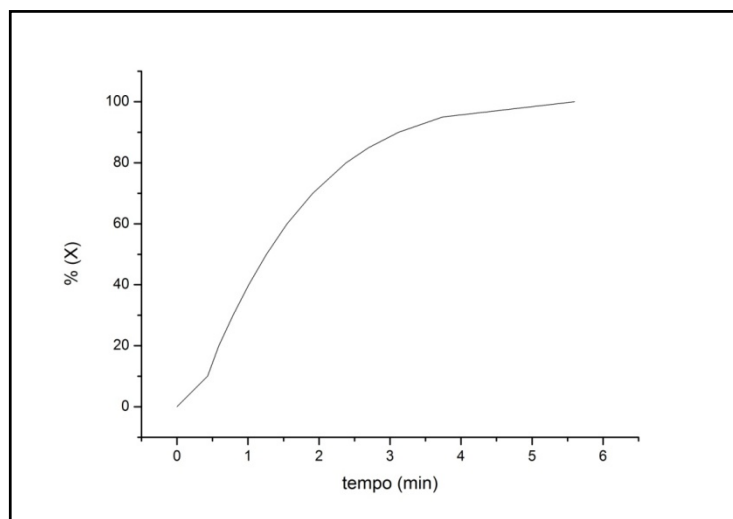
Amostra	Kissinger		Ozawa	
	r^2	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a (kJ/mol)
C1(5%HA/400 rpm)	0.974	353	0.973	347
C2(5%HA/200 rpm)	0.995	269	0.995	262
C3(15%HA/400 rpm)	0.984	311	0.983	305
Perfil Baixo (0%HA/200 rpm)	0.965	295	0.964	288
Perfil Alto (0%HA/400 rpm)	0.950	288	0.948	281

Fonte: O autor, 2015.

3.4. Teoria de Ozawa-Avrami para nucleação

Com os percentuais de cristalização correspondentes às temperaturas de 110, 111, 112, 113, 114 e 115 °C, para as taxas de resfriamento de 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min, foram traçados os gráficos apresentados na Figura 8. Pelas inclinações das retas obtidas no gráfico $\ln [-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln (\phi)$ foram determinados os expoentes de Ozawa-Avrami. A Tabela 11 mostra os parâmetros do método de Ozawa-Avrami.

Figura 8 - Porcentagem de cristalização em função do tempo (min) para a amostra C1 com taxa de resfriamento de 5 °C/min



Fonte: O autor, 2015.

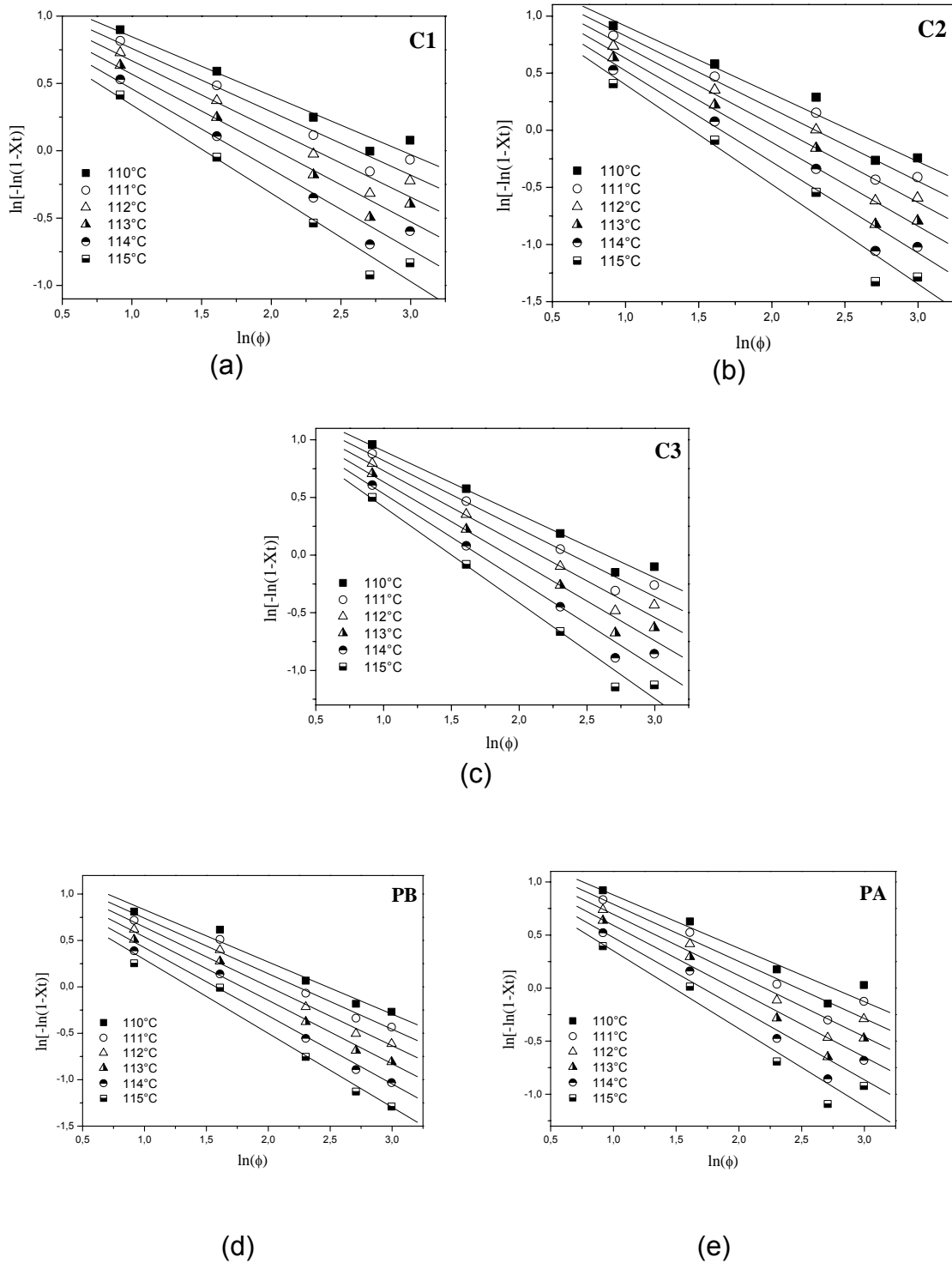
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do método Ozawa-Avrami

C1 (5%HA/400 rpm)			
T (°C)	K(t)	m	r²
110	1,2829	0,4369	0,9799
111	1,2296	0,4700	0,9799
112	1,1744	0,5064	0,9800
113	1,1157	0,5474	0,9804
114	1,0555	0,5961	0,9818
115	0,9947	0,6551	0,9842
C2 (5%HA/200 rpm)			
T (°C)	K(t)	m	r²
110	1,5073	0,5941	0,9749
111	1,4613	0,6358	0,9756
112	1,4149	0,6827	0,9763
113	1,3655	0,7353	0,9767
114	1,3185	0,7978	0,9771
115	1,2707	0,8724	0,9773
C3 (15%HA/400 rpm)			
T (°C)	K(t)	m	r²
110	1,4540	0,5504	0,9875
111	1,4113	0,5909	0,9880
112	1,3685	0,6367	0,9884
113	1,3256	0,6898	0,9891
114	1,2843	0,7526	0,9901
115	1,2501	0,8321	0,9916
Perfil Alto (0%HA/400 rpm)			
T (°C)	K(t)	m	r²
110	1,3809	0,5030	0,9631
111	1,3271	0,5379	0,9648
112	1,2711	0,5766	0,9663
113	1,2102	0,6198	0,9679
114	1,1467	0,6702	0,9695
115	1,0832	0,7322	0,9711
Perfil Baixo (0%HA/200 rpm)			
T (°C)	K(t)	m	r²
110	1,3951	0,5630	0,9862
111	1,3402	0,5990	0,9866
112	1,2832	0,6391	0,9869
113	1,2213	0,6829	0,9871
114	1,1571	0,7342	0,9873
115	1,0916	0,7961	0,9869

Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 11 ilustra os resultados que mostram que os valores dos coeficientes de correlação (R^2) foram próximos de um, indicando que o método Osawa-Avrami pode ser aplicado para os materiais estudados neste trabalho. Pode-se observar na Figura 9, que para a mesma amostra, o método de Osawa-Avrami apresentou retas aproximadamente paralelas, o que indica mecanismos de cristalização similares e cinética (morfologia) de crescimento dos cristais também similares. Todos os coeficientes de correlação apresentados na Tabela 11 foram maiores que 0,9; mas não ficaram muito acima deste valor, indicando alguma perda na correlação linear. Estas perdas podem estar associadas a uma pequena percentagem de cristalização secundária.

Figura 9 - Gráficos de Osawa-Avrami para cristalização não-isotérmica



Legenda: (a) - C1 (5%HA/400 rpm); (b) - C2 (5%HA/200 rpm); (c) - C3 (15%HA/400 rpm);
(d) - Perfil baixo (0%/200rpm); (e) - Perfil alto (0%/400rpm).

Fonte: O autor, 2015.

Entretanto, apesar dos coeficientes de correlação serem próximos de um, quando se avaliam as velocidades de cristalização do método de Ozawa-Avrami e os valores das energias de ativação determinadas pelo método de Kissinger e Osawa, pode-se observar resultados não coerentes.

O compósito, C2 (5%HA/200 rpm), com menor energia de ativação, apresentou uma maior velocidade de cristalização, $K(t)$, entre 1,5 e 1,2. E o compósito, C1 (5%HA/400 rpm), com maior energia de ativação tem menor velocidade de cristalização, $K(t)$ entre 1,2 e 0,9. Entretanto, o compósito com maior teor de hidroxiapatita deficiente de cálcio, C3 (15%HA/400 rpm), apresentou elevada energia de ativação e velocidade de cristalização intermediária em relação aos compósitos C1 e C2, $K(t)$ entre 1,4 e 1,2. É importante salientar que os valores das velocidades de cristalização foram bem próximos para todas as amostras.

Os resultados, aparentemente, inconclusivos pode ser devido à escolha das temperaturas utilizadas para determinar a velocidade de cristalização pelo método Ozawa-Avrami, Tabela 11. As temperaturas foram poucas, próximas e na faixa de cristalização de 60 a 85%, como pode ser visualizado na Figura 8 e confirmado com os valores da Tabela 12. Uma pequena variação na percentagem de cristalização com o tempo também pode ser observada. Isto pode justificar o não ajuste do modelo de Ozawa-Avrami aos compósitos produzidos nesta dissertação.

Por outro lado, as velocidades de cristalização, $K(t)$ e as energias de ativação para os perfis, PEAD sem hidroxiapatita deficiente de cálcio, foram similares, o que indica que o processo provavelmente não produziu uma dispersão homogênea da hidroxiapatita deficiente de cálcio na matriz de polímero.

Na Tabela 12 o exemplo mostrado é a amostra C1, com taxa de resfriamento de 5 °C/min e temperatura de cristalização (T_p) de 118,19 °C/min.

Tabela 12 - Dados retirados da análise de DSC para calcular os parâmetros cinéticos de Osawa

Temperatura inicial (°C): T_0	Temperatura final (°C): T_f	Temperatura de cristalização (°C): T_c	ΔH_c (J/g) total	Tempo (min)	Percentagem de cristalização X_t (%)
123	95	123	166,83	0	0
123	95	121	166,83	0,43	10
123	95	120	166,83	0,59	20
123	95	119	166,83	0,79	30
123	95	118	166,83	1,01	40
123	95	117	166,83	1,26	50
123	95	115	166,83	1,55	60
123	95	113	166,83	1,91	70
123	95	111	166,83	2,38	80
123	95	110	166,83	2,70	85
123	95	107	166,83	3,12	90
123	95	104	166,83	3,74	95
123	95	95	166,83	5,60	100

Fonte: O autor, 2015.

3.5 Teoria de Mo: Cinética de cristalização não-isotérmica

A teoria desenvolvida por Mo também foi empregada neste trabalho durante o estudo da cristalização a frio em condições não-isotérmicas dos materiais produzidos.

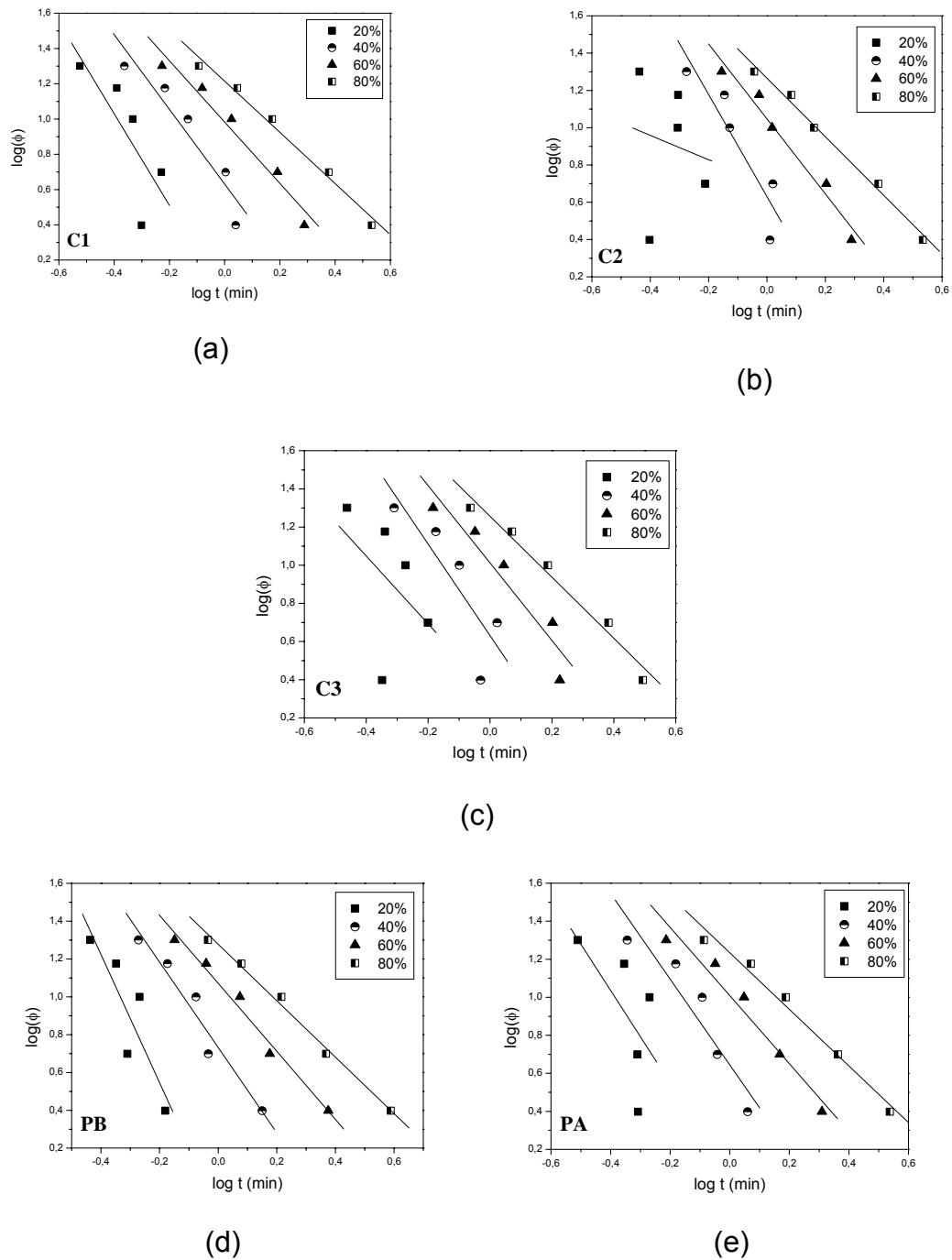
Pode-se observar pela Figura 10 e através dos resultados apresentados na Tabela 13, com cinco taxas de resfriamento, que nas menores percentagens de cristalização o método de Mo apresentou um grande desvio da linearidade, com coeficiente de correlação bem menor que um. Com o aumento da percentagem de cristalização, o desvio da linearidade diminui, e assim, os valores do coeficiente de correlação ficam bem próximos de 1.

Tabela 13 - Dados obtido do DSC para avaliar o método de Mo com cinco taxas de resfriamento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min

C1 (5%HA/400 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	1,0216	4,2785	9,6161	16,3870
a	2,5991	2,1173	1,7386	1,4506
R	0,7857	0,9499	0,9800	0,9930
C2 (5%HA/200 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	4,9831	4,2726	11,1506	18,4246
a	0,6538	2,738	2,0117	1,5696
R	0,1590	0,9166	0,9837	0,9954
C3 (15%HA/400 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	2,1767	4,2716	10,2707	18,0592
a	1,7758	2,4007	2,0285	1,5988
R	0,4701	0,8525	0,9511	0,9871
Perfil Alto (0%HA/400 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	1,15371	4,4096	10,2093	17,1553
a	2,4339	2,2522	1,7904	1,489
R	0,6253	0,9377	0,9777	0,9911
Perfil Baixo (0%HA/200 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	1,3570	5,3975	11,7896	18,9626
a	3,3923	2,2573	1,7977	1,4919
R	0,8785	0,9755	0,9913	0,9963

Fonte: O autor, 2015.

Figura 10 - Gráfico obtido pelo método de Mo com cinco taxas de resfriamento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min



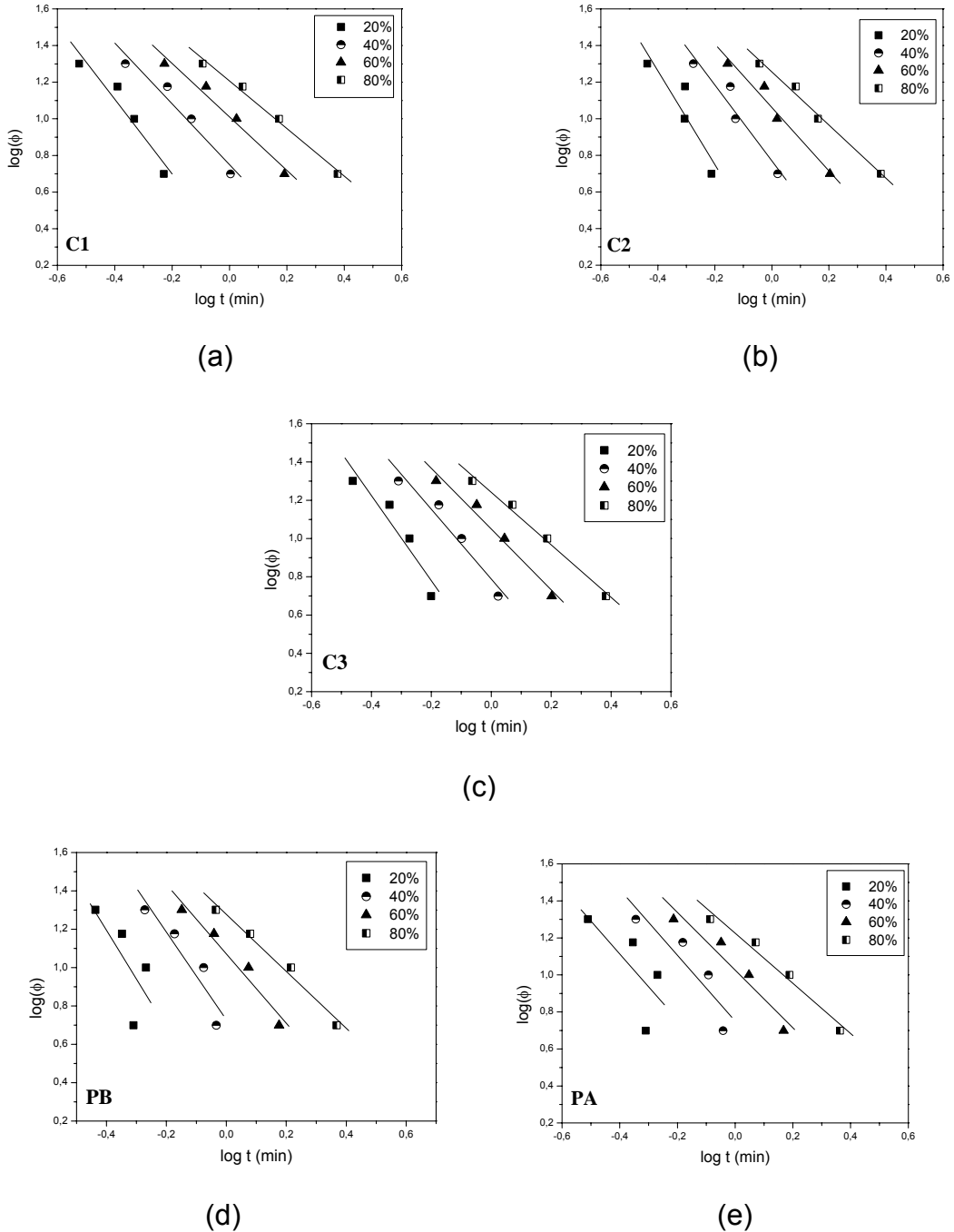
Legenda: (a) - C1 (5%HA/400 rpm); (b) - C2 (5%HA/200 rpm); (c) - C3 (15%HA/400 rpm);
(d) - Perfil baixo (0%/200rpm); (e) - Perfil alto (0%/400rpm).

Fonte: O autor, 2015.

Ao se eliminar a taxa de resfriamento de 2,5 °C/min, ficando com somente quatro pontos para traçar os gráficos do método de Mo, observou uma maior linearidade nas menores percentagens de cristalização. Esta observação pode ser visualizada na Figura 11 e na Tabela 14, onde estão apresentados os valores dos coeficientes de correlações com as cinco taxas de resfriamento.

Estes resultados mostraram que o modelo de Mo e de Osawa-Avrami não foram capazes de definir o comportamento cinético dos materiais produzidos nesta dissertação.

Figura 11 - Gráfico obtido pelo método de Mo com quatro taxas de resfriamento: 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min



Legenda: (a) - C1 (5%HA/400 rpm); (b) - C2 (5%HA/200 rpm); (c) - C3 (15%HA/400 rpm);
(d) - Perfil baixo (0%/200rpm); (e) - Perfil alto (0%/400rpm).

Fonte: O autor, 2015.

Tabela 14 - Dados obtidos do DSC para avaliar o método de Mo com quatro taxas de resfriamento: 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min

C1 (5%HA/400 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	1,9588	5,6208	10,2376	16,0916
a	2,0369	1,6592	1,4607	1,2986
R	0,9607	0,9753	0,9865	0,9946
C2 (5%HA/200 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	1,7250	5,8803	11,5133	18,0094
a	2,5633	2,0764	1,7294	1,4512
R	0,9095	0,9641	0,9838	0,9939
C3 (15%HA/400 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	2,1592	6,1390	11,2021	17,4381
a	2,2250	1,8241	1,5880	1,3723
R	0,9468	0,9737	0,9867	0,9945
Perfil Alto (0%HA/400 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	2,5281	5,6311	10,6145	16,8035
a	1,7767	1,7775	1,557	1,3547
R	0,7170	0,9036	0,9615	0,9853
Perfil Baixo (0%HA/200 rpm)				
	20%	40%	60%	80%
F(t)	1,4962	5,3296	11,7787	18,9321
a	2,5497	2,2904	1,8108	1,4852
R	0,7027	0,9342	0,9769	0,9904

Fonte: O autor, 2015.

O objetivo deste trabalho foi produzir um material bioativo. A bioatividade promove a formação de fosfato de cálcio na superfície do implante. Assim, a osteointegração é acelerada, diminuindo o tempo de recuperação do paciente. Os biomateriais formados com fosfato de cálcio, que é a principal composição da parte inorgânica dos tecidos ósseos, são frágeis e, assim, impede sua aplicação em determinadas solicitações mecânicas. Neste contexto, o compósito de PEAD com fosfato de cálcio pode conciliar as propriedades mecânicas do polímero, com a bioatividade do fosfato de cálcio. Assim, se o fosfato de cálcio dificulta a cristalização, ele favorece a bioatividade.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados dos ensaios de tração, a adição da hidroxiapatita deficiente de cálcio proporciona um aumento no módulo de elasticidade do polietileno de alta densidade o que promove uma maior bioatividade ao material.

Os compósitos sintetizados, com algum teor de hidroxiapatita deficiente de cálcio, apresentaram valores de resistência ao impacto bem menores em relação aos perfis (PEAD sem HA). Tal comportamento se deve à maior rigidez dos compósitos.

Todas as amostras apresentaram temperaturas de fusões próximas e parecidas com a temperatura de fusão do PEAD sem processar (virgem). Observou-se que a adição de hidroxiapatita deficiente de cálcio com diferentes velocidades de rotação interfere no grau de cristalinidade do PEAD, diminuindo-o.

No estudo da cristalização não-isotérmica observou-se uma diminuição da temperatura de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento para todos os materiais produzidos, entretanto, na taxa de 20 °C/mim, as amostras C1, C2, C3, virgem e perfil alto não seguiram o comportamento esperado.

Os valores das energias de ativação obtidas pelos métodos de Kissinger e Ozawa foram similares. A amostra C2, com 5% de hidroxiapatita deficiente de cálcio e velocidade de processamento de 200 rpm foi a que apresentou menor valor da energia de ativação encontrada, 262 kJ/mol, foi também o que apresentou menor desvio da linearidade e que mais se assemelhou dos perfis.

Os valores mais elevados, bem como similares, de energia de ativação são das amostras C1 e C3, que apresentam maiores velocidades de rotação e teores diferentes de hidroxiapatita deficiente de cálcio. Desse modo, conclui-se que o teor de hidroxiapatita deficiente de cálcio não favorece o processo de cristalização, mas sim a velocidade de rotação, já que favorece a dispersão da carga e esta bem dispersa, dificulta o processo de cristalização.

Na aplicação do método de Osawa-Avrami os coeficientes de correlação foram maiores que 0,9, indicando alguma perda na correlação linear. Estas perdas podem estar associadas a uma pequena percentagem de cristalização secundária.

A velocidade de cristalização, $k_{(T)}$, obtidas foram bem próximas para todas os compósitos. A adição de hidroxiapatita deficiente de cálcio deveria promover velocidades de cristalização diferentes. Os resultados obtidos, pode ser devido à escolha das temperaturas utilizadas para determinar a velocidade de cristalização pelo método Ozawa-Avrami. As temperaturas foram poucas, próximas e na faixa de cristalização de 60 a 85% de cristalização, onde tem uma pequena variação na percentagem de cristalização com o tempo. Isto pode justificar o não ajuste do modelo de Ozawa-Avrami ao material produzido nesta dissertação.

Na aplicação do método de Mo no estudo da cristalização a frio, as menores percentagens de cristalização apresentaram um grande desvio da linearidade, com coeficiente de correlação bem menor que 1, e com o aumento da percentagem de cristalização, o desvio da linearidade diminui, ficando próximo de 1.

Os resultados obtidos mostraram que o modelo de Mo e de Osawa-Avrami não foram capazes de definir o comportamento cinético dos materiais produzidos nesta dissertação.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo em vista os resultados alcançados neste trabalho, sugere-se como complementação e aprimoramento deste estudo.

- (i) Comparar os resultados obtidos de cinética de cristalização não-isotérmica com o sistema isotérmico (Avrami);
- (ii) Avaliar outros métodos cinéticos num sistema não isotérmico que representem melhor o comportamento cinético do material processado;
- (iii) Determinar as constantes de Ozawa-Avrami, com escolha de temperaturas na qual a faixa de cristalização será maior que 60 e 85%, aumentando, desse modo, a variação na percentagem de cristalização em função do tempo;
- (iv) Definir melhores taxas de resfriamento, com o objetivo de diminuir o desvio linear entre os pontos e, assim, determinar os parâmetros de Mo;
- (v) Estabelecer novas condições de processamento, visando uma dispersão da carga HA com maior eficiência;
- (vi) Avaliar a morfologia dos compósitos produzidos por microscópio eletrônico de varredura, para uma melhor correlação com dados de análise térmica obtidos.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E 698-79: Arrhenius kinetic constants for thermally unstable material*, Philadelphia, 1984.
- ARAÚJO, J. R. *Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reforçados com Fibra de Curauá obtidos por Extrusão e Injeção*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- ASHBY, M. F. Criteria for Selection the Components of Composites. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 41, n. 5, p. 1313-1335, 1993.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 3, p. 35-42, 2007.
- BET, M. R.; GOISSIS, G.; PLEPIS, A. M. G. Compósitos Colágeno Aniônico: Fosfato de Cálcio. Preparação e Caracterização. *Química Nova*, v. 20, n. 5, p. 475-477, 1997.
- BUDINSKI, K. G. *Engineering Materials: properties and selection*. 5th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
- CARNEIRO, G. N.; LIMA, M. A.; MELENGATE, G. S.; ANDRADE, M. C.; SILVA, A. L. N. Propriedade Mecânica do Compósito de Polietileno e Fosfato de Cálcio Utilizado como Biomaterial. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20, 2012, Joinville, SC. *Anais do 20º Congresso Brasileiro de* Joinville, SC, 2012.
- CEBE, P. Non-isothermal crystallization of poly (ether ether ketone) - Aromatic polymer composite. *Polymer Composites*, v. 9, p. 271-279, 1988
- COSTA, H. M.; ANDRADE, M. C.; LESSA, M. D.; RAMOS, V. D. Cinética de Cristalização Não-isotérmica de Resíduos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). *Polímeros*, v. 24, n. 4, p. 521-528, 2014.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003
- DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. *Princípios e aplicações de análise térmica*. São Carlos, SP: Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo, 2012. Material de Apoio-Curso Teórico e Prático.

EDER, M.; WLOCHOWICZ, A. Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene. *Polymer*, v. 24, n. 12, p. 1593–1595, 1983.

ERAUSKIN, E., GUTIÉRREZ, M., LLORCA, J. Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites for Aeroengine Application. *Ceramic and Metal Matrix Composites*, p. 761-768, 1997.

FARIA, M. H. A; SILVA, G.; LAMAS, W. Q. Estudo da Necessidade de Desenvolvimento de Materiais para Implantes Ósseos de Baixo Custo Econômico. In: CONGRESO INTERNACIONAL DE COOPERACIÓN UNIVERSIDAD-INDUSTRIA, 4., 2012, Taubaté. *The 4th International Congress University Industry Cooperation* = Congreso Internacional de Cooperación Universidad-Industria, Taubaté, SP, 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. *Ensaio dos Materiais*. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Química Nova*, v.33, n. 6, p.1352-1358, 2010.

HOLLIDAY, E. L. *Composite Materials*. New York : Elsevier, 1966.

LEE, J.S., HSU, C.K., CHANG, C.L. A Study on the Thermal Decomposition Behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 173-176, 2002.

LEGEROS, R. Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. In: MYERS, H. M. (Ed). *Monographs in Oral Science*. Basel, Switzerland : S. Karger, 1991. Cap. 15.

LIMA, C. V.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Estudo da Cinética da Cristalização Não-Isotérmica de Blendas PHB/PS Utilizando o Modelo de Mo. In: Congresso Brasileiro de Polímeros , 11., 2011, Campos do Jordão, SP. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Campos do Jordão, SP, 2011.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly (Aryl Ether Ether Ketone). *Polymer Engineering & Science*, v. 37, p. 568-575, 1997.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G, MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro : E-papers, 2001.

MARTINS, J. C. A.; NOVACK, K. M. E GOMES; A. S. Estudo Cinético da Cristalização Dinâmica de um Poliéster Líquido-Cristalino Termotrópico com Espaçadores Flexíveis na Cadeia Principal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun, 1998.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Artliber, 2009.

OLIVEIRA, M. V. *Desenvolvimento de revestimento poroso de titânio para implantes cirúrgicos*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ-RJ, Rio de Janeiro. 2003.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, v. 12, p. 150-158, 1971

PARK, J.; LAKES, R. S. *Biomaterial: An Introduction*. 3rd ed. New York: Springer, 1998.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. *Dental Press Periodontia Implantology*, v. 1, n. 3, p. 39-50, 2007.

SILVA, G.; MATTOS, E. C.; NAKAMURA N. M. Aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial no Estudo da Cinética de Transição $\alpha \rightarrow \delta$ HMX. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 889-891, 2004.

SILVA, G.; NAKAMURA, N. M.; IHA, K. Estudo cinético da decomposição térmica do pentaeritrol-tetranitrado (PETN). *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2060-2064, 2008.

SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3.ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

TAYLOR, G. D. *Materials in Construction*. 2nd ed. London: Longman, 1994.

WANG, S.; ZHANG, J. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/titanium dioxide composites via melt blending. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, n. 1, p. 63-71, 2014.

WEESE, R. K.; MAIENSCHIN, J. L.; PERRINO, C. T. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ solid-solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine. *Thermochimica Acta*, v. 401, n. 1, p. 1-7, 2003.