

FELIPE DOS ANJOS RODRIGUES CAMPOS

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM
SISTEMA DE JATEAMENTO COM CERÂMICAS
BIOATIVAS PARA A MODIFICAÇÃO DE
SUPERFÍCIE DE POLIAMIDA E DE
POLICARBONATO**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2021

FELIPE DOS ANJOS RODRIGUES CAMPOS

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM SISTEMA DE
JATEAMENTO COM CERÂMICAS BIOATIVAS PARA A
MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE POLIAMIDA E DE
POLICARBONATO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Álisson Rocha Machado

Coorientadora: Prof. Dra. Harumi Otaguro

UBERLÂNDIA– MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902 Telefone: (34) 3239-4282 - www.posgrad.mecanica.ufu.br - secposmec@mecanica.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 587, COPEM				
Data:	28/06/2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	12:10
Matrícula do Discente:	11912EM006				
Nome do Discente:	Felipe dos Anjos Rodrigues Campos				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento e Validação de um Sistema de Jateamento com Cerâmicas Bioavas para a Modificação de Superfície de Poliamida e de Policarbonato				
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação				
Linha de pesquisa:	Processos de Fabricação (Usinagem e Soldagem)				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Modificação superficial de polímeros com cerâmicas bioativas através de jateamento				

Reuniu-se por meio de webconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Rosemar Ba sta da

Silva - FEMEC/UFU; Paulo César Soares Junior - PUCPR; Harumi Otaguro (Co-orientadora) - IQ/UFU e Álisson Rocha Machado - FEMEC/UFU, orientador do candidato. Ressalta-se que os Prof. Álisson Rocha Machado, Rosemar Ba sta da Silva, Harumi Otaguro e o Discente par ciparam da defesa por meio de webconferência desde a cidade de Uberlândia/MG, Prof. Paulo César Soares Junior desde a cidade de Curi ba/PR, em atendimento a Portaria nº 36, de 19 de março de 2020, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Álisson Rocha Machado, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ul mada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do tulo de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação per nente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **ALISSON ROCHA MACHADO, Usuário Externo**, em 28/06/2021, às 12:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosemar Ba sta da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/06/2021, às 12:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Cesar Soares Junior, Usuário Externo**, em 28/06/2021, às 12:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/06/2021, às 13:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A auten cidade deste documento pode ser conferida no site [h ps://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2859924** e o código CRC **002D175E**.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C198 Campos, Felipe dos Anjos Rodrigues, 1994-
2021 Desenvolvimento e Validação de um Sistema de Jateamento com Cerâmicas Bioativas para a Modificação de Superfície de Poliamida e de Policarbonato [recurso eletrônico] : Desenvolvimento e validação de um sistema de jateamento com cerâmicas bioativas para a modificação de superfície de poliamida e de policarbonato / Felipe dos Anjos Rodrigues Campos. - 2021.

Orientador: Álisson Rocha Machado.

Coorientadora: Harumi Otaguro.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em:
<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.322> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.

1. Engenharia mecânica. I. Machado, Álisson Rocha, 1956-, (Orient.). II. Otaguro, Harumi, 1966-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 621

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por iluminar meu caminho e deixar que eu conclua esta nova etapa na minha vida.

à minha família, sobretudo aos meus pais, Régio e Deiriene, e meu irmão Pedro Henrique, por todo o apoio, ensinamentos e suporte oferecido durante toda a vida.

aos orientadores Prof. Dr. Alisson Rocha Machado e Prof. Dra. Harumi Otaguro, pelo apoio nas diversas etapas do trabalho, disponibilidade em ajudar nos experimentos e nas dúvidas. Agradeço também ao Prof. Dr. Wisley Falco Sales (*in memoriam*), que orientou este trabalho até Junho/2020, quando faleceu, lastimosamente. Prof. Wisley inspirava pela nobreza e amizade, e seus ideais de trabalho baseados na produção sustentável e melhoria da qualidade de vida da população motivaram a escolha do tema dessa pesquisa.

em especial, agradeço ao Prof. Dr. Leonardo Rosa Ribeiro da Silva, que sempre atuou como amigo, líder e orientador, desde a admissão ao mestrado e durante todo o trabalho. Além de dar a ideia principal e ajudar a financiar este projeto, seus valiosos ensinamentos, dicas e conselhos foram fundamentais para todos os resultados alcançados. Também ao mestrando Kenji da FEELT, cujo apoio foi indispensável para o sucesso desse empreendimento.

aos colegas de sala pela camaradagem no dia a dia e parceria nos trabalhos e disciplinas.

aos professores, técnicos e alunos do LEPU, em especial ao Prof. Dr. Rosemar Batista da Silva, pelo apoio mútuo e pela manutenção da qualidade e bom ambiente do laboratório.

aos técnicos Tiago, Alcione e Thiago pela ajuda na preparação das amostras.

aos professores, técnicos e alunos dos diversos laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia pelas contribuições nos experimentos e ensinamento repassados, em especial ao Rafael do LAMEV na FEQUI, Magayver e Roni do LAMIQ no IQUFU, pessoal do LABREPOL no IQUFU, do LEMETRO, LTM e LTCME na FEMEC, e colegas da UNA.

às agências de fomento: Capes, CNPq e FAPEMIG pelo suporte oferecido através das bolsas de pesquisa.

Agradeço também a todos os outros professores e alunos da Universidade Federal de Uberlândia, os quais contribuíram para a minha formação.

CAMPOS, F.A.R. Desenvolvimento e Validação de um Sistema de Jateamento com Cerâmicas Bioativas para a Modificação de Superfície de Poliamida e de Policarbonato. 2021. 124p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

RESUMO

A utilização de implantes poliméricos pode apresentar vantagens funcionais, desde que a superfície seja adequadamente funcionalizada para garantir adequada osseointegração. Foi investigado neste trabalho uma nova técnica de modificação superficial de baixo custo, para inserção de hidroxiapatita e dióxido de titânio na poliamida e policarbonato. Para isso, foi desenvolvido e testado um sistema de jateamento com ar comprimido intermitente e ar quente contínuo, cujos parâmetros de processo pudessem ser controlados e medidos por plataforma Arduino e sensores compatíveis. A caracterização química confirmou a estrutura cristalina de ordem nanométrica dos particulados utilizados, para os quais as propriedades osseointegradoras são altamente reconhecidas. As técnicas de caracterização dos polímeros indicaram as temperaturas de cristalização e transição vítrea, que basearam o ajuste dos parâmetros de processo e explicaram muitos dos fenômenos observados. O planejamento experimental do tipo fatorial fracionado permitiu o estudo da influência do polímero e sua rugosidade, particulado, pressão, tempo e intermitência do ar comprimido nas variáveis de saída. Foram medidos a temperatura interna e externa do polímero, composição química da superfície, topografia e rugosidade, variação de massa, dureza e microdureza. Foi observada boa adesão para os particulados cerâmicos, que puderam ser detectados em todas as superfícies jateadas mesmo após limpeza por ultrassom. O aspecto topográfico variou bastante entre os ensaios e também dentro de cada amostra, com o aparecimento de vários defeitos macrográficos em muitas das amostras, mas foi mais uniforme na poliamida. As bolhas, porosidades e deformações causaram grandes variações na dureza do material, e foram observadas nas amostras submetidas às maiores temperaturas médias e máximas. Os resultados indicam a necessidade de otimizar o processo através do ajuste das variáveis de entrada, a fim de combinar a eficiência de deposição da camada bioativa, já verificada nos testes e pré-testes, com a manutenção ou melhoria das propriedades mecânicas do substrato.

Palavras-chaves: cerâmicas bioativas, jateamento, implantes poliméricos, revestimentos.

CAMPOS, F.A.R. Development and Validation of a Blasting System With Bioactive Ceramics For Surface Modification of Polyamide and Polycarbonate. 2021. 124p. Master's dissertation. Federal University of Uberlandia. Uberlandia, MG, Brazil.

ABSTRACT

The use of polymeric implants presents advantages, as long as the surface is functionalized to ensure osseointegration. A new low-cost surface modification technique for inserting hydroxyapatite and titanium dioxide into polyamide and polycarbonate was investigated in this work. A blasting system with intermittent compressed air and continuous hot air was developed and tested, whose process parameters could be controlled and measured by Arduino platform and compatible sensors. The chemical characterization confirmed a crystalline structure of nanometric order of the particulates used, for which the osseoinductive properties are highly recognized. The polymer characterization techniques indicated the crystallization and glass transition temperatures, which based the adjustment of the process parameters and explained many of the observed phenomena. The experimental design of fractional factorial type allowed the study of the influence of the polymer and its roughness, particulate, pressure, time and intermittency of compressed air on the output variables. The internal and external temperature of the polymer, chemical composition of the surface, topography and roughness, mass variation, hardness and microhardness were measured and analysed. Good adhesion was observed for ceramic particles, which could be found evenly on all blasted surfaces even after cleaning by ultrasound. The topographical appearance varied between the tests and also within each sample, with the presence of several macrographic defects in many of them, but with better regularity for polyamide. The bubbles, porosities and deformations caused great variations in the hardness of the material, and were observed in the samples submitted to the highest and average temperatures. The results indicate the need to optimize the process by adjusting the input variables in order to combine the deposition efficiency of the bioactive layer, already verified in the tests and pre-tests, with the maintenance or improvement of the substrate's mechanical properties.

Keywords: bioactive ceramics, blasting process, polymeric implants, coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 - (a) Curvas de resistência à tração típicas para polímeros termofixos (A), termoplásticos (B) e elastômeros (C) (Callister, 2002). (b) Diferença no comportamento mecânico com a mudança da temperatura em termofixos e termoplásticos (Ebewele, 2000). ..6	
Figura 2.5.1 – (a) Tipos de comportamento e período de incubação no jateamento abrasivo. (b) Influência do ângulo de impacto e tipo de comportamento na taxa de erosão em jateamento abrasivo (Cai et al., 2016).	16
Figura 3.3.1.1 – Fluxograma dos experimentos e suas etapas.	24
Figura 3.4.1 – Reações de síntese e estruturas moleculares do PA6 e PA66 (Abe et al. 2016).	25
Figura 3.4.2 – Reações de síntese e estruturas moleculares do PC (Ebewele, 2000). ..	25
Figura 3.4.3 – Espectro FTIR para o PA.	26
Figura 3.4.4 – Espectro FTIR para o PC.	27
Figura 3.4.5 – Curva DSC para o PA, com amostra do centro da barra original sendo aquecida na 1ª varredura, resfriada e depois aquecida novamente na 2ª varredura. As linhas verde e roxa são referências utilizadas para determinação da cristalinidade e T _g , respectivamente.	29
Figura 3.4.6 – Curvas TGA para o PA, obtidas para amostras do centro e extremidade da barra original.	29
Figura 3.5.1 – Forma e tamanho dos cristais de TiO ₂ que se aglomeram em estruturas maiores.	30
Figura 3.5.2 – Aglomerados de TiO ₂ dispersos por ar comprimido no jateamento de amostra não lixada de PA.	31
Figura 3.5.3 – Composição química em diferentes pontos do PA com aglomerados de TiO ₂ e região destacada para ampliação na Fig. 3.5.1.	32

Figura 3.5.4 – Difração de raios X para o TiO_2 com ângulo 2θ varrendo de 20 a 70 °.	32
Figura 3.5.5 – Forma e tamanho das partículas de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em diferentes ampliações.	33
Figura 3.5.6 – Exemplos de grandes aglomerados de cristais de fosfato de cálcio.	33
Figura 3.5.7 – Composição química das partículas de fosfato de cálcio depositadas em fita carbono e recobertas em Au.	34
Figura 3.5.8 – Difração de raios X para o fosfato de cálcio com ângulo 2θ varrendo de 5 a 60 °.	34
Figura 3.6.1.1 – Desenho CAD da cabine de jateamento e alguns dos dispositivos auxiliares.	36
Figura 3.6.1.2 – Desenho CAD do sistema de movimentação da amostra, destacada em laranja.	36
Figura 3.6.2.1 – Arduino e periféricos para interface com sensores, atuadores e notebook.	37
Figura 3.7.1 – Posicionamento do termopar interno, a fim de medir a temperatura da subsuperfície do polímero.	38
Figura 3.7.2 – Amostra de PA antes e após dano térmico nas temperaturas acima de 400 °C.	38
Figura 3.7.3 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 65 mm, em testes da 1ª bateria.	39
Figura 3.7.4 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PC, à DBCP 65 mm, em testes da 1ª bateria.	39
Figura 3.7.5 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 105 mm, em testes da 1ª bateria.	39
Figura 3.7.6 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 105 mm, em testes da 2ª bateria.	40
Figura 3.7.7 – Topografia e mapa EDS obtidos para região periférica do PA jateado com TiO_2 na 2ª bateria, com percentual mássico de Ti de 25,0 %.	41

Figura 3.7.8 – Topografia e mapa EDS obtidos para região central do PA jateado com TiO_2 na 2ª bateria, com percentual mássico de Ti de 6,4 %.....	41
Figura 3.7.9 – Topografia e mapa EDS obtidos para região periférica do PA jateado com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ na 2ª bateria, com percentual mássico de Ca de 12,1 %.....	42
Figura 3.7.10 – Variação da temperatura na amostra evidenciada pelo avanço da região de dano térmico no PA com o passar do tempo.....	42
Figura 3.7.11 - Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 105 mm, em testes da 3ª bateria.....	43
Figura 3.7.12 – Topografia e mapa EDS obtidos para região periférica do PA pulverizado com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e soprado à 300 °C na 3ª bateria, com percentual mássico de Ca de 5,42 %.....	43
Figura 3.7.13 – Topografia em diferentes ampliações para o PA pulverizado com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e soprado com ar à 300 °C por 5 min na 3ª bateria.....	44
Figura 3.7.14 – Topografia para o PA pulverizado com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e soprado com ar à 500 °C por 1,5 min na 3ª bateria. Região de alto dano térmico (a) e baixo dano térmico (b).	44
Figura 3.8.1 – Verificação do estado do motor na janela do CoolTerm, para que o operador saiba o momento de apertar os botões de controle do sistema de movimentação da amostra. Outros dados do processo também podem ser vistos, como a corrente na resistência do soprador, pressão do jato de ar comprimido e a temperatura dos termopares.....	46
Figura 3.8.2 – Furos de regulação da DBCP e medição da distância da peça no suporte aos bicos do soprador de ar quente e da pistola de jateamento intermitente.....	46
Figura 3.8.1.1 – (a) Grupo de termopares entrando na cabine no canto esquerdo da imagem e chegando à amostra por trás do suporte. (b) Posição dos termopares externos, presos à amostra (realçada em tracejado laranja), mas sensíveis aos fluxos de ar quente e ar comprimido.....	47
Figura 3.8.3.1 – Formato final da amostra (a) e desenho para recorte do PA nos discos (b). Dimensões em milímetros.....	49
Figura 3.7.3.2 – Lixadeira de cinta para condicionamento da rugosidade das amostras antes dos ensaios. (a) Lixa com partículas de PA antes da limpeza por ar comprimido e (b) a mesma cinta após limpeza.....	49

Figura 3.9.2.1 – Ampliação e área de 6 mm ² amostrada por EDS num dos pedaços de PC jateado no ensaio 1, sem limpeza por ultrassom. Os mapas EDS de Ti e Ca podem ser vistos ao lado.	51
Figura 3.9.3.1 – Bolhas em uma amostra jateada durante pré-testes de calibração.....	52
Figura. 3.9.4.1 – Valores médios e barra de erro de 1 σ para as medições de rugosidade das 8 amostras antes do jateamento.....	54
Figura. 3.9.4.2 – (a) Regiões típicas de espaço morfológico para diferentes processos de fabricação. (b) Topografia de acordo com a faixa de valores de Rsk e Rku (Mezari, 2013)..	54
Figura. 3.9.4.3 – Espaço morfológico obtido após lixamento do PA e PC com cinta de Al ₂ O ₃ nas granulometrias #80 e #320, antes do jateamento.	55
Figura 3.9.5.1 – Valores de dureza antes do jateamento, de acordo com lixa e polímero.	56
Figura 3.9.6.1 – Exemplo de medição da marca de dureza observada no microdurômetro, com largura indicada nas linhas vermelhas.	57
Figura 4.1.1 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 1.	60
Figura 4.1.2 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TintMáx.....	62
Figura 4.1.3 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TintMéd.....	63
Figura 4.1.4 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TextMáx.	65
Figura 4.1.5 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TextMéd.	66
Figura 4.3.2 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para EDS.	69
Figura 4.3.2 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para EDS-US.....	70
Figura 4.3.3 – Geração de elétrons secundários, retroespalhados e raios X no microscópio eletrônico de varredura (myscope, 2014).	71
Figura 4.4.1 – Superfície do PA lixada com lixa #80.....	72
Figura 4.4.2 – Superfície do PA lixada com lixa #320.....	73
Figura 4.4.3 – Superfície do PC lixada com lixa #80.....	73
Figura 4.4.4 – Superfície do PC lixada com lixa #320.....	73
Figura 4.4.5 – Amostras jateadas nos Ensaios 1 (à esquerda) e 2 (à direita).....	74
Figura 4.4.6 – Amostras jateadas nos Ensaios 3 (à esquerda) e 4 (à direita).....	74

Figura 4.4.7 – Amostras jateadas nos Ensaios 5 (à esquerda) e 6 (à direita).....	75
Figura 4.4.8 – Amostras jateadas nos Ensaios 7 (à esquerda) e 8 (à direita).....	75
Figura 4.4.9 – Topografia da superfície do PC obtido no Ensaio 1, para a amostra limpa por US, em diferentes ampliações.	76
Figura 4.4.10 – Topografia da superfície do PC obtido no Ensaio 1, para a amostra metalizada sem limpeza por US, em diferentes ampliações.....	77
Figura 4.4.11 – Topografia e composição química de região do PA não jateado e não lixado, na amplificação de 30.000x.	78
Figura 4.4.12 – Topografia e composição química de região do PA obtida em pré-testes com TiO ₂ puro, sem limpeza por ultrassom, na amplificação de 30.000x.	78
Figura 4.4.13 - Topografia das superfícies do PA obtidas no Ensaio 8, para as amostras com (à esquerda) e sem (à direita) limpeza por ultrassom, na amplificação de 50x.	79
Figura 4.4.14 - Topografia das superfícies do PA obtidas no Ensaio 5, para as amostras com (à esquerda) e sem (à direita) limpeza por ultrassom, na amplificação de 10.000x.	80
Figura 4.4.15 – Topografia e composição química de região do PA obtida no Ensaio 7, sem limpeza por ultrassom, na amplificação de 2.000x.	80
Figura 4.5.1 – Exemplo de perfil de ondulação adquirido pelo rugosímetro, cujas severas irregularidades distorcem os parâmetros de rugosidade.....	82
Figura 4.5.2 – Exemplo de perfil de aspereza adquirido pelo rugosímetro, cujas severas irregularidades distorcem os parâmetros de rugosidade.....	82
Figura 4.5.3 – Gráfico de Pareto para o único fator com efeito significativo em Rsk...	83
Figura 4.5.4 – Espaço morfológico das peças jateadas nos Ensaios de 1 a 8 (cruzes para PC e pontos para PA).	84
Figura 4.6.1 – Média e desvio ($\pm \sigma$) dos valores de dureza nas amostras jateadas nos Ensaios de 1 a 8.	85
Figura 4.6.1 – Gráfico de Pareto para os fatores com influência significativa em HRL Méd.....	86
Figura 4.7.1 – Média e desvio ($\pm \sigma$) dos valores de microdureza nas amostras jateadas nos Ensaios de 1 a 8.....	88

Figura 7.1.1 – Cabine suja após um dos testes com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à esquerda, e limpa, à direita.....	105
Figura 7.1.2 – Circuito H usado para controle do sistema de movimentação através de botões elétricos, reunidos na caixa laranja.	107
Figura 7.2.1 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 1.....	108
Figura 7.2.2 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 2.....	109
Figura 7.2.3 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 3.....	109
Figura 7.2.4 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 4.....	110
Figura 7.2.5 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 5.....	110
Figura 7.2.6 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 6.....	111
Figura 7.2.7 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 7.....	111
Figura 7.3.1 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 1 (sem limpeza ultrassom).....	113
Figura 7.3.2 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 1 (com limpeza ultrassom).	114
Figura 7.3.3 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 2 (sem limpeza ultrassom).....	114
Figura 7.3.4 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 2 (com limpeza ultrassom).	114
Figura 7.3.5 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 3 (sem limpeza ultrassom).....	115
Figura 7.3.6 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 3 (com limpeza ultrassom).	115
Figura 7.3.7 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 4 (sem limpeza ultrassom).....	115
Figura 7.3.8 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 4 (com limpeza ultrassom).	116
Figura 7.3.9 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 5 (sem limpeza ultrassom).....	116

Figura 7.3.10 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 5 (com limpeza ultrassom).	116
Figura 7.3.11 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 6 (sem limpeza ultrassom).	117
Figura 7.3.12 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 6 (com limpeza ultrassom).	117
Figura 7.3.13 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 7 (sem limpeza ultrassom).	117
Figura 7.3.14 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 7 (com limpeza ultrassom).	118
Figura 7.3.15 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 8 (sem limpeza ultrassom).	118
Figura 7.3.16 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 8 (com limpeza ultrassom).	118
Figura 7.4.1 – Amostra de PC do Ensaio 3, sem limpeza por US.	119
Figura 7.4.2 – Amostra de PC do Ensaio 3, com limpeza por US.	119
Figura 7.4.3 – Amostra de PC do Ensaio 4, sem limpeza por US.	119
Figura 7.4.4 – Amostras de PC do Ensaio 4, com limpeza por US.	120
Figura 7.4.5 – Amostras de PA do Ensaio 5, com limpeza por US.	120
Figura 7.4.6 – Amostras de PA do Ensaio 6, com limpeza por US.	120
Figura 7.4.7 – Amostras de PA do Ensaio 7, com limpeza por US.	121
Figura 7.4.8 – Amostras de PA do Ensaio 8, com limpeza por US.	121

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.3.1 – Principais métodos para síntese industrial de polímeros (Ebewele, 2000).	10
Tabela 2.3.2 - Principais métodos para conformação de termoplásticos (Ebewele, 2000).	11
Tabela 2.4.1 – Tratamentos superficiais para deposição de revestimentos cerâmicos, principalmente em metais. A última coluna mostra a adequabilidade relativa (de 1 a 10) para aplicação desses revestimentos cerâmicos em polímeros. Adaptado de Zhang (2013).	14
Tabela 2.4.1 (cont.) – Tratamentos superficiais para deposição de revestimentos cerâmicos (Zhang, 2013).	15
Tabela 3.1.1 – Propriedades dos polímeros avaliados em escala de cor para as principais variáveis. Adaptado de Curbell Plastics (2021).....	21
Tabela 3.3.1- Variáveis de entrada, método de controle, sensores e atuadores vinculados.	23
Tabela 3.3.2- Variáveis de saída, medição, unidades de medida e normas aplicáveis.	23
Tabela 3.4.1 – Principais picos referentes aos modos de vibração dos grupos e ligações característicos para PA e PC.....	26
Tabela 3.8.2.1 – Variáveis de entrada e seus níveis no planejamento fatorial fracionado 2^{6-3} . Os valores do nível -1 tendem a gerar maiores temperaturas internas e externas durante o processo de jateamento.	48
Tabela 3.9.1.1 – Massas iniciais das 8 amostras jateadas.....	50
Tabela 3.9.4.1 – Definição dos parâmetros de rugosidade e equação de cálculo.	53
Tabela 4.1.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TintMáx.	61

Tabela 4.1.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TintMáx.	62
Tabela 4.1.3 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TintMéd.	63
Tabela 4.1.4 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TintMéd.	63
Tabela 4.1.5 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TextMáx.	64
Tabela 4.1.6 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TextMáx.	64
Tabela 4.1.7 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TextMéd.	65
Tabela 4.2.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos fatores na massa. .	67
Tabela 4.2.2 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância.	67
Tabela 4.2.1 – Variação de massa nas amostras jateadas.	67
Tabela 4.3.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em EDS.	68
Tabela 4.3.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para EDS.	69
Tabela 4.3.3 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em EDS-US.	70
Tabela 4.3.4 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para EDS-US.	70
Tabela 4.5.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em Rsk.	83
Tabela 4.5.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para Rsk.	83
Tabela 4.6.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em HRL Méd.	86

Tabela 4.6.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para HRL Méd.....	86
Tabela 4.6.3 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em HRL DesvPad.....	86
Tabela 4.6.4 – Análise de variância considerando apenas fator mais próximo do limite de significância para HRL DesvPad.....	87
Tabela 4.7.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em HK.....	88
Tabela 4.7.2 – Análise de variância considerando apenas fator mais próximo do limite de significância para HK.....	88
Tabela 7.1.1 – Sequência de passos nos testes finais.....	106
Tabela 7.3.1 – Percentuais mássicos obtidos para par de amostras examinados sem limpeza por ultrassom.....	112
Tabela 7.3.2 – Percentuais mássicos obtidos para par de amostras examinados com limpeza por ultrassom.....	113
Tabela 7.5.1 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Ra.....	121
Tabela 7.5.2 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Ra.....	122
Tabela 7.5.3 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rq.....	122
Tabela 7.5.4 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rq.....	122
Tabela 7.5.5 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rku.....	122
Tabela 7.5.6 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rku.....	123
Tabela 7.5.7 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rp.....	123
Tabela 7.5.8 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rp.....	123

Tabela 7.5.9 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rv.	123
Tabela 7.5.10 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rv.	124

LISTAS DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

PMMA	polimetil-meta-acrilato (<i>polymethyl-methacrylate</i>)
PA	poliamida (<i>polyamide</i>)
PTFE	politetra-fluoroetileno (<i>polytetrafluoroethylene</i>)
HDPE	polietileno de alta densidade (<i>high density polyethylene</i>)
UHMWPE	polietileno de alta massa molecular (<i>ultra-high molecular weight polyethylene</i>)
PEEK	poliéter-éter-cetona (<i>polyether ether ketone</i>)
TiO ₂	dióxido de titânio
Ca ₃ (PO ₄) ₂	fosfato de cálcio
POM	poliacetal (<i>polyoxy-methylene</i>)
PPSU	polifenil-sulfona (<i>polyphenyl-sulfone</i>)
PEI	poliéter-imida (<i>polyether-imide</i>)
HXLPE	polietileno de cadeia altamente cruzada (<i>highly cross-linked polyethylene</i>)
PC	policarbonato (<i>polycarbonate</i>)
PLA	ácido poli-lático (<i>polylactic acid</i>)
PCL	policaprolactona (<i>polyca-prolactone</i>)
ρ	densidade
UTS	resistência máxima à tração (<i>ultimate tensile strenght</i>)
Et	módulo de elasticidade à tração
ρ	densidade
ε	elongamento máximo à tração
FS	resistência à flexão
CS	resistência à compressão
k	coeficiente de expansão térmica linear
T máx. serv.	temperatura máxima de serviço ao ar
Tf	temperatura de fusão
Tc	temperatura de cristalização

Tg	temperatura de transição vítrea
CAD	<i>Computer Assisted Manufacturing</i>
FDM	deposição por filamento fundido (<i>Fused Deposition Modelling</i>)
STL	estereolitografia (<i>Stereolithography</i>)
SLS	sinterização seletiva a laser (<i>Selective Laser Sintering</i>)
3DP	jateamento de ligante (<i>Binder Jetting</i>)
UV	ultra violeta
IJP	impressão 3D por jato de resina (<i>Ink Jet Printing</i>)
PVD	deposição física por vapor (<i>physical vapor deposition</i>)
CVD	deposição química por vapor (<i>chemical vapor deposition</i>)
CGS	jateamento supersônico (<i>cold gas shooting</i>)
DBCP	distância dos bicos de ar à peça
Arduino IDE	ambiente Arduino de desenvolvimento integrado (<i>Arduino Integrated Development Environment</i>)
EPROM	memória programável não volátil (<i>erasable programmable read-only memory</i>)
TGA	análise termogravimétrica (<i>termogravimetric analysis</i>)
DSC	calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning calorimetry</i>)
FTIR	espectroscopia infravermelho (<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>)
XRD	difração de raios X (<i>X-ray diffraction</i>)
MEV	microscópio eletrônico de varredura
EDS	espectroscopia por energia dispersiva de raios X (<i>Energy Dispersive X-ray</i>)
HA	hidroxiapatita
BCP	bi-fosfato de cálcio
TCP	tri-fosfato de cálcio
US	ultrassom
TintMáx	temperatura máxima dos termopares internos
TintMéd	temperatura média dos termopares internos
TextMáx	temperatura máxima dos termopares externos
TextMéd	temperatura média dos termopares externos
HK	dureza Knoop (<i>Hardness Knoop</i>)
HRL	dureza Rockwell L (<i>Hardness Rockwell L</i>)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTAS DE TABELAS	xii
LISTAS DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS	xvi
SUMÁRIO	xviii
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUO	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO II.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. POLÍMEROS	5
2.2. POLÍMEROS BIOCOMPATÍVEIS.....	7
2.3. PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS.....	9
2.4. OSSEOINTEGRAO, APLICAOES BIOMÉDICAS E MODIFICAO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS	11
2.5. PROCESSO DE JATEAMENTO	15
2.6. SENSORES, SISTEMAS DE CONTROLE E AQUISIO COM ARDUINO 17	
CAPÍTULO III.....	20
3. METODOLOGIA	20

3.1.	SELEÇÃO DOS POLÍMEROS	20
3.2.	SELEÇÃO DOS PARTICULADOS	21
3.3.	PROCESSO DE JATEAMENTO	22
3.4.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	24
3.5.	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PARTICULADOS	29
3.6.	BANCADA EXPERIMENTAL	35
3.7.	PRÉ-TESTES DE JATEAMENTO	37
3.8.	TESTES DE JATEAMENTO	45
3.9.	TESTES FÍSICO-QUÍMICOS E MECÂNICOS	50
	CAPÍTULO IV	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1.	TEMPERATURA E DADOS DE CONTROLE DO JATEAMENTO	59
4.2.	MASSA	66
4.3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES JATEADAS	67
4.4.	TOPOGRAFIA	72
4.5.	RUGOSIDADE	81
4.6.	DUREZA	84
4.7.	MICRODUREZA	87
	CAPÍTULO V	89
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
5.1.	CONCLUSÕES	89
5.2.	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	91
	CAPÍTULO VI	92
6.	REFERÊNCIAS	92
	CAPÍTULO VII	105
7.	APÊNDICES	105

7.1.	CONFIGURAÇÃO DA CABINE E INSTRUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS	
	105	
7.2.	GRÁFICOS DE TEMPERATURA E OUTROS DADOS DE JATEAMENTO	
	108	
7.3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA PELOS MAPAS DE EDS	112
7.4.	TOPOGRAFIA.....	119
7.5.	RUGOSIDADE	121

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A saúde e bem-estar da população é uma das principais preocupações dos governos dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, e não à toa, é um dos dezessete objetivos para o desenvolvimento sustentável estabelecidos pela ONU na Agenda 2030 (UN General Assembly, 2015). Além dos claros efeitos na qualidade de vida de cada pessoa, os problemas de saúde também são alvo de preocupação devido a possível diminuição da capacidade produtiva e ao custo dos tratamentos, o qual deve ser de responsabilidade do estado.

Devido à tendência mundial de aumento da expectativa de vida da população, os distúrbios ósseos, articulares e musculares ganham relevância, já que normalmente afetam mais os idosos e pessoas acima de 40 anos. Entre eles, pode-se destacar a artrose, uma doença degenerativa que afeta a cartilagem e os ossos nas articulações, considerada uma das dez principais causas de incapacitação nos países desenvolvidos (WHO, 2020), que muitas vezes requer tratamento cirúrgico para a substituição do osso e cartilagem por implantes.

Outra área de relevância é a dos implantes dentários e da cirurgia e traumatologia bucomaxilofacial. Perda dentária é um problema recorrente devido a traumas ou doenças odontológicas, e no Brasil, 33% da população faz uso de algum tipo de prótese dentária e 23% já perderam algum dente (IBGE, 2013). O progresso desse mercado e maior preocupação estética da população têm levado a crescentes pesquisas sobre biomateriais, técnicas cirúrgicas e projeto de implantes.

Em ambos os casos, os principais materiais utilizados para fabricação dos implantes são as ligas de titânio, embora ligas de aço inoxidável e cobalto-cromo também tenham sido extensivamente usadas. Estas últimas são bioinertes e atendem aos requisitos de biocompatibilidade das normas ISO 10993 (2018), que exige, entre outros requisitos, que não ocorra reação inflamatória nem liberação de componentes tóxicos pelo implante no corpo do

paciente. No entanto, o dióxido de titânio que se forma naturalmente na superfície das primeiras induz a adesão e proliferação das células ósseas, promovendo a osseointegração e maior rapidez no tratamento (Zhang, 2013).

O ajuste da topografia e composição química por tratamentos de superfície é outra maneira de melhorar as propriedades bioativas do implante. Além da deposição ou aprimoramento da camada de dióxido de titânio (TiO_2) em componentes metálicos, os compostos baseados em fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sobretudo na forma de hidroxiapatita, também são bastante utilizados para esta finalidade, pela maior capacidade de osseointegração (Zhang, 2013). São tipicamente incorporados por técnicas de jateamento a plasma, spray térmico, síntese química ou eletroquímica.

Porém, materiais metálicos possuem módulo de elasticidade muito maior do que do osso, criando um efeito de distribuição desigual da tensão na interface entre osso e implante, conhecido como *stress shielding* (Huiskes et al., 1992). Como o crescimento e regeneração do tecido ósseo está relacionado a carga suportada, esse fenômeno leva a um processo de reabsorção tendo como consequência mais imediata um processo mais lento de estabilização do implante e uma perigosa perda de densidade óssea no longo prazo (Boschin et al., 2007).

Assim, o amplo desenvolvimento de polímeros de ultra performance tem instigado pesquisas sobre a viabilidade desses materiais em implantes. Além de atender requisitos de tenacidade, resistência mecânica e ao desgaste, esses materiais têm módulo de elasticidade mais próximo aos do osso cortical e principalmente do osso esponjoso, diminuindo o efeito de *stress shielding* (de Ruiter et al., 2017). Seu processamento costuma ser também mais fácil e barato, seja através das tradicionais técnicas de injeção e usinagem, ou através das recentes técnicas de manufatura aditiva, as quais facilitam a personalização do implante de acordo com necessidades específicas do paciente.

Apesar de muitos polímeros biocompatíveis já estarem disponíveis no mercado, estes são quase sempre inertes. Assim, também pode-se melhorar a regeneração do tecido ósseo caso a peça seja revestida ou texturizada com cerâmicas bioativas à base de TiO_2 ou $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Cheng et al., 2019; Walsh et al., 2016). Neste caso, os tratamentos superficiais eletroquímicos não são viáveis, dada a baixa condutividade elétrica desses materiais. Os tratamentos por spray térmico podem danificar polímeros de baixo ponto de fusão, enquanto as técnicas de plasma requerem fontes de elevada tecnologia e valor agregado.

Nesse sentido, este trabalho busca a utilização de novas técnicas de jateamento que promovam a incorporação de cerâmicas bioativas na superfície de polímeros de forma barata e

com pouco ou nenhum dano térmico, a fim de melhorar as propriedades biocompatíveis da superfície e fornecer uma alternativa viável para produção de implantes poliméricos.

1.1. OBJETIVOS

Frente aos desafios em promover a adesão de compostos cerâmicos bioativos na superfície de polímeros de forma rápida, barata e eficiente, este estudo de mestrado propôs a investigação de técnicas de jateamento controlado associadas ao aquecimento simultâneo da superfície de termoplásticos. Um micro-controlador do tipo Arduino e válvulas são utilizados para controlar o fluxo de ar comprimido misturado com particulados submicrométricos de dióxido de titânio e hidroxiapatita em cabine de jateamento. O fluxo intermitente de ar à baixa temperatura e alta pressão é acompanhado por um fluxo contínuo de ar quente à baixa pressão provido por um soprador térmico.

1.1.1. OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver e validar um sistema de jateamento controlado que seja capaz de promover adesão de particulados cerâmicos biocompatíveis tais como dióxido de titânio e hidroxiapatita na superfície de polímeros termoplásticos tais como poliamida e policarbonato.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Escolher materiais adequados, com base em propriedades físico-químicas, mecânicas, custo e aplicação biomédica, para tentativa de integração de pós cerâmicos em matrizes poliméricas;
- Definir variáveis de entrada e saída relevantes ao processo e possíveis de controlar ou medir durante os experimentos;

- Desenvolver dispositivos auxiliares para controle das variáveis, aquisição de dados e montar bancada experimental;
- Realizar operações de jateamento conforme planejamento fatorial capaz de avaliar os efeitos das variáveis entrada nas características das peças produzidas;
- Conduzir ensaios físicos, químicos e mecânicos, a fim de que os resultados possam ser relacionados com as variáveis de entrada e avaliados por ferramentas estatísticas, pensando-se nos requisitos de materiais biomédicos;

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é abordada a revisão da literatura com temas relevantes e necessários ao desenvolvimento deste trabalho, como as principais características de polímeros, sua biocompatibilidade e aplicação em implantes, técnicas de fabricação e tratamento de superfície, além do processo de jateamento, sensores, sistemas de controle e aquisição de dados baseados em Arduino.

2.1. POLÍMEROS

Os polímeros vêm ganhando cada vez mais atenção desde o século XX devido à sua versatilidade e baixo custo de fabricação. São constituídos por longas cadeias carbônicas contendo oxigênio, nitrogênio ou outros átomos, nas quais uma estrutura unitária ou “mero” se repete. Constituem um vasto conjunto de materiais e podem ser classificados de diferentes maneiras (Ebewele, 2000).

Quanto a origem, podem ser naturais, a partir de fibras vegetais como a celulose e lignina ou compostos orgânicos de maneira geral, como o amido e as proteínas; ou sintéticos, fabricados por reações químicas de adição ou condensação a partir de derivados do petróleo ou outras matérias orgânicas. Quanto a estrutura da cadeia, podem ser do tipo linear, ramificada ou reticulada, sendo que o tamanho da cadeia, grau de ramificação e de cruzamentos são características importantes para as propriedades mecânicas e estabilidade química dos polímeros. Podem também ser classificados quanto aos tipos e a ordem de repetição dos monômeros: homopolímeros são sintetizados a partir de uma única estrutura (AAAAAA) que

se repete, enquanto copolímeros são formados pela repetição aleatória (AABABBBA), alternada (ABABAB) ou em bloco (AABBAABB) de duas unidades. Considerando a reação de síntese, podem ser de adição (unidades são adicionadas a cadeia concomitante a quebra das ligações pi nas extremidades) ou de condensação (unidades adicionadas fazem reação de substituição com as extremidades, liberando pequenas moléculas como H₂O, HCl, etc.)

Outra importante distinção é sobre a forma de organização das cadeias no estado sólido, que podem formar uma estrutura cristalina organizada ou se apresentarem de forma desorganizada no estado amorfo. Dependendo da linearidade do polímero e velocidade de resfriamento a partir do estado líquido/viscoso, as cadeias podem se aproximar e formar estruturas regularmente empacotadas, caracterizando o estado cristalino. Em estruturas complexas ou no resfriamento rápido as cadeias não conseguem se organizar, levando a estruturas desorganizadas caoticamente e altamente emaranhadas. De fato, como as macromoléculas são muito longas, algum grau de imperfeição sempre estará presente, e a cristalinidade possui um teor que varia desde abaixo de 10 % até 90 %. Quanto maior a cristalinidade, menor a chance de que a luz atravesse o polímero sem ser absorvida (Ebewele, 2000), e assim os principais plásticos transparentes possuem estrutura predominantemente amorfa, como no caso do PMMA (polimetil-metaacrilato) e do PC (policarbonato).

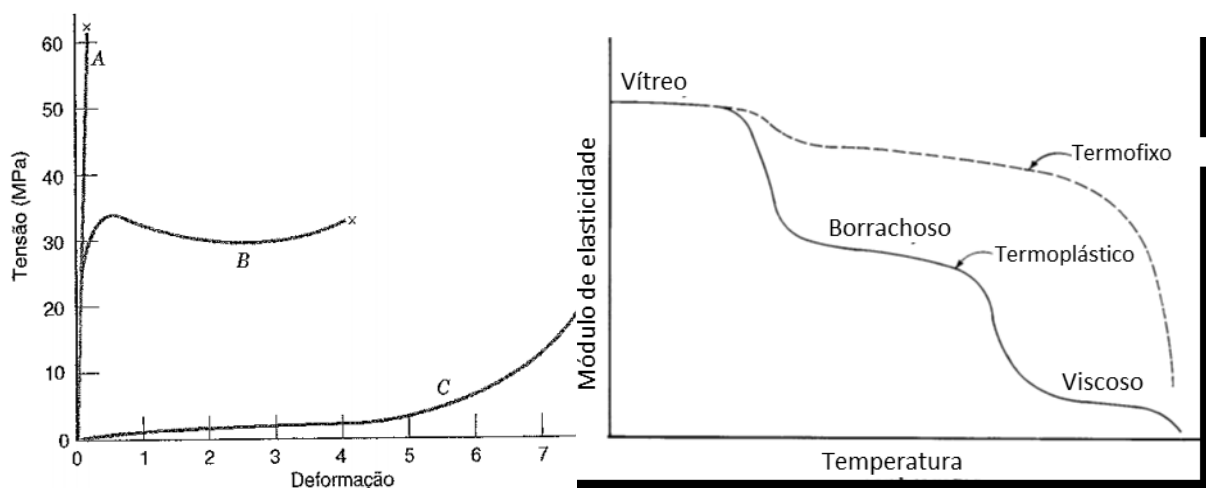


Figura 2.1.1 - (a) Curvas de resistência à tração típicas para polímeros termofixos (A), termoplásticos (B) e elastômeros (C) (Callister, 2002). (b) Diferença no comportamento mecânico com a mudança da temperatura em termofixos e termoplásticos (Ebewele, 2000).

De acordo com o comportamento mecânico e resposta à variação de temperatura, os polímeros podem ser do tipo elastômeros (C), termoplásticos (B) e termorrígidos (A), conforme

mostrado nas Fig. 2.1.1 (a) e Fig. 2.1.1 (b). As ligações cruzadas dos termorrígidos limitam severamente a deformação, enquanto o alto empacotamento e baixa força intermolecular conferem alto alongamento aos elastômeros e borrachas. Os termoplásticos possuem comportamento intermediário, que pode ser borrachoso tal como os elastômeros quando se encontram em temperaturas mais elevadas.

Devido as ligações cruzadas entre as cadeias nos termofixos, estas ganham pouca ou nenhuma mobilidade no aquecimento, e podem inclusive se degradar. Já nos termoplásticos, diferentemente, as cadeias adquirem maior movimentação quando são aquecidos. Se a temperatura for suficientemente elevada, o alto grau de agitação leva ao desaparecimento de qualquer estrutura organizada e predominância de um estado líquido ou viscoso com a fusão do polímero, caracterizando a temperatura de fusão (T_f). Essa primeira faixa de temperatura durante o resfriamento é chamada temperatura de cristalização (T_c), e marca o início do empacotamento organizado das cadeias, formando cristalitos que nucleiam e crescem. Se a temperatura baixar ainda mais, chegará um limite a partir do qual a movimentação das cadeias será diminuída e conseqüentemente nucleação e formação dos cristalitos não será mais possível, “congelando” a estrutura amorfa do polímero. Esta variação ocorre numa faixa de temperatura, que caracteriza a transição vítrea (T_g).

Estes dois limites são importantes fatores para as propriedades mecânicas e físico-químicas do polímero. Além da maior transparência da estrutura amorfa, elas podem se apresentar borrachosas ou vítreas dependendo da temperatura ambiente de da T_g do polímero. A capacidade de deformação é maior no estado borrachoso, enquanto a resistência mecânica é maior no estado vítreo. A tenacidade e comportamento ao impacto podem variar também.

2.2. POLÍMEROS BIOCAMPATÍVEIS

A utilização de materiais poliméricos em cirurgias teve início ainda nos anos 30, ao se tentar utilizar PA (poliamida, popularmente conhecida por Nylon) e celofane em suturas, com pouco sucesso, entretanto, devido às reações inflamatórias. Posteriormente, o médico americano Harold Ridley observando a incorporação de partículas de PMMA em cimentos ósseos utilizados em cirurgias ortodônticas, desenvolveu lentes oculares biocompatíveis de PMMA (Wagner et al., 2020). Após a segunda guerra mundial e os avanços tecnológicos da

época, novos polímeros surgiram e foram investigados em aplicações de maior carga, como no caso do PTFE (politetrafluor-etileno, popularmente conhecido como Teflon), PA e HDPE (polietileno de alta densidade) como componentes de próteses de joelho e quadril. Embora a poliamida tenha as melhores propriedades mecânicas entre estes, as formas mais comuns (PA6 e PA66) tem baixa estabilidade química no organismo humano e pode se degradar e provocar reações inflamatórias.

Com o desenvolvimento de novos polímeros, foi possível obter boas propriedades mecânicas em polímeros com ótima estabilidade química, a exemplo do PEEK (poliéter-éter-cetona), UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular), HXLPE (polietileno de cadeias altamente cruzadas) e PA-12. Vários outros polímeros já receberam certificações de biocompatibilidade, como nas famílias POM (poliacetal), PPSU (polissulfonas), PEI (poliéter-imida), PC e PTFE. O processo de certificação deve atender aos requisitos do conjunto de normas ISO 10993 (2018), que fornecem diretrizes para os testes *in-vitro* e *in-vivo* conduzidos antes da validação e lançamento do produto, que avaliam principalmente a citotoxicidade, sensibilização, reações inflamatórias, estabilidade química e mecânica, e resistência química ou à altas temperaturas de acordo com os métodos de esterilização.

Além da tenacidade, resistência mecânica e ao desgaste, esses materiais têm módulo de elasticidade mais próximo aos do osso cortical e principalmente do osso esponjoso, que variam em torno de 0,8 a 30 GPa (de Ruitter et al., 2017). Isso minimiza o efeito de *stress shielding* e barateia o custo de fabricação. Existem vários pedidos e patentes registradas para projeto de implantes feitos inteiramente de polímeros ou de compósitos de matriz polimérica, com especial destaque para os PEEK e polietilenos de alta resistência, tal como HDPE, UHMWPE e HXLPE (Zhu e Xu, 2018; 张忠祥孙 e 守贵吴大卫, 2013; Nevins e Backstein, 2020; Michel, 2015). O primeiro grupo de polímeros foi objeto de extensa revisão por Mishra e Chowdhary (2019), que mostraram o potencial do PEEK em substituir parcial ou totalmente o titânio em diversas aplicações em cirurgias dentais e artroplastias, já estando disponível no mercado em implantes vertebrais e dentários. O segundo grupo é bastante utilizado como componente tibiais e acetabulares, formando um par tribológico de baixo atrito e desgaste com o PEEK ou metais (Du et al., 2018).

Outros avanços nesse campo incluem os estudos com polímeros biodegradáveis e/ou reabsorvíveis. Diversos trabalhos investigam a possibilidade de usar estruturas de PLA (ácido polilático) ou PCL (policaprolactona) e seus compósitos, polímeros que se degradam dentro do

organismo humano em compostos não tóxicos. No entanto, o controle da taxa de degradação e as baixas propriedades mecânicas ainda são grandes limitações para aplicação desses materiais em implantes ortopédicos e ortodônticos (Shimpi, 2017). Além disso, incorporação de fibras sintéticas e naturais como elemento de reforço ou compostos proteicos como matriz celular para desenvolvimento *in-vitro* de cartilagens são outras possíveis aplicações dos diferentes polímeros.

2.3. PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

A manufatura industrial dos polímeros normalmente é dividida em duas fases: a síntese do polímero a partir de reações químicas dos monômeros para produção de pellets ou pós; o processamento para produção das peças e formas desejadas, geralmente por métodos de conformação.

A primeira fase ocorre em reatores sob temperatura e fluxo controlados a fim de atingir-se o peso molecular médio desejado e propriedades homogêneas. Os tipos, princípios de funcionamento e principais vantagens e desvantagens são apresentados na Tab. 2.3.1. Os principais sistemas de conformação e suas características são apresentados na Tab. 2.3.2.

Além destas técnicas tradicionais, também é bastante comum usar peças poliméricas a partir de uma barra, chapa ou bloco fundido. O PA6 e PA66, por exemplo, são extensivamente utilizados na engenharia para fabricação de buchas e mancais graças ao baixo coeficiente de atrito, além de peças complexas para indústria petroquímica e alimentícia. Os processos de fresamento, torneamento e furação podem ser feitos com facilidade em polímeros, pois o desgaste da ferramenta e forças envolvidas são baixas. As maiores dificuldades são o empastamento do material, cujos cavacos podem emaranhar e atrapalhar o processo. No entanto, isso pode ser facilmente contornado pelo ajuste dos parâmetros de corte e uso de quebra cavaco, entre outras técnicas.

Outra possibilidade que tem crescido nos últimos anos é a manufatura aditiva de polímeros, que pode ser feita através de diferentes técnicas (da Silva, et al., 2021). Após o projeto CAD da peça, é feito upload do arquivo nas impressoras 3D, que fazem o fatiamento da peça para impressão de camadas sucessivas de material. Nas técnicas FDM (deposição de filamento fundido), um arame fino é aquecido e extrudado por um bico que se desloca para

depositar camadas sucessivas e formar a peça. No processo STL (estereolitografia), a resina líquida é curada sequencialmente por um feixe de luz UV (ultra violeta), que permite imprimir estruturas com resolução de 0,05 mm. No processo SLS (sinterização seletiva a laser), camadas do polímero em pó são sinterizadas por um feixe de laser. Já no processo 3DP (jateamento de ligante), são depositadas camadas de um ligante líquido num leito de pó polimérico, semelhante ao funcionamento das impressoras à jato de tinta. Após deposições alternadas das camadas de pós e do ligante, a peça verde é sinterizada num forno. Alternativamente, a peça polimérica pode ser produzida a partir da cura sequencial de camadas da resina líquida, no processo IJP (jateamento de resina). Estes são os principais processos de manufatura aditiva para polímeros, e tem recebido crescente atenção na indústria biomédica pela possibilidade de produzir de forma rápida e econômica peças personalizadas segundo as necessidades específicas de cada paciente.

Tabela 2.3.1 – Principais métodos para síntese industrial de polímeros (Ebewele, 2000).

Processo de polimerização	Características	Vantagens	Desvantagens
Batelada	Reação de mistura consiste do monômero e catalizador para polimerização em cadeia	Produtos relativamente puros devido contaminação mínima Maior produção por volume do reator	Natureza exotérmica dificulta controle da temperatura do sistema Produto tem ampla variação no peso molecular
	Monômero age como solvente para o polímero		Difícil remoção de traços de monômero não reagido
Solução	Solvente miscível com monômero, dissolve polímero	Maior eficiência na transferência de calor melhora controle do processo Solução polimérica resultante pronta para uso	Necessário usar solvente inerte para evitar transferência ao polímero Menor produção por volume do reator Redução da taxa de reação e tamanho médio das cadeias Não adequado para produção de polímeros puros ou secos devido dificuldade de remoção do solvente
	Monômero e polímero insolúveis em água, catalizador solúvel no monômero	Remoção de calor e controle de temperatura relativamente simples Polímero obtido em forma conveniente e fácil de manipular A suspensão resultante ou grânulos estão prontos para uso	Necessidade de manter estabilidade das gotas requer agitação mínima e contínua Possibilidade de contaminação do polímero por absorção do estabilizador na superfície das partículas Difícil operação contínua do sistema
Emulsão	Monômero e polímero insolúveis em água, catalizador solúvel em água	Estado físico do sistema melhor eficiência da transferência de calor	Dificuldade em obter polímero puro devido contaminação por outros compostos no sistema
	Emulsificador necessário para estabilização do sistema nos estágios iniciais de polimerização	Possível obter altas taxas de polimerização e alto tamanho médio das cadeias Baixa variação do tamanho molecular	Difícil e caro se polímero sólido for necessário Água diminui produção por volume do reator

		Emulsão geralmente pronta para uso	<p>Separação do produto difícil e cara</p> <p>Sistema de catalisadores são especiais e require preparação delicada</p> <p>Distribuição de peso molecular depende do tipo de catalisador</p>
Interfacial	Polimerização ocorre na interface de dois solvente imiscíveis, geralmente água e um solvente orgânico	<p>Polimerização é rápida e ocorre em baixas temperaturas</p> <p>Altas taxas de conversão não são necessárias para obter alto peso molecular</p> <p>Não é necessário iniciar com quantidades estequiométricas dos reagentes</p>	<p>Limitado a sistemas altamente reativos</p> <p>Requer escolha apropriada do solvente para dissolver reagentes</p>

Tabela 2.3.2 - Principais métodos para conformação de termoplásticos (Ebewele, 2000).

Processo	Características	Resina usada	Produtos típicos
Extrusão	Fabricação de termoplásticos com seção constante e comprimento indeterminado	Maioria dos termoplásticos (PE, PP, PVC, ABS, OS, etc)	Tubos, canudos, mangueiras, emcapamento de fios; perfis, chapas, placas, fibras, filamentos, etc
Injeção	Versátil, adequado para moldagem rápida e barata de grandes volumes de peças	Quase todos termoplásticos e alguns termofixos, geralmente commodities (PVC, PE, PP e PS), além de ABS, PA, celulose e acrílicos	Peças de automóveis, caixas e sedes, engrenagens, turbinas e lâminas, tigelas, colheres, latas, etc
Sopro	Apropriado para garrafas e peças ocas de paredes finas	Vários termoplásticos: PE (mais usado), PVC, PP, OS, ABS, PA, PC, acrílicos, acetatos, etc	Garrafas, latas, peças ocas, tanques de combustível
Centrífuga	Barato para produzir peças ocas de paredes grossas sem costura e peças complexas	PE (principal), PP, PVC são os principais termoplásticos; ABS, POM, PA, PC	Esferas ocas, brinquedos, tanques, peças de automóveis, sede de eixos, alguns barcos e canoas, etc
Estampagem à quente	Moldagem de formas de média complexidade difíceis de fazer por injeção	Quases todos termoplásticos, principalmente ABS, PP, OS, PVC, PC, acrílicos, celulose, resinas nitrílicas	Peças para automóveis, aviões, construção civil, grandes painéis, caixas, etc
Prensagem à quente	Mais usado para moldagem de termofixos	Fenólicos (principalmente), urea, epoxi, melaminas, borrachas	Suportes, conectores elétricos, carcaças externas, botões, maçanetas
Fundição	Conversão de resinas líquidas em sólidos na forma desejada	Poliesters, PA, PU, silicones, epoxis, fenólicos, acrílicos	Moldes e modelos para indústria metal mecânica, peças automotivas, painéis, esculturas, encapsulamentos elétricos, chapas acrílicas grossas para aplicações industriais

2.4. OSSEOINTEGRAÇÃO, APLICAÇÕES BIOMÉDICAS E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS

Ao se tratar de aplicações biomédicas, especialmente para implantes ortopédicos, embora os polímeros possam apresentar as vantagens de custo, versatilidade e módulo de

elasticidade, nenhum deles puramente é capaz de acelerar a atividade celular dos tecidos ósseos tal como observado para alguns compostos cerâmicos, a exemplo do dióxido de titânio e do fosfato de cálcio (Goharian, 2019). Isso faz com que poucos ou mesmo nenhum dos polímeros puros seja suficientemente adequado para aplicações endósseas sem que recebam algum tipo de revestimento ou preparação superficial. Embora o PEEK por exemplo seja objeto de várias pesquisas e patentes, na maioria dos casos ainda busca-se recobri-lo por uma camada bioativa que estimule as células adjacentes de forma tão eficiente como observado nos implantes de titânio.

Outros fatores importantes nesses tipos de aplicações biomédicas são o acabamento, a estabilidade química e a esterilização da superfície. Em relação ao primeiro fator, isso é explicado pela maior proliferação das células ósseas em superfícies mais rugosas, especialmente nos vales (Xu et al., 2015), os quais são os primeiros sítios de adesão para os osteoblastos, as células jovens da matriz óssea. Dessa forma, é muito comum que tratamentos de superfície sejam aplicados a superfícies de implantes ortopédicos poliméricos, metálicos ou cerâmicos para ajustar a rugosidade numa faixa mais adequada, tipicamente com Ra próximo a 3 μm (Campos et al., 2021b). O segundo fator se relaciona com a disponibilidade de métodos de limpeza e higiene dos implantes desde sua fabricação até a aplicação nos centros cirúrgicos. O método mais comum atualmente é a autoclavagem, no qual a peça é aquecida em água quente ou vapor, devendo manter suas características químicas, físicas e mecânicas mesmo quando submetidas em temperaturas entre 100 e 140 °C. Isso muitas vezes direciona a seleção dos polímeros dentro da indústria de implantes endósseos para materiais com maior temperatura de serviço, onde o PEEK mais uma vez aparece como escolha ideal.

O terceiro fator diz respeito a possível degradação do implante *in vivo* e liberação de componentes tóxicos no tecido ao redor. Nesse sentido, são preferíveis polímeros mais inertes, como o próprio PEEK, o PPSU ou co-POM (copolímero de poliacetal) ou ainda os biodegradáveis como o PLA e PCL, cujos monômeros são reabsorvíveis no corpo humano. Ainda assim, espera-se que outros termoplásticos de engenharia e/ou aplicações especiais possam ter bom desempenho, caso sua estabilidade química seja garantida. O PA e PC utilizados neste trabalho, por exemplo, também podem ter papel bioativo caso seja feito tratamento de superfície que incorpore os particulados cerâmicos bioindutores nas suas superfícies. Além disso, embora as formulações comerciais mais comuns não tenham boa estabilidade química em contato com fluidos corporais, é possível que o revestimento

modifique a resposta química do polímero ou, ainda, que aja como barreira física para o substrato, impedindo sua degradação.

Vários processos são possíveis para formação de revestimento de hidroxiapatita, como pode ser visto na Tab. 2.4.1, os quais podem ser considerados viáveis para revestimentos de outros cerâmicos, como óxidos de titânio (Zhang, 2013). Porém, muitos deles requerem que o substrato seja eletricamente condutor, como no caso de deposição eletroquímica, ou envolvem altas temperaturas, como nas operações de spray térmico e deposição por plasma. Enquanto processos de deposição por vapor do tipo PVD e CVD podem ser usados para deposição de coberturas metálicas ou cerâmicas em substratos poliméricos, os mais preferidos são os por spray, com especial destaque para os processos de spray térmico ou a plasma (Sargin et al., 2017; Salito et al., 2017). Uma variação de menor aporte térmico é o procedimento CGS (*cold gas shooting* ou jateamento supersônico a frio), que utiliza um gás de arraste a alta pressão passando num bocal convergente-divergente para acelerar as partículas sólidas a velocidades supersônicas (Lupoi et al., 2016; Gardon et al., 2013), tendo esse processo sido utilizado com sucesso para deposição de partículas de titânio e de cobre em termoplásticos. Parâmetros de processo e dos materiais envolvidos são de extrema importância neste caso, não só para evitar erosão e garantir boa adesão no substrato, mas para evitar danos a geometria e propriedades químicas e mecânicas da peça. No caso da temperatura por exemplo, evitar canais de plasma e métodos químicos como por sol-gel podem facilitar a obtenção de estruturas cristalinas puras, sem fases amorfas ou indesejadas, que podem comprometer o desempenho do revestimento. Como exemplo, a estrutura β -TCP (beta-trifosfato de cálcio), muitas vezes formada junto com a HA (hidroxiapatita), pode se dissolver rapidamente no organismo e inviabilizar a osseointegração dos implantes ortopédicos.

Ainda que os revestimentos por spray (térmicos ou supersônicos) sejam mais barato que por vapor, os custos iniciais são relativamente altos por conta do maquinário, na casa de alguns milhares de dólares. Embora a qualidade das peças seja a principal preocupação, também é interessante que a tecnologia de texturização ou deposição de revestimento seja barata ou de baixa complexidade, sobretudo para atender a demanda futura que cresce rapidamente nos países em desenvolvimento (WHO, 2020).

Tabela 2.4.1 – Tratamentos superficiais para deposição de revestimentos cerâmicos, principalmente em metais. A última coluna mostra a adequabilidade relativa (de 1 a 10) para aplicação desses revestimentos cerâmicos em polímeros. Adaptado de Zhang (2013).

Técnica	Espessura (µm)	Vantagens	Desvantagens	Adequação a polímeros
Spray térmico	30-200	Alta taxa de deposição Baixo custo	Técnica tipo varredura por hotspot Alta temperatura pode danificar substrato Resfriamento rápido pode gerar estrutura amorfa	6
Pulverização catódica	0.5-3	Espessura uniforme Revestimento denso	Técnica tipo varredura por hotspot Demorado Produz revestimentos amorfos	1
Feixe de e	~ 1	Espessura uniforme Revestimento denso	Técnica tipo varredura por hotspot Demorado Produz revestimentos amorfos	2
Imersão	50-500	Barato Adequado para peças complexas	Altas temperaturas de sinterização Desalinhamentos pela expansão térmica	4
Deposição eletroforética	0.1-2.0	Alta taxa de deposição Espessura uniforme Adequado para peças complexas	Altas temperaturas de sinterização Difícil produzir revestimentos sem trincas	2
Prensagem isostática à quente	0.2-2.0	Revestimento denso	Caro Alta temperatura pode danificar substrato Desalinhamentos pela expansão térmica Não adequado a substratos complexos Diferentes módulos de elasticidade	2
Revestimento biomimético	< 30	Formação de apatita similar ao osso Adequado para peças complexas	Demorado Requer reabastecimento e manutenção das condições	8
Deposição por laser pulsado	0.05-10	Revestimentos cristalinos ou amorfos Revestimento denso e poroso Controle das fases e razão Ca/P	Técnica tipo varredura por hotspot Caro Alta temperatura pode danificar substrato	6
Agitação	0.05-1.3	Alta adesão	Revestimentos amorfos	8
Sol-gel	< 1	Baixas temperaturas de processo Adequado para peças complexas Baixo custo (revestimentos finos)	Alguns processos requerem atmosfera controlada Materiais de base são caros	10
Deposição por feixe de íons	0.03-4	Espessura uniforme Revestimento sem porosidade Alta reproducibilidade e controle da microestrutura e composição	Técnica tipo varredura por hotspot Caro Revestimentos amorfos	6
Spray de pó a plasma	30-300	Alta taxa de deposição Superfície porosa e rugosa	Técnica tipo varredura por hotspot Alta temperatura pode danificar substrato Resfriamento rápido produz trincas Baixo controle dos parâmetros químicos e físicos do revestimento Espessura não uniforme Baixo controle da biodegradabilidade	8

Tabela 2.4.1 (cont.) – Tratamentos superficiais para deposição de revestimentos cerâmicos (Zhang, 2013).

Técnica	Espessura (µm)	Vantagens	Desvantagens	Adequação a polímeros
Spray de líquido ou suspensão a plasma	5-50	Alta taxa de deposição Alta pureza e cristalinidade Revestimentos densos e porosos	Técnica tipo varredura por hotspot Caro Alta temperatura pode danificar substrato Espessura não uniforme	8
Pulverização catódica magnética por rádio frequência	0.04-3.5	Espessura uniforme Revestimento denso e sem porosidade Pode revestir substratos sensíveis ao calor Filmes de alta pureza Controle da estrutura cristalina e razão Ca/P	Técnica tipo varredura por hotspot Caro Demorado Baixa taxa de deposição	2
Deposição eletroquímica	< 95	Baixas temperaturas de processo Alta cristalinidade Adequado para peças complexas Controle da composição química e microestrutura ao longo da espessura	Longo tempo de deposição causa variação da espessura e formação de trincas e poros	1

2.5. PROCESSO DE JATEAMENTO

Considerando-se que o processo de revestimento por jateamento segue princípios semelhantes aos dos processos de usinagem por jateamento abrasivo, pode-se afirmar que a operação de jateamento ou spray depende de vários parâmetros, tais quais pressão, temperatura, tempo, distância bocal-peça, tipo e tamanho do bocal, tipo e tamanho do pó ou abrasivo, material e rugosidade do substrato (Cai et al., 2016). Por isso, é de difícil modelagem e é estudado de maneira predominantemente experimental.

No processo de jateamento abrasivo, o mecanismo de remoção predominante é a erosão, que depende essencialmente da energia da partícula e da resposta do substrato ao impacto (Hutchings, 2017). O primeiro fator é proporcional à massa e ao quadrado da velocidade, conforme a equação da energia cinética na mecânica clássica. Já a resposta do material depende de sua natureza e sua resposta à deformação em altas taxas de cisalhamento e da forma como as partículas impactam a superfície. Como evidenciado na Fig. 2.5.1 (a), materiais com resposta dúctil podem passar por um período de incubação no qual o substrato ganha massa inicialmente. Num processo de revestimento por jateamento, os parâmetros de processo devem garantir que o material permaneça nesse estágio apenas. Para isso, como mostrado na Fig. 2.5.1 (b), o ângulo de impacto deve ser próximo a 90°, para impedir o microcorte do substrato pelas partículas; a

energia de impacto deve ser baixa (partículas pequenas, em menores velocidades) para evitar a erosão; e o polímero deve se comportar de forma dúctil.

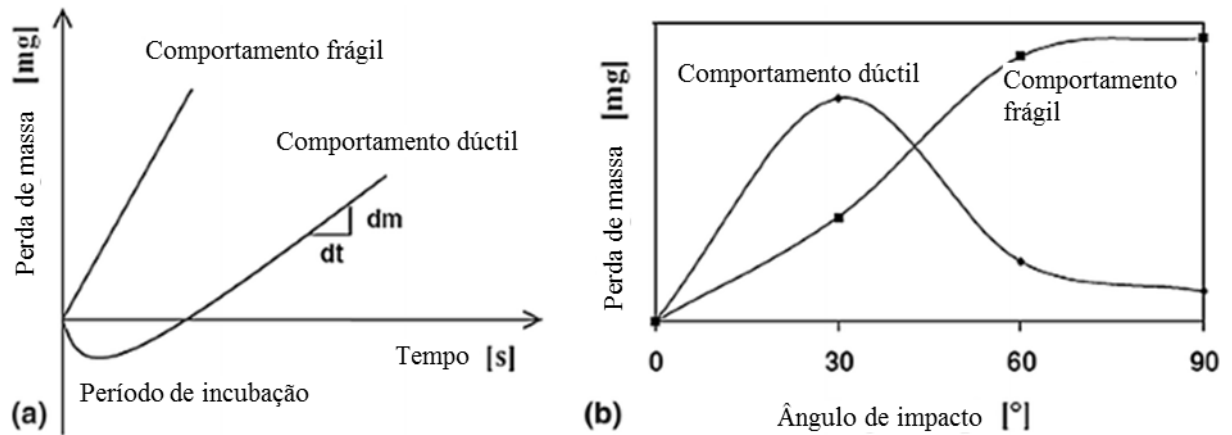


Figura 2.5.1 – (a) Tipos de comportamento e período de incubação no jateamento abrasivo. (b) Influência do ângulo de impacto e tipo de comportamento na taxa de erosão em jateamento abrasivo (Cai et al., 2016).

Em se tratando do processo de jateamento ou spray com finalidade específica de recobrimento de implantes, alguns trabalhos se destacam. Wolline et al. (2015), por exemplo, utilizaram spray de plasma a vácuo para recobrir com titânio um substrato de UHMWPE. Apesar de utilizar argônio a baixa pressão (máximo de 600 mbar), a potência de plasma entre 5 e 30 kW propiciou velocidades de 100 a 1000 m/s para as partículas de titânio em pó que impactavam o polímero, obtendo-se um revestimento poroso com espessura entre 100 e 200 μm . Cheng et al. (2018) também utilizaram esse processo numa superfície de PEEK, obtendo porosidade de 35 a 60 % numa espessura de 60 a 150 μm , com rugosidade média Ra de 22.94 μm .

Já Tailor et al. (2019) utilizaram spray térmico com chama para deposição de PEEK em pó num substrato metálico, a fim de obter uma cobertura porosa de menor módulo de elasticidade que do substrato. O combustível foi injetado a 2 bar misturado com oxigênio a 2,8 bar e ar atmosférico a 2,8 bar, a uma distância de 30,5 cm da peça e com fluxo de polímero em pó de 25 g/min, resultado numa camada de 100 μm . Um processo semelhante havia sido feito por Chebbi e Stokes (2012), que focaram na avaliação da espessura do revestimento, adesão, ângulo de molhamento e rugosidade, otimizando o processo de acordo com o ajuste das principais variáveis do processo: a velocidade de varredura, distância do bocal à peça e número

de passes. Estas técnicas têm em comum a alta temperatura, que deve ser suficiente para fundir a carga e pode assim, danificar o substrato também. Esse mecanismo difere dos procedimentos de jateamento tradicionais, e embora seja proposto nesse trabalho um procedimento adaptado para finalidades semelhantes, será proposta uma nova metodologia, ainda sem registros semelhantes na literatura.

2.6. SENSORES, SISTEMAS DE CONTROLE E AQUISIÇÃO COM ARDUINO

A investigação proposta para os parâmetros de entrada e saída no jateamento discutido requer o controle das variáveis de processo. Para isso, é necessária medi-las de maneira contínua e confiável, além de regulá-las de acordo com o planejamento experimental proposto. Entre as variáveis de entrada, o tipo de polímero, particulado e rugosidade do substrato podem ser controlados na troca da amostra entre um teste e outro. A distância do bocal à peça (DBCP) também pode ser regulada entre um teste e outro pelo posicionamento adequado do suporte da amostra. Já a pressão do ar frio, o tempo de jateamento, a intermitência do jato de ar frio, a temperatura do ar quente e velocidade de deslocamento da amostra devem ser controlados durante o teste por meio de atuadores e/ou conferidos por meio de sensores.

2.6.1. SENSORES E ATUADORES

No caso da pressão, considerando-se o processo de jateamento com ar-comprimido e pistola tipo *Venturi* para mistura do ar frio com os particulados, a pressão determina a velocidade com que as partículas impactam a peça polimérica. Assim, é necessário regular a pressão disponível na linha por meio de um filtro regulador e manômetro logo antes da pistola.

Em relação a resposta dúctil do polímero, a relação entre a temperatura do processo e a T_g e T_c do material será um fator fundamental. Isso significa que deve haver um balanço entre o fluxo de ar quente (lançado pelo soprador térmico à pressão atmosférica) e de ar frio (ar comprimido). Como o fluxo e velocidade do ar quente produzidos pelo soprador são menores, é necessário que o ar comprimido seja liberado de maneira intermitente para que a temperatura da superfície do polímero esteja na faixa entre T_g e T_c . Enquanto a intermitência pode ser controlada facilmente pelo acionamento de uma válvula solenoide, a temperatura na superfície pode ser medida por meio de termopares, umas das formas mais simples e baratas de aferição

da temperatura por contato (Campos et al., 2021). O posicionamento estratégico dos termopares permite avaliar a temperatura do ar quente gerado pelo soprador, a oscilação da temperatura do ar adjacente à superfície do polímero de acordo com os jatos de ar comprimido, e a temperatura da subsuperfície do polímero.

Além disso, a variação da pressão no tempo pode ser verificada por transdutores do tipo piezelétricos, que geram uma tensão elétrica quando se deformam, proporcional à tensão aplicada. Já os sensores de corrente podem ser usados para verificar a potência dissipada pelos dispositivos envolvidos no processo, como no caso da resistência elétrica do soprador que aquece o ar, ou como no caso dos motores elétricos que movimentam a amostra em relação aos bicos da pistola e do soprador. Em todos estes casos, o sinal gerado deve ser compatível com a placa de aquisição utilizada, sendo a faixa de 0 a 5 VCC (tensão de 5 V, corrente contínua) a mais utilizada. Caso os sensores não gerem tensões nessa faixa, um circuito de amplificação deve ser utilizado em conjunto, o qual deve também conter filtros para atenuação de possíveis ruídos eletromagnéticos.

2.6.2. MICROCONTROLADOR ARDUINO

Microcontroladores são computadores simplificados, dedicados a execução de um grupo de operações lógicas definidas segundo um algoritmo escrito em linguagem computacional e compilado por um *software*., a fim de interagir com algum sensor, atuador ou outro dispositivo. Consomem baixa potência no seu funcionamento e operam por sinais digitais e/ou analógicos, geralmente na faixa de 0 a 5 VCC. Dentre os vários modelos disponíveis no mercado, as placas do tipo Arduino ganharam destaque por constituir uma plataforma de prototipagem simples e barata, do tipo *open-source*, que permite a contribuição e interação dos usuários através da criação e publicação de bibliotecas, códigos em linguagem C++, e módulos de comunicação com vários tipos de dispositivos. A estrutura do Arduino é composta por um micro-controlador, como os chips ATmega328p ou ATmega2560, por exemplo, dispostos numa placa com sistemas de alimentação, LEDs (*light emitting diode*), portas digitais e analógicas para comunicação com periféricos, interface USB para comunicação seriada com o computador, além do ambiente IDE (ambiente Arduino de desenvolvimento integrado) e

memória EPROM (memória programável não volátil), que permitem *upload* de códigos ao Arduino para que possa funcionar de maneira independente (Kondaveeti et al., 2021).

A programação do Arduino junto com módulos de amplificação, filtros e comunicação USB permitem a configuração deste dispositivo como placa de aquisição e controle, podendo receber dados dos sensores e realizar operações lógicas, registrá-los e/ou transmiti-los a um computador. Embora o Arduino opere com correntes contínuas de no máximo 20 mA em cada porta, o uso de relés permite controle de válvulas e motores de alta corrente ou corrente alternada, ao separar o circuito lógico do Arduino do circuito de potência.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGIA

Neste capítulo será detalhada a metodologia aplicada, considerando as etapas de definição dos materiais e principais parâmetros do processo de jateamento, caracterização dos polímeros e particulados, seleção dos métodos e dispositivos auxiliares para controle do processo e aquisição dos dados, além dos experimentos e testes finais.

3.1. SELEÇÃO DOS POLÍMEROS

Pelo fato da técnica que se pretende utilizar no jateamento, discutida posteriormente, será dada preferência ao PC e PA6, pois são mais sensíveis ao calor, como indicado pelas temperaturas máximas de serviço na Tab. 3.1.1. Para as ambas famílias existem materiais disponíveis no mercado aprovados para biocompatibilidade, inclusive na forma de filamento para manufatura aditiva, sendo que o Nylon 680 já foi utilizado para manufatura de uma costela implantada com sucesso (Scott, 2018). Em relação ao primeiro, existem estudos para sua aplicação em implantes de coluna (Figuroa-Cavazos et al., 2016), além de oculares (Fahim et al., 2007), craniais (Ruiz-Huerta et al., 2016) e ósseos (Elsner e Mckeeon, 2017). Para o segundo material, a principal limitação das variações mais comuns de poliamida, popularmente conhecidas como Nylon 6 ou Nylon 66, são a baixa estabilidade química e higroscopicidade. Porém, se o projeto tiver sucesso nesse material, isso se torna um bom indicativo para testes futuros do Nylon 12 e 680, biocompatíveis, porém mais caros, ou até mesmo outros polímeros também estudados para implantes, como o PLA e PCL (Bagudanch et al., 2015; Bagudanch et al., 2018). A Tabela 3.1.1 apresenta as principais propriedades de vários polímeros, com

destaque aos que foram avaliados nesta pesquisa. Nesta tabela é usada uma escala de cor verde para as principais variáveis, sendo que quanto mais forte essa cor mais próxima das faixas preferenciais de resistência, temperatura de processamento e custo (Curbell Plastics, 2021).

Tabela 3.1.1 – Propriedades dos polímeros avaliados em escala de cor para as principais variáveis. Adaptado de Curbell Plastics (2021).

	ρ (g/cm ³)	UTS (MPa)	Et (GPa)	ϵ (%)	Dureza Rockwell, Shore	Izod	k (10E- 5/°C)	T máx. serv. (°C)	Absor. água	Custo relat. (1-10)
ASTM	D792	D638	D638	D638	D785, D2240	D256	D696		D570	
ABS	1.04	28.3	2.0	32.0	R102	7.7	3.1	71.1	0.3	3
POM	1.42	68.9	3.1	75.0	M89, R121	1.5	3.8	100.0	0.25	6
PMMA	1.19	68.9	2.8	4.5	M95	0.4	2.2	71.1	0.2	3
HDPE	0.96	27.6		600.0	Shore D 69	-	5.0	76.7	0.1	2
PA	1.14	85.5	3.2	90.0	M85, R121	1.2	2.5	98.9	1.2	2
PEEK	1.32	96.5	3.4	60.0	M105, R126	1.6	1.4	248.9	0.5	10
PC	1.20	65.5	2.4	135.0	M70, R118	14	2.1	115.6	0.15	3
PPSU	1.29	69.6	2.3	60-120	M80, R120	13	1.7	200.0	0.37	9
PTFE	2.15			100-200	Shore D 55	3.5	4.9	260.0	0.01	6
UHMW	0.93	21.4		350.0	Shore D 64	-	6.2	82.2	-	7
PEI	1.27	104.8	3.0	60.0	M114, R123	1	1.7	170.0	0.25	8

3.2. SELEÇÃO DOS PARTICULADOS

As cerâmicas bioativas escolhidas para os testes de jateamento foram o dióxido de titânio e o fosfato de cálcio. Estes produtos se encontram à venda no varejo e não requerem licença para compra, pois são amplamente utilizados nas indústrias de pigmentos e alimentícia, respectivamente. No entanto, em nenhuma dessas fontes é afirmada ou atestada o tipo de estrutura do material, de tal forma que sua caracterização deve ser feita para atestar a composição química e estrutura cristalina. Além disso, a aplicação desses materiais para finalidades biomédicas dependerá também da pureza e esterilização resultantes do processamento e logística, que devem ser verificadas por caracterização química.

O $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é comercializado como anti-umectante e sua produção industrial se dá geralmente pela reação da cal mineral com ácido fosfórico. Dependendo da temperatura, pH e

concentração dos reagentes, o produto pode precipitar em diferentes estruturas cristalinas, tais como o trifosfato de cálcio ou a hidroxiapatita, e tratamentos de calcinação podem ser necessários para secagem do produto ou ajuste da sua estrutura e composição (Guastaldi e Aparecida, 2010). Esse material também pode ser obtido da calcinação de ossos moídos de animais, muitas vezes para ser vendido como suplemento alimentar.

O TiO_2 é a principal carga pigmentadora em tintas brancas na construção, e é tratado como *commodity* no comércio internacional, chegando ao consumidor final por um baixo custo (Kuznesof e Rao, 2006). As principais rotas de fabricação utilizam os minérios de rutila e ilmenita como ponto de partida para chegar no dióxido de titânio de estrutura cristalina rutila ou anatase. Na sulfatação o mineral é dissolvido em ácido sulfúrico, formando sulfatos de titânio (TiSO_4) que são posteriormente hidrolisados e geram TiO_2 na forma insolúvel e hidratada. Esse material é calcinado para eliminar a água e decompor o ácido sulfúrico, produzindo os cristais a serem moídos (Kronos, 2021). Na cloração é feita a reação com cloro a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para formar TiCl_4 gasoso, o qual é separado por destilação e posteriormente oxidado por chama ou plasma para formar TiO_2 (Tony Hayes, 2011). Em ambos os processos, elementos residuais como ferro, cromo e vanádio podem estar presentes em quantidades ínfimas. Também é comum que seja aplicado algum tratamento de superfície nos cristais para melhorar sua dispersão nas tintas à base de água ou óleo. Para isso, o produto é disperso em uma solução com sais de alumínio ou silício, que adsorvem na superfície das partículas dependendo do pH e temperatura, podendo compor de 3 a 8 % do peso final do produto.

3.3. PROCESSO DE JATEAMENTO

A viabilidade de incorporação dos particulados na matriz deve ser investigada pelo estudo das interações entre as diversas variáveis de jateamento e as suas influências nas características mecânicas e tribológicas das peças. Isso requer a definição e controle das variáveis de entrada, além da definição e medição das variáveis de saída. A listagem desses parâmetros, métodos de controle/aquisição e normas usadas como base são apresentadas nas Tab. 3.3.1. e Tab. 3.3.2. Maior detalhamento quanto aos experimentos será fornecido nas próximas seções.

Tabela 3.3.1- Variáveis de entrada, método de controle, sensores e atuadores vinculados.

	Controle	Sensores	Atuadores
Polímero	troca entre testes		
Particulado	troca do pó entre testes		válvula solenoide
Pressão ar comprimido	regulagem do manômetro	transdutor pressão	válvula solenoide
Intermitência ar comprimido	regulagem do tempo de abertura do ar comprimido	transdutor pressão	válvula solenoide
Tempo de jateamento	ligar e desligar dispositivos	contagem no Arduino	botões, circuito elétrico
Rugosidade do substrato	lixamento das amostras		
Velocidade deslocamento amostra	regulagem tensão motores	transdutor corrente, chave fim de curso	botões, circuito elétrico H
DBCP	ajuste posição suporte		
Temperatura ar quente soprador	ajuste manual do potenciômetro durante teste	transdutor corrente, termopar	botões, potenciômetro, circuito elétrico

Tabela 3.3.2- Variáveis de saída, medição, unidades de medida e normas aplicáveis.

	Unidade de medida	Medição	Normas
Temperatura ar próximo à amostra	Text. máx. (°C), Text. méd. (°C)	termopares, módulos, Arduino, PC	
Temperatura subsuperfície da amostra	Tint. máx. (°C), Tint. méd. (°C)	termopares, módulos, Arduino, PC	
Massa	grama	pesagem das amostras em balança analítica (antes e após jateamento)	
Composição química da superfície	% peso de Ti, Ca, P	metalização com Au e análises EDS/MEV	
Topografia		metalização com Au e fotos no MEV	
Rugosidade	Ra (µm), Rp (µm), Rv (µm)	rugosímetro de contato	ISO 4287, ISO 4288
Dureza	Rockwell L	durômetro	ASTM D785
Microdureza	Knoop	microdurômetro	ASTM E384

3.3.1. FLUXOGRAMA PARA VALIDAÇÃO DO SISTEMA

Após a definição dos polímeros e particulados, das variáveis de entrada e saída, e requisitos de controle para o processamento dos polímeros, a execução experimental se deu nas etapas apresentadas na Fig. 3.3.1.1.

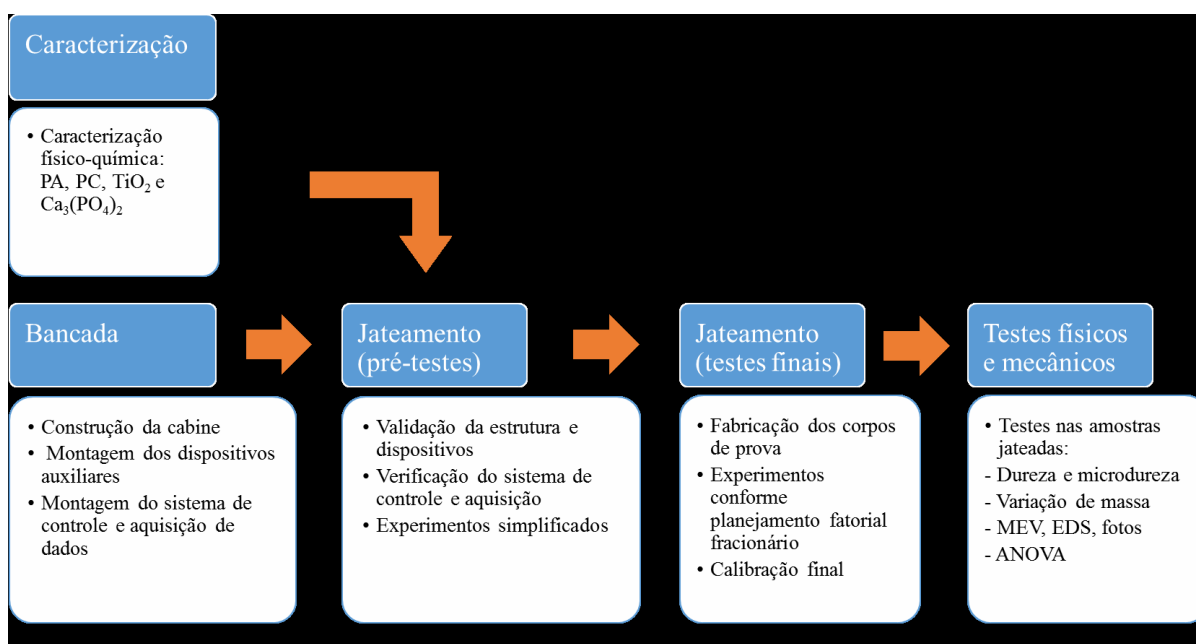


Figura 3.3.1.1 – Fluxograma dos experimentos e suas etapas.

3.4. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

O PA utilizado neste trabalho foi obtido na forma de barra cilíndrica de diâmetro 150 mm, o qual foi fatiado em discos de aproximadamente 6 mm em serra de fita. Cada peça foi torneada dos dois lados até a espessura final de 4 mm. Já o PC foi obtido na forma de chapa de 3 mm de espessura. A estrutura química dos polímeros e reação de síntese podem ser vistas nas Fig. 3.4.1 e Fig. 3.4.2.

A caracterização dos polímeros foi feita por diferentes análises químicas, a fim de conferir o tipo de polímero e levantar as características mais importantes. No caso do PA por exemplo, havia dúvida inicialmente se o material era da classe 6 ou 66. Assim, testes FTIR (espectroscopia infravermelho) foram feitos num espectrômetro Shimadzu IRPrestige 21,

pegando-se a transmitância média de 30 varreduras na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 0.5 cm^{-1} . Pequenas partículas foram removidas dos polímeros por abrasão para posterior mistura ao KBr na proporção de aproximadamente 1:100, todos previamente secos por 24h em estufa à 96 °C. No caso do PC, foi feito o teste de flamabilidade, para verificar a diferença do PMMA, já que são muito parecidos visualmente. Ao se aquecer com isqueiro, diferentemente do PMMA, o PC tem baixa flamabilidade e a chama é incolor e auto extingüível, graças à composição química do polímero e aos aditivos adicionados durante sua fabricação. Para o PA, testes de TGA (análise termogravimétrica) foram feitos com amostras do centro e da extremidade da barra original num analisador Shimadzu DTG-60H, à taxa de 10 °C/min. Testes de DSC (calorimetria diferencial exploratória) foram feitos para amostras do centro da barra de PA num calorímetro TA Q20, com 1ª varredura de -60 a 280 °C, seguida de resfriamento até -60 °C e novo aquecimento até 280 °C, todos com taxa de 10 °C/min.

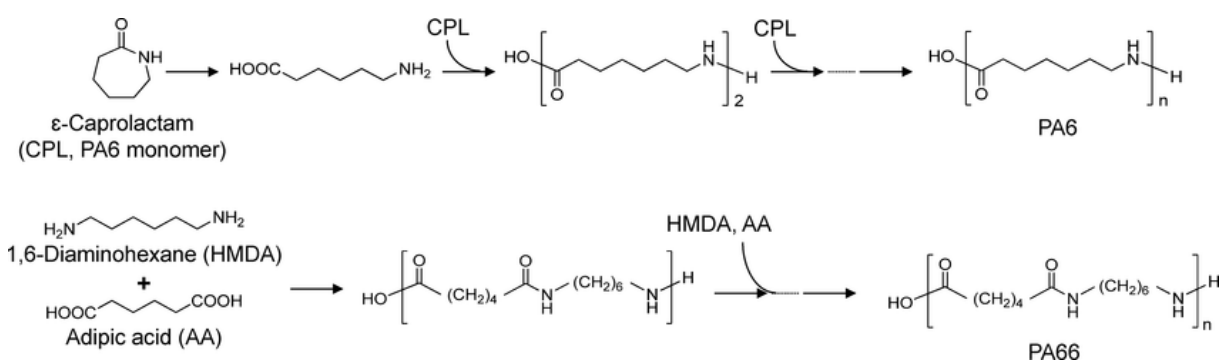


Figura 3.4.1 – Reações de síntese e estruturas moleculares do PA6 e PA66 (Abe et al. 2016).

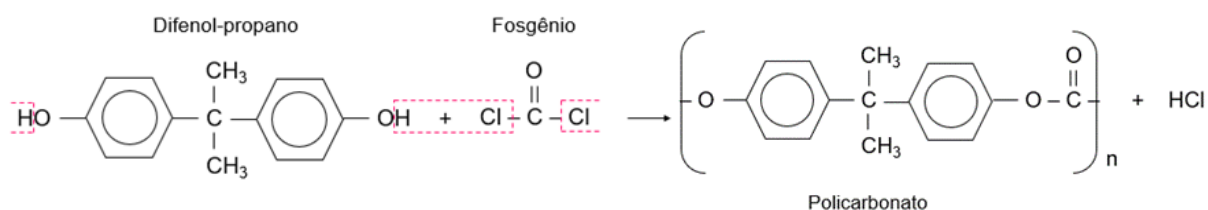


Figura 3.4.2 – Reações de síntese e estruturas moleculares do PC (Ebewele, 2000).

Os espectros FTIR para o PA e PC podem ser vistas nas Fig. 3.4.3 e Fig. 3.4.4, respectivamente. Neste tipo de teste, um feixe de luz infravermelha de frequência variável atravessa um disco translúcido de KBr misturado com pequenas proporções do material a ser analisado. Uma sonda detecta a transmissão ou absorção da luz de acordo com a frequência,

sendo que grupos moleculares ou ligações específicas tem absorção maior ou menor em diferentes frequências, de acordo com o tipo e grau de movimentação dos átomos e moléculas. No caso do PC, por conta da definição da linha de base pelo operador, alguns dos picos podem não aparecer de forma tão nítida. Ainda assim, de acordo com Gupta e Sah (2013), pode-se discernir os modos de vibração listados na Tab. 3.4.1, com atenção especial ao anel aromático, típico do policarbonato, e aos grupos amida e a saturação da cadeia, próprios do PA (Charles et al., 2009).

Tabela 3.4.1 – Principais picos referentes aos modos de vibração dos grupos e ligações característicos para PA e PC.

Polímero	Número de onda (cm-1)	Modo de vibração	Grupo ou ligação
PC	2968	estiramento	-CH3
	1773	estiramento	C=O
	1507	deformação	anel aromático
	1082	dobramento	C-C-C
	1013	dobramento	C-C-C
PA	549	dobramento	N-C=O
	1660	deformação	amida
	1541	deformação assimétrica	amida
	959	estiramento	C-C-C
	2841	estiramento simétrico	CH2
	2958	estiramento assimétrico	CH2

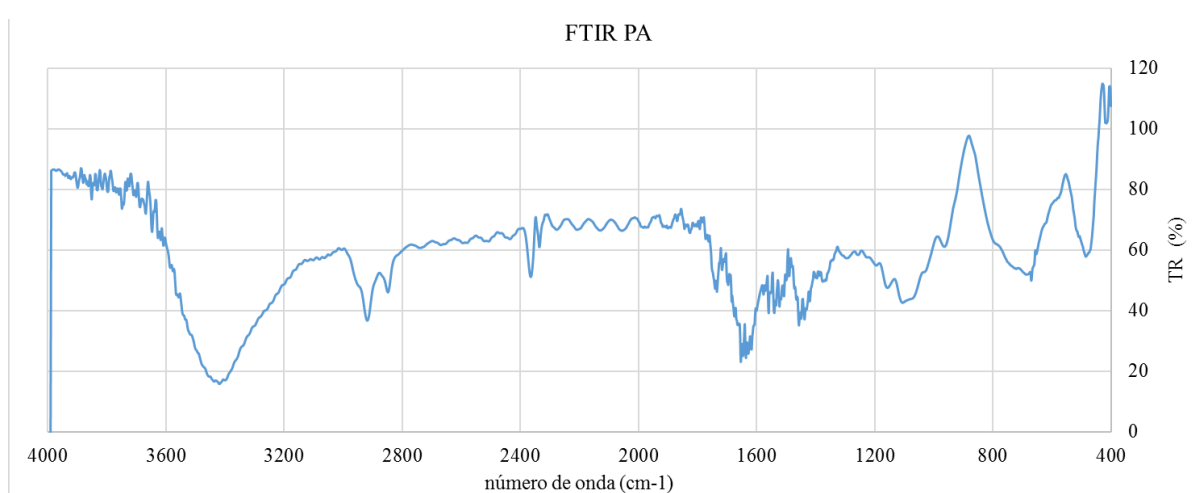


Figura 3.4.3 – Espectro FTIR para o PA.

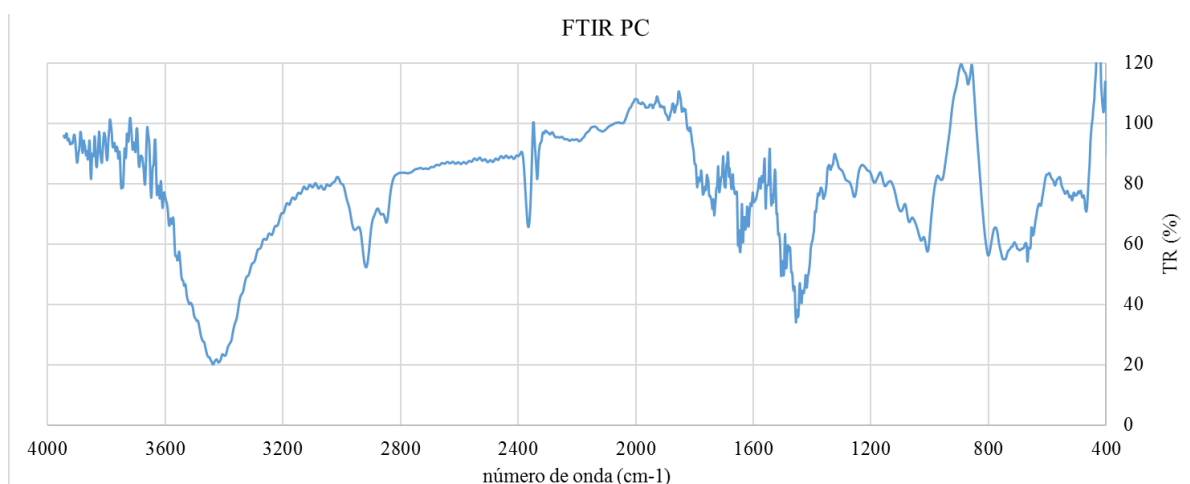


Figura 3.4.4 – Espectro FTIR para o PC.

Embora estes dados não permitam determinação do tipo de PA usado, já que estas ligações estarão presentes nas outras formulações, as outras análises químicas confirmam as características do PA66, cuja temperatura de fusão fica em torno de 220 °C (Arboleda-Clemente et al., 2016) e é indicada pelo maior pico no aquecimento do teste DSC (Canevarolo Jr., 2004), conforme mostrado na Fig. 3.4.5. Neste tipo de ensaio, o material é aquecido lentamente em cima de uma balança, sob atmosfera inerte e controlada. Dois sensores de fluxo térmico comparam a absorção de calor pelo polímero analisado contra um padrão de referência. Como a entalpia do polímero varia de acordo com seu estado termodinâmico, as variações do fluxo térmico indicam as transformações de estado mais importantes: fusão, cristalização e transição vítrea. A partir desse princípio, é possível também verificar a Tg em torno de 50 °C, indicada pelo valor médio das faixas de temperatura (marcações roxas) onde a curva muda de inclinação (Canevarolo, Jr., 2004). Devido a problemas experimentais, essas análises não puderam ser feitas para o PC, adotando-se os valores de 147 °C para Tg e 245 °C para Tc (Canevarolo Jr., 2004) como base de comparação.

A diferença na taxa de resfriamento do polímero durante seu processamento original em barras fundidas/laminadas contra o resfriamento no ensaio DSC podem evidenciar também o efeito desse fenômeno na cristalinidade do material. O percentual de estrutura cristalina pode ser quantificado através da variação de entalpia ΔH_f , indicada pela área do pico da curva DSC normalizada pelo tempo. Comparando-se com valores de referência ΔH_{fo} de 190 a 195 J/g para o polímero puro com cristalinidade 98 % (Canevarolo Jr., 2006), utiliza-se a Eq. (3.4.1) para determinar esse teor, obtendo-se os valores de aproximadamente 39 % e 26 %, na primeira e segunda varredura, respectivamente.

$$Cristalinidade = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fo}} \quad (3.4.1)$$

A 1ª varredura dá a cristalinidade do polímero como recebido, sendo mais alta do que a obtida após o resfriamento à taxa de 10 °C no teste DSC antes da 2ª varredura. Isso indica que no processamento original o polímero foi resfriado a taxas ainda menores, que permitiram ao polímero mais tempo para nucleação e crescimento dos cristalitos. Considerando o fluxo térmico a que o polímero é submetido nos testes de jateamento, seria plausível esperar que a cristalinidade do polímero fosse modificada em decorrência dos testes, e que esse fator por si só pudesse alterar as propriedades mecânicas e físicas do material e/ou da sua superfície.

A temperatura de decomposição em torno de 450 °C verificada no teste TGA e observada na curva da Fig. 3.4.6 é similar tanto para o PA6 e PA66, podendo variar de acordo com a massa molecular média das cadeias e percentual de aditivos adicionados no processamento (Souza, 2018). Neste teste, a desintegração e perda de massa das cadeias poliméricas devido ao calor é verificada em atmosfera inerte à medida que a temperatura aumenta. Embora o comportamento seja distinto quando o polímero está exposto ao ar, devido a reatividade do oxigênio e outros elementos, pode-se considerar que as temperaturas definidas nos testes de jateamento não são suficientes por si só para provocar a desintegração das cadeias poliméricas do PA, mas apenas possíveis mudanças de estado físico. Portanto, eventuais danos a estrutura química do polímero serão causados por conta de reações químicas com o oxigênio ou água do ambiente, ou com os particulados. No entanto, esta última possibilidade é mais remota, devido à alta estabilidade química dos compostos de titânio e cálcio utilizados.

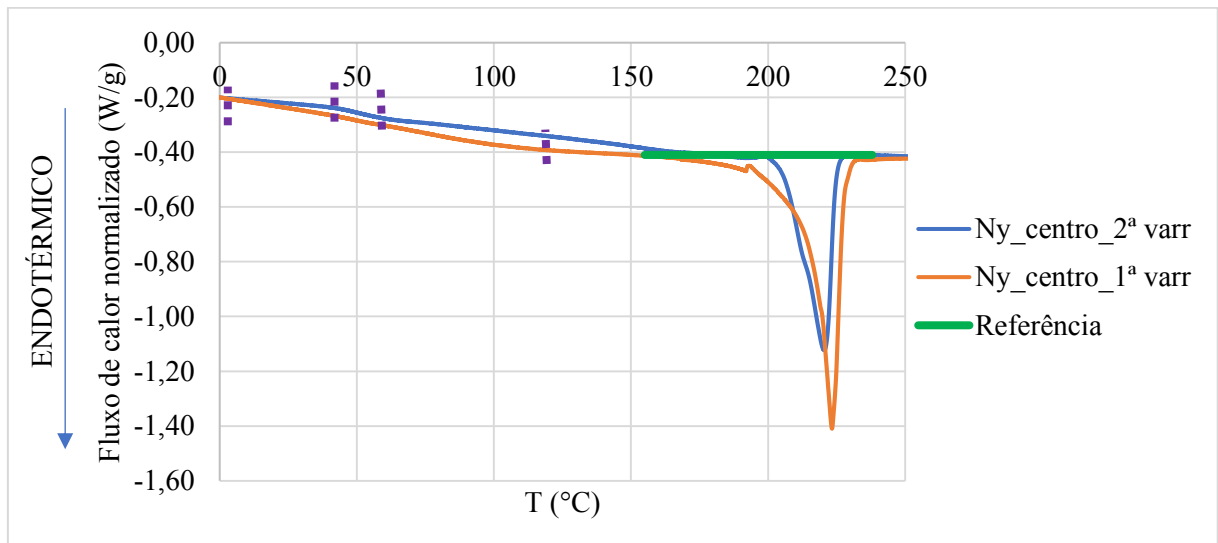


Figura 3.4.5 – Curva DSC para o PA, com amostra do centro da barra original sendo aquecida na 1ª varredura, resfriada e depois aquecida novamente na 2ª varredura. As linhas verde e roxa são referências utilizadas para determinação da cristalinidade e T_g, respectivamente.

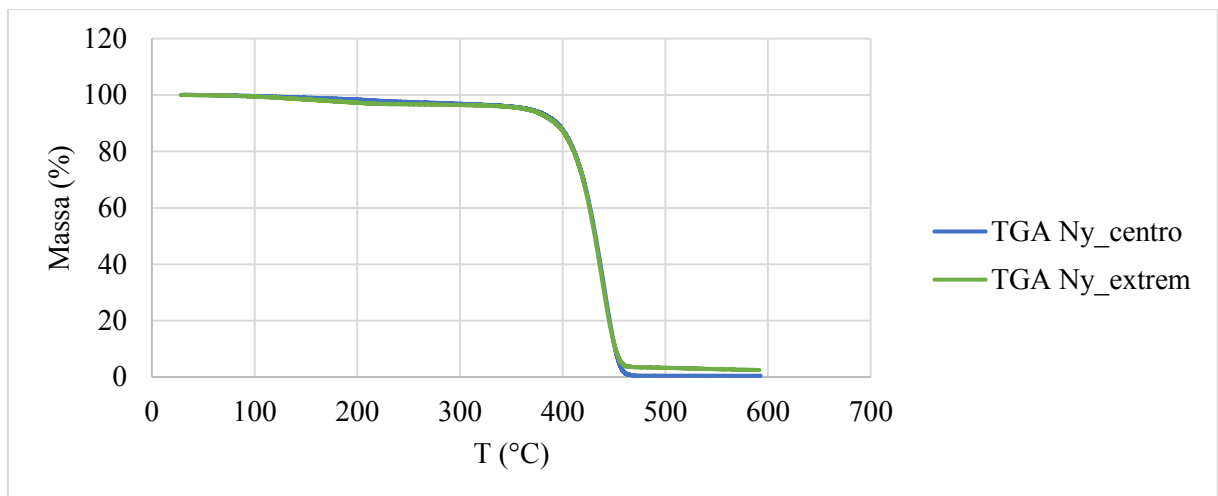


Figura 3.4.6 – Curvas TGA para o PA, obtidas para amostras do centro e extremidade da barra original.

3.5. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PARTICULADOS

Os particulados obtidos no varejo foram caracterizados por diferentes análises físico-químicas. A densidade foi verificada pela pesagem dos materiais em pó num béquer de 50 mL com balança analítica Shimadzu AY220, de resolução de 0,1 mg. Foram obtidos os valores de 0,77 e 0,56 g/mL para o dióxido de titânio e fosfato de cálcio, respectivamente. A caracterização

da morfologia, tamanho das partículas e composição química foi feita por meio de fotos nos microscópios eletrônicos de varredura (MEV) Tescan VEGA 3 e Zeiss EVO MA10 e análises EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) com sonda Oxford INCAx-act, realizadas após recobrimento em Au dos pós numa metalizadora Leica EM SCD050, por 10 minutos para gerar uma camada de ouro de aproximadamente 46 nm de espessura. A diferenciação da estrutura cristalina nesses materiais foi feita por difração de raios X num difratômetro Shimadzu XRD6000, com varredura de 2°/min, resolução de 0,02° e ângulo 2 θ de 5 a 60° para o fosfato de cálcio e 20 a 70° para o dióxido de titânio.

O tamanho e forma dos particulados de TiO₂ podem ser visto nas Fig. 3.5.1. Nota-se o formato aproximadamente esférico ou de elipsóide desses particulados, os quais se aglomeram para formar estruturas maiores, assim como também observado por Hu et al. (2014). Devido a escala submicrométrica, o material tem alta razão superfície/volume, e por isso adere facilmente nos polímeros, mesmo quando não é jateado como no caso da 3ª bateria de pré-testes. Um problema que isso acarreta é a adesão também nas tubulações e paredes do equipamento, dificultando seu escoamento e criando entupimentos. Além disso, esse particulado é altamente higroscópico (Orlando et al., 2019), e o contato com a umidade do ar facilita a aglomeração observada. No entanto, essas estruturas podem ser separadas quando arrastadas pelo ar, conforme mostra a Figura 3.5.2, se apresentando em tamanhos menores que 1 μ m.

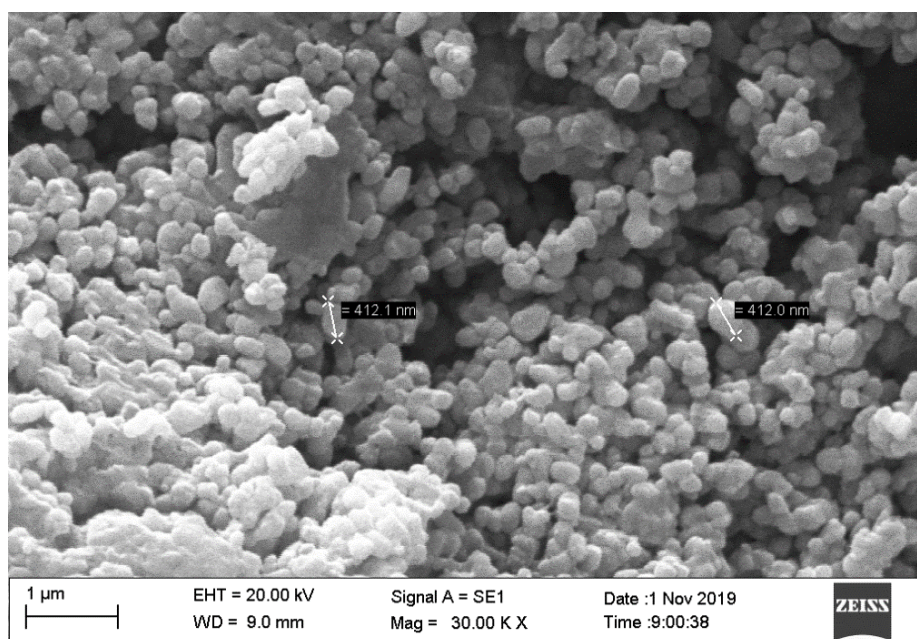


Figura 3.5.1 – Forma e tamanho dos cristais de TiO₂ que se aglomeram em estruturas maiores.

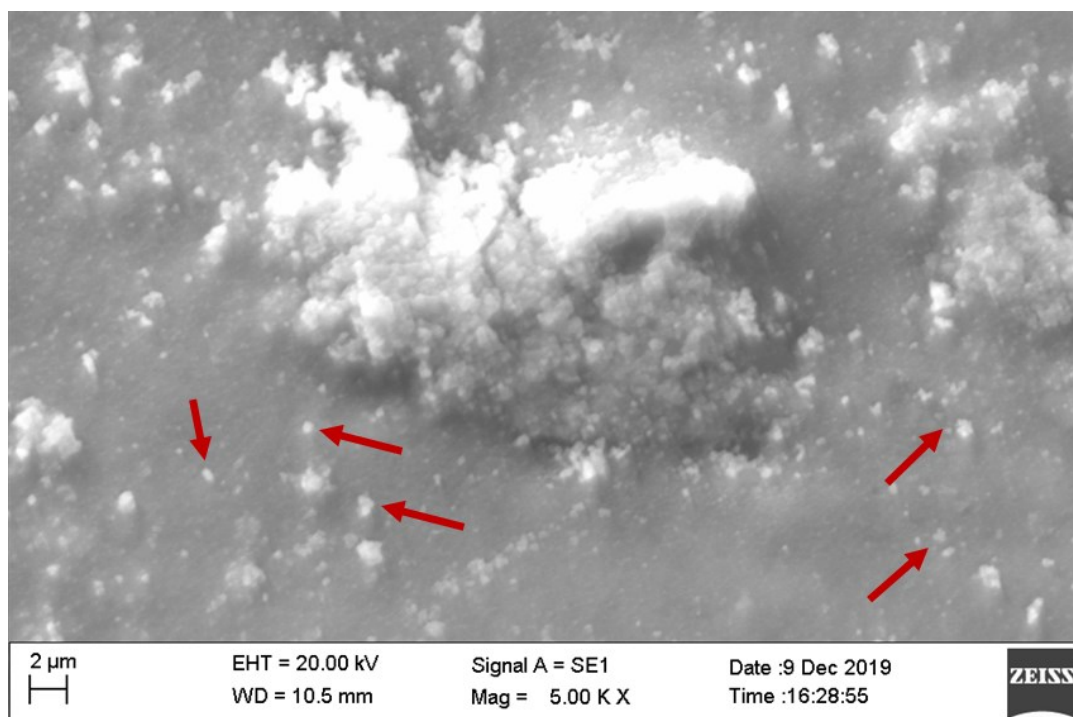


Figura 3.5.2 – Aglomerados de TiO_2 dispersos por ar comprimido no jateamento de amostra não lixada de PA.

A composição química desses particulados de TiO_2 recobertos em Au pode ser vista na Fig. 3.5.3, onde nota-se uma variação dos percentuais mássicos dos elementos, inclusive do carbono. Neste caso, o teor de C vem do substrato polimérico, e pode ser maior ou menor dependendo da espessura da camada de TiO_2 . Em relação a estrutura cristalina desse particulado, a caracterização por meio de teste XRD pode ser vista na Fig. 3.5.4. Neste ensaio, um feixe de raios X é direcionado à amostra com inclinação variável, e uma sonda detecta a difração desses raios de acordo com o ângulo de Bragg, que se relaciona com o espalhamento elástico de ondas incidentes num cristal. Como mostrado por El-Sherbiny et al. (2014) e Ijadpanah-Saravy et al. (2014), os picos em $27,44^\circ$; $36,1^\circ$; $41,28^\circ$; e $56,66^\circ$ são típicos da estrutura rutila e a diferenciam da anatase e da brookita, as outras formas cristalinas possíveis. A rutila é de fato a mais estável em cristais maiores do que 35 nm (Yin et al., 2013) e é a estrutura mais comumente obtida nos processos de produção industrial do dióxido de titânio, sendo sua atividade biológica melhor do que da forma amorfa obtida em alguns processos eletroquímicos (Jouanny et al., 2010; Bencina et al., 2019). As bandas estreitas indicam alta cristalinidade do material utilizado, além de uniformidade do tamanho dos cristais.

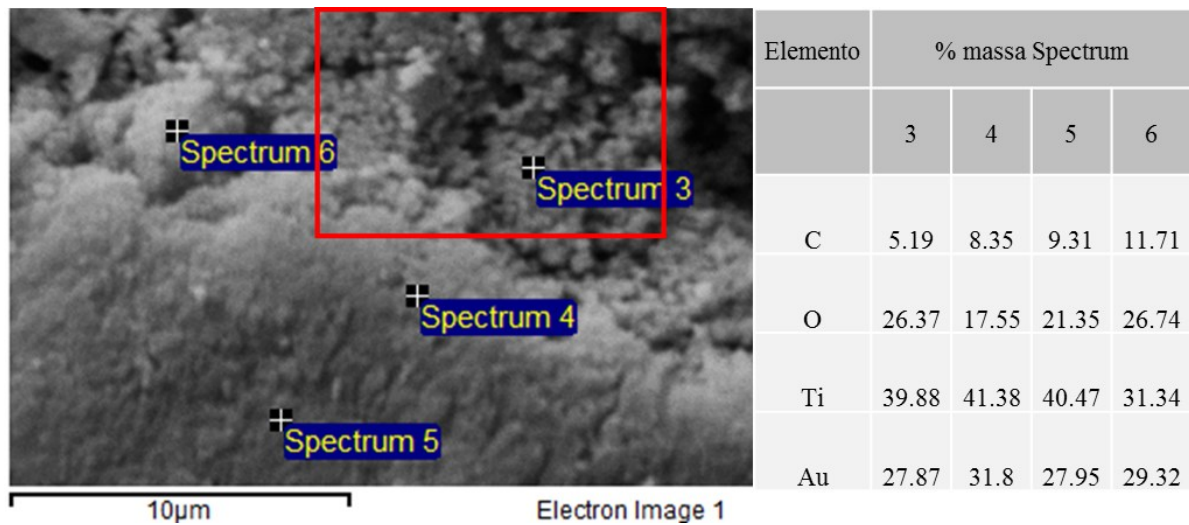


Figura 3.5.3 – Composição química em diferentes pontos do PA com aglomerados de TiO_2 e região destacada para ampliação na Fig. 3.5.1.

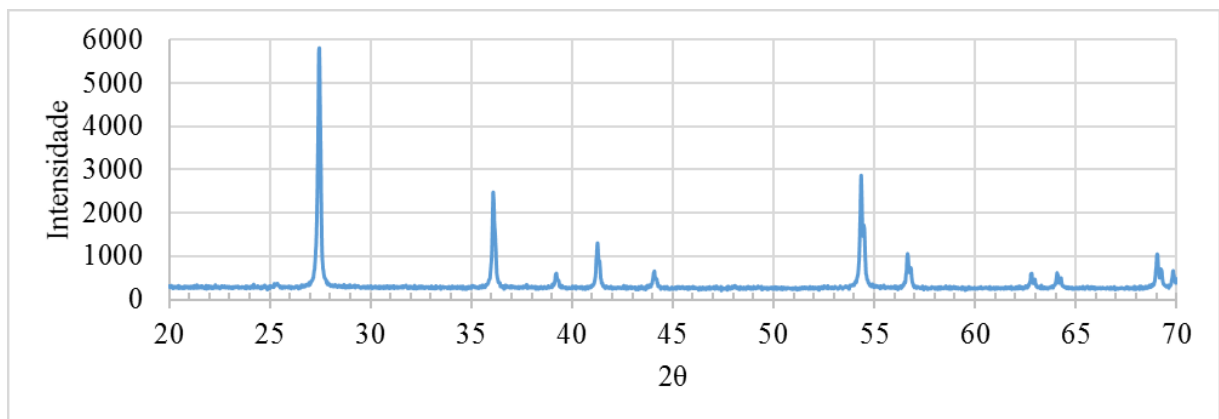


Figura 3.5.4 – Difração de raios X para o TiO_2 com ângulo 2θ varrendo de 20 a 70 °.

O formato e tamanho dos particulados de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, pode ser visto na Fig. 3.5.5. Os cristais têm forma predominante de bastão com espessura em torno de 400 nm. Apesar da alta área superficial, o pó de fosfato de cálcio utilizado não apresenta a mesma adesão do dióxido de titânio, sendo mais fácil de limpar e escoando melhor nas tubulações. É possível que formação de grandes aglomerados como os da Fig. 3.5.6 diminua a energia de superfície desse material, evitando adesão excessiva em outras interfaces. A composição química deste material depositado em fita carbono e recoberto em Au é mostrada na Fig. 3.5.7, onde se percebe um teor mássico de Ca em torno de 25 % e 15 % de C, do substrato da fita carbono.

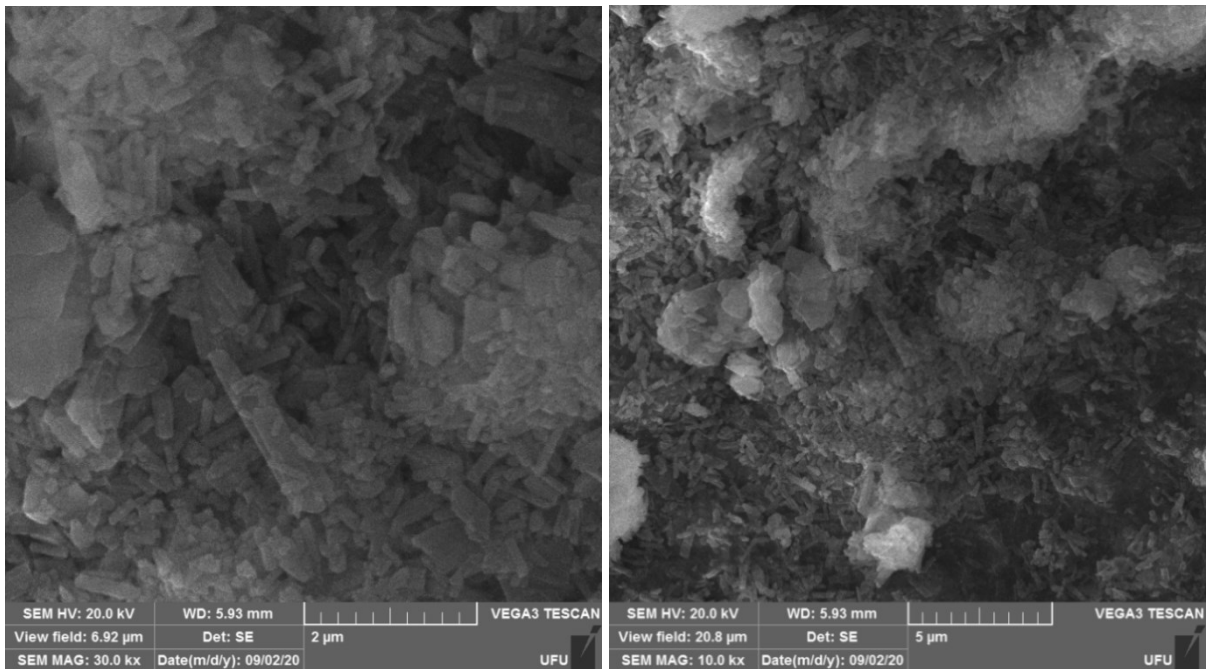


Figura 3.5.5 – Forma e tamanho das partículas de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em diferentes ampliações.

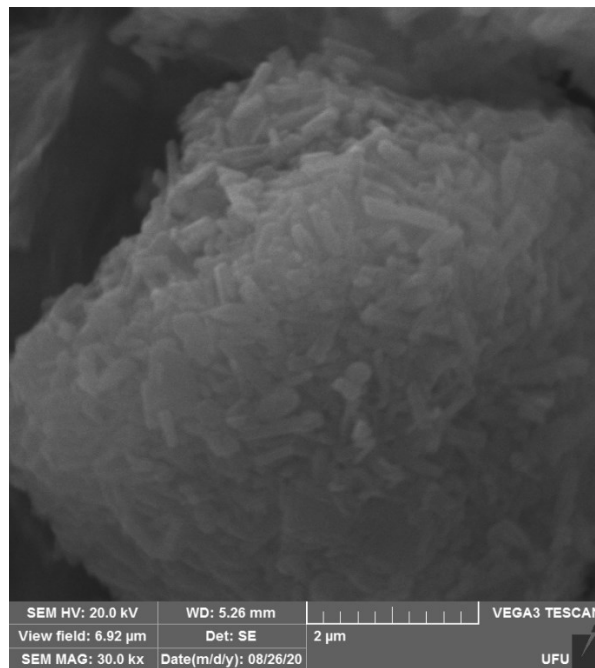


Figura 3.5.6 – Exemplos de grandes aglomerados de cristais de fosfato de cálcio.

O espectro XRD do fosfato de cálcio pode ser visto na Fig. 3.5.8, na qual os picos em $25,9^\circ$; $31,74^\circ$; $32,16^\circ$; e $32,88^\circ$ são indicativos da estrutura cristalina hidroxiapatita segundo Hu et al. (2020), diferenciando-a de outras estruturas como o TCP e BCP, comumente obtidas nas reações de síntese do fosfato de cálcio. No fosfato de cálcio de estrutura HA, de fórmula

molecular $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, aparecem grupos $-\text{OH}$ aprisionados na estrutura do cristal, e diversos autores (Zhang, 2013; Sossa et al., 2018; de Melo Costa et al., 2009) já mostraram que sua menor solubilidade e maior estabilidade no organismo a torna a estrutura preferencial para recobrimento de implantes. No entanto, é interessante ressaltar que dependendo da temperatura a que esse material é submetido, tal como nos processos de spray térmico ou plasma, pode haver transformações de fase. Ainda assim, espera-se que as temperaturas praticadas no jateamento neste trabalho não sejam suficientes para alterar a estrutura do material.

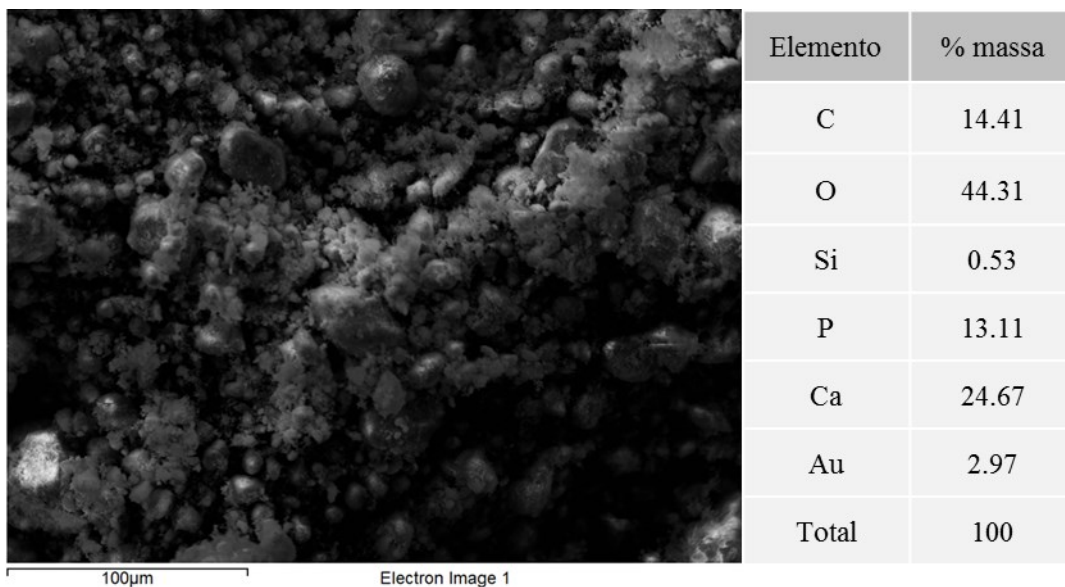


Figura 3.5.7 – Composição química das partículas de fosfato de cálcio depositadas em fita carbono e recobertas em Au.

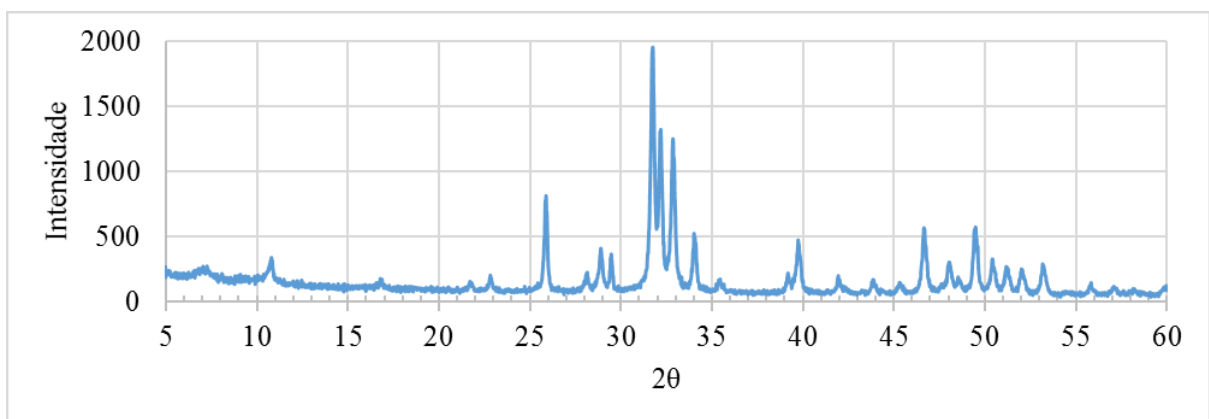


Figura 3.5.8 – Difração de raios X para o fosfato de cálcio com ângulo 2θ varrendo de 5 a 60 °.

3.6. BANCADA EXPERIMENTAL

A bancada de experimentos é composta pela cabine de jateamento e todos os dispositivos auxiliares usados nos testes de jateamento, tal como a cabine, a pistola, o soprador térmico, linha de ar comprimido e acessórios, peças e equipamentos do sistema de controle e aquisição de dados.

3.6.1. CABINE DE JATEAMENTO E DISPOSITIVOS AUXILIARES

A cabine de jateamento foi projetada no Solidworks 2018, conforme mostrado na Fig. 3.6.1.1. A estrutura foi feita com cantoneiras (1) de aço 1020 de abas 1½” x 3/16” (largura 38 mm e espessura 4,7 mm), tampada com chapas (2) de aço 1020 com espessura de 0,5 mm, recortadas nas dimensões 500 x 500 mm por tesoura elétrica Bosch GSC160. Foram feitos vários furos com furadeira manual Bosch GSB 550, para fixação de parafusos variados. O corpo da cabine foi pintado com tinta a óleo para proteção contra corrosão. Internamente, foi posicionado o sistema de movimentação da amostra (5), apresentado na Fig. 3.6.1.2, construído de peças de aço 1020 que suportam um motor DC 12V Mabuchi com redutor sem fim-coroa (A) acoplado na barra roscada de 10 mm (B), que desloca a porca acoplada ao suporte (C) da amostra (D).

Na parte da frente, barras roscadas foram usadas de suporte para o soprador térmico (6) e a chapa foi recortada para inserção de vidro e peças de suporte para o bico do soprador térmico e da pistola de ar comprimido. Além de lâmpada LED e régua de tomadas 220V, o filtro regulador do ar comprimido com manômetro (3) e a válvula solenoide (4) também foram fixados, regulando a pressão da linha, cujo valor máximo é de 6 bar. A alimentação do pó, conectada a pistola de jateamento por mangueiras, foi feita em funil vibratório adaptado com pequenos motores DC desbalanceados. A exaustão da cabine foi feita com um aspirador de pó Consul Leve 1300 W. Um soprador térmico Bosch GHG 630 DCE de 2000 W foi controlado por potenciômetro do tipo *dimmer* de 220 V e até 4000 W. Uma fonte para *desktop* ATX Fortrek de 200 W foi usada para alimentação dos motores elétricos.

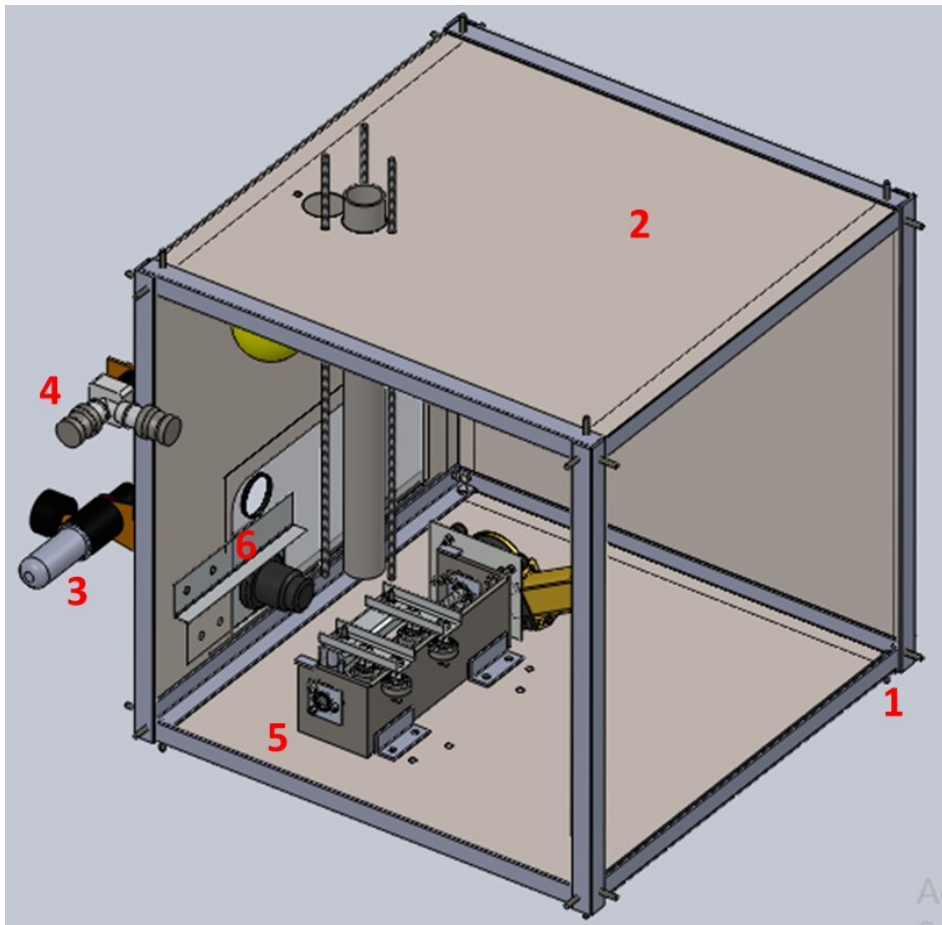


Figura 3.6.1.1 – Desenho CAD da cabine de jateamento e alguns dos dispositivos auxiliares.

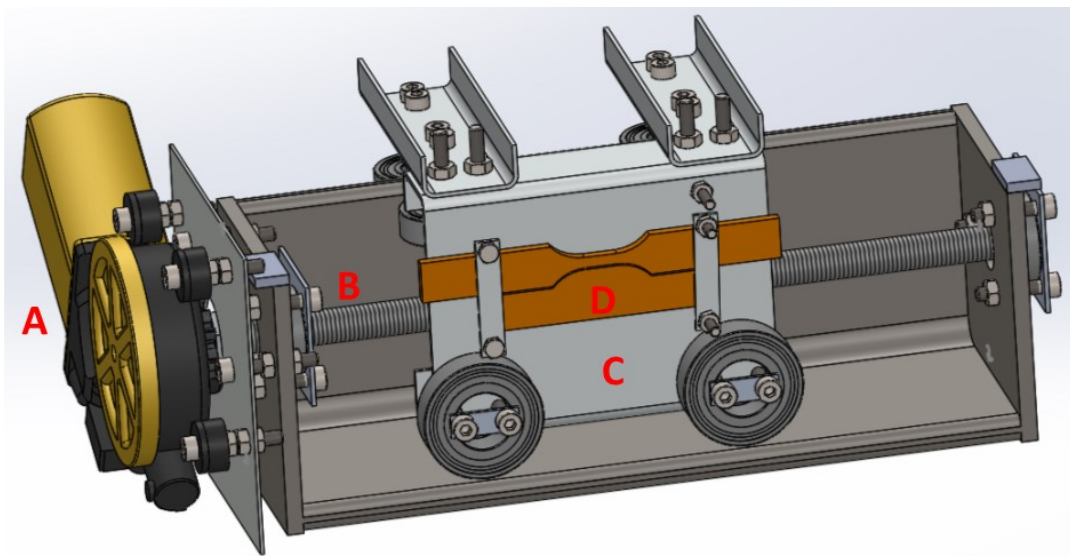


Figura 3.6.1.2 – Desenho CAD do sistema de movimentação da amostra, destacada em laranja.

3.6.2. SISTEMA DE CONTROLE E AQUISIÇÃO COM ARDUINO

O sistema de controle e aquisição foi constituído de um Arduino Robotdyn MEGA 2560 (A) conectado a um notebook Dell Inspiron 14R N4050 por USB e gravação dos dados em arquivo de texto pelo *software* CoolTerm 1.4.4. Os dispositivos periféricos, dispostos na Fig. 3.6.2.1, incluem um módulo de relés (E), sensores de corrente ACS712 (D), módulos de ampliação de sinal para termopares MAX31855 (C), transdutor de pressão (F) e placa de prototipagem (B), além de resistores, capacitores e fios variados. Termopares tipo K da OMEGA com revestimento de Kapton foram cortados em pedaços de 1 m e acoplados aos módulos MAX31855. As pontas de prova foram feitas com solda capacitiva, para posicionamento na peça e cabine.

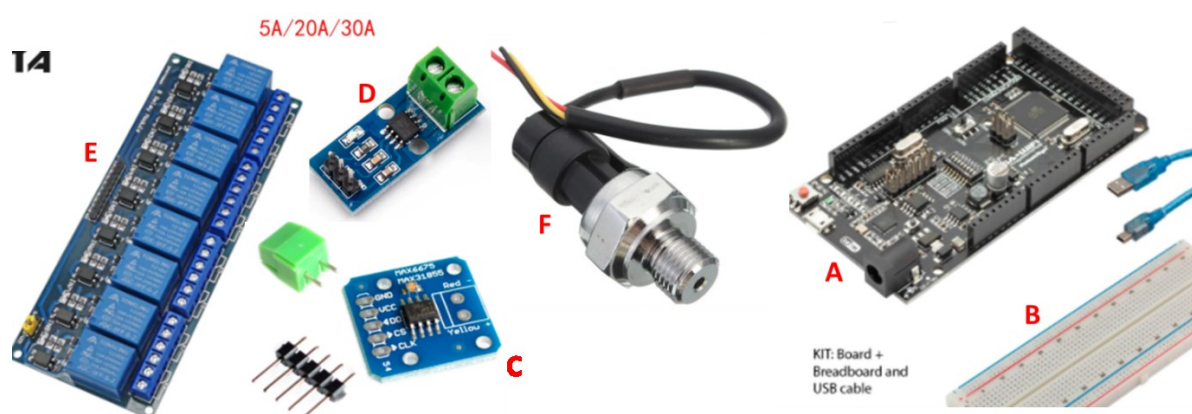


Figura 3.6.2.1 – Arduino e periféricos para interface com sensores, atuadores e notebook.

3.7. PRÉ-TESTES DE JATEAMENTO

Os pré-testes de jateamento foram feitos em condições simplificadas, sem movimento relativo das amostras e com corpos de prova reduzidos. Apenas dois termopares foram usados, um externo aos polímeros e outro interno, colado na subsuperfície por trás da peça através de um furo cego, como exemplificado na Fig. 3.7.1. A incerteza de calibração expandida do sistema foi mensurada em $2,75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $K = 2,78$ e intervalo de confiança de 95 %, com mais informações disponíveis no trabalho de Campos et al. (2020).

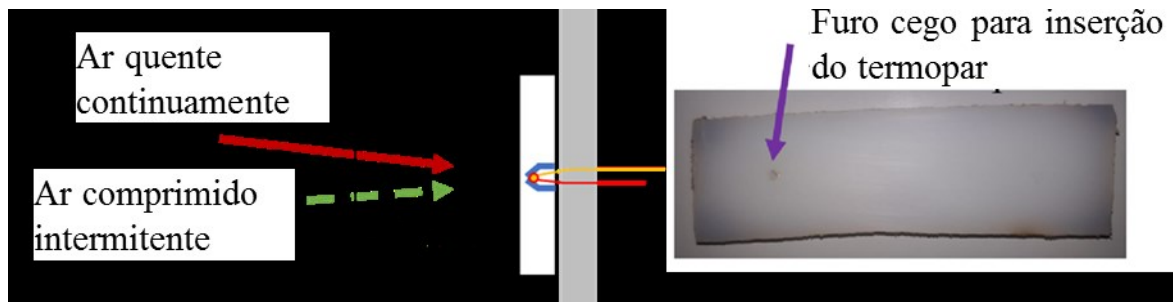


Figura 3.7.1 – Posicionamento do termopar interno, a fim de medir a temperatura da subsuperfície do polímero.

Três tipos de testes foram feitos: na 1ª bateria, o soprador térmico foi ligado por aproximadamente 1 minuto a 200 °C, com ligação do ar comprimido por 1 minuto na intermitência de 1/5s (1s aberto, 5s fechado), mas sem uso dos particulados. Logo na sequência, a temperatura do soprador era regulada para 300 °C e repetia-se o ciclo, fazendo o mesmo para 400, 500 e 600 °C. Foi avaliada a diferença nos limites de temperatura quando se mudava o material (PC e PA) e a DBCP (65 e 105 mm). Todas as amostras foram previamente lixadas com lixa #80. Os ensaios foram interrompidos com 400 e 500 °C nas DBCP menor e maior, respectivamente, devido ao dano térmico da amostra, como mostrado na Fig. 3.7.2. Os resultados das Fig. 3.7.3, Fig. 3.7.4 e Fig. 3.7.5 serviram de base para entender a variação das temperaturas externas (curvas verdes) e internas (curvas azuis) dos polímeros de acordo com os fluxos de ar quente e ar frio, determinando os limites escolhidos para os testes finais de jateamento. Além disso, a regularidade do acionamento do ar comprimido também foi verificada, a partir da variação da pressão mostrada nas curvas laranja.

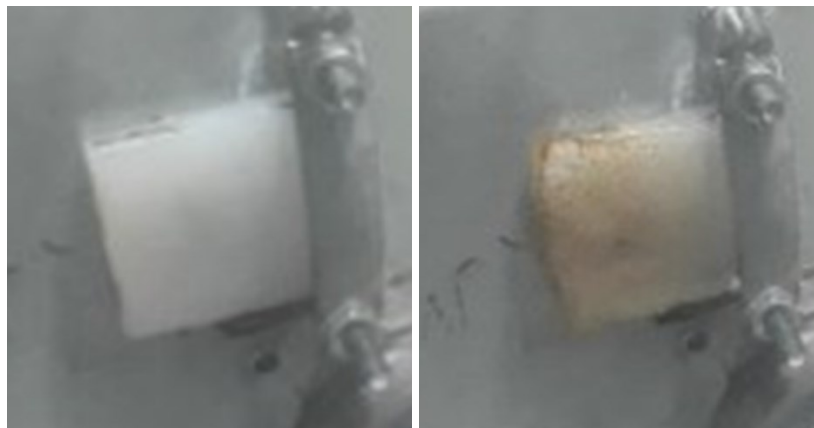


Figura 3.7.2 – Amostra de PA antes e após dano térmico nas temperaturas acima de 400 °C.

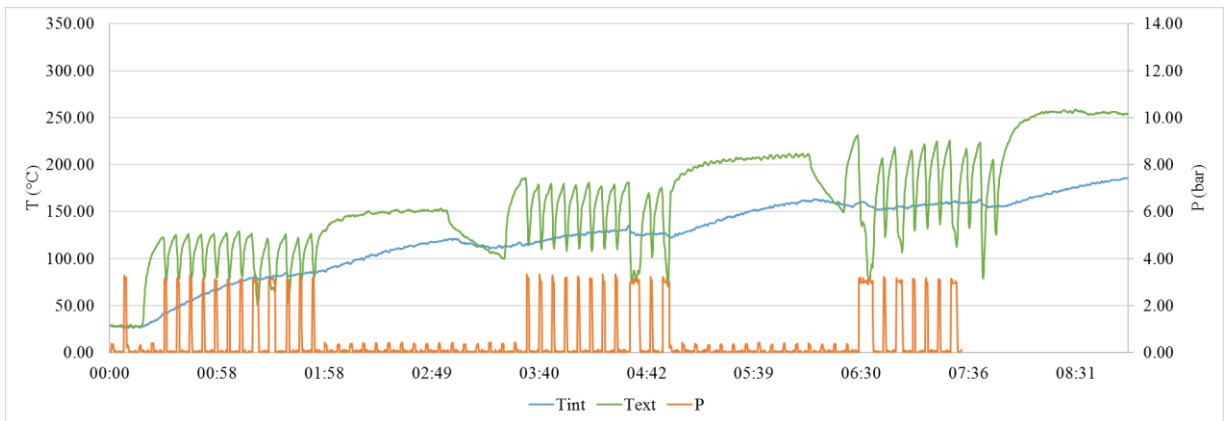


Figura 3.7.3 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 65 mm, em testes da 1ª bateria.

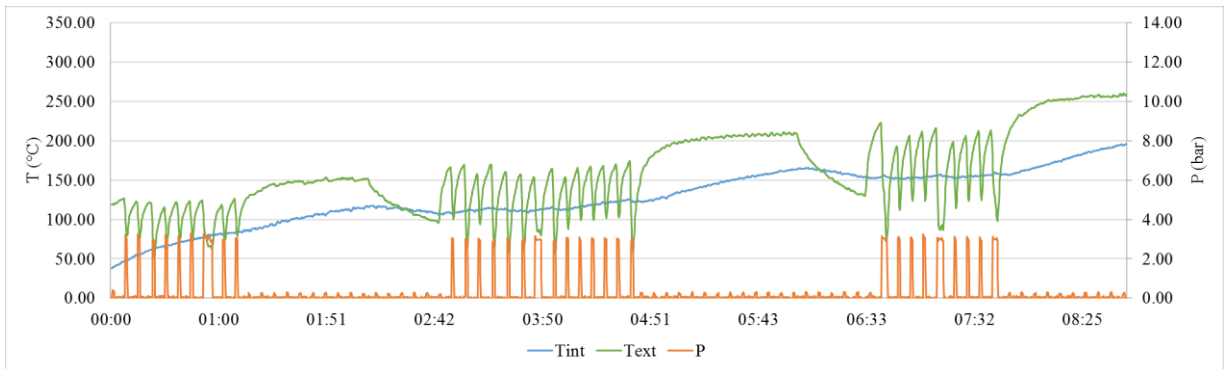


Figura 3.7.4 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PC, à DBCP 65 mm, em testes da 1ª bateria.

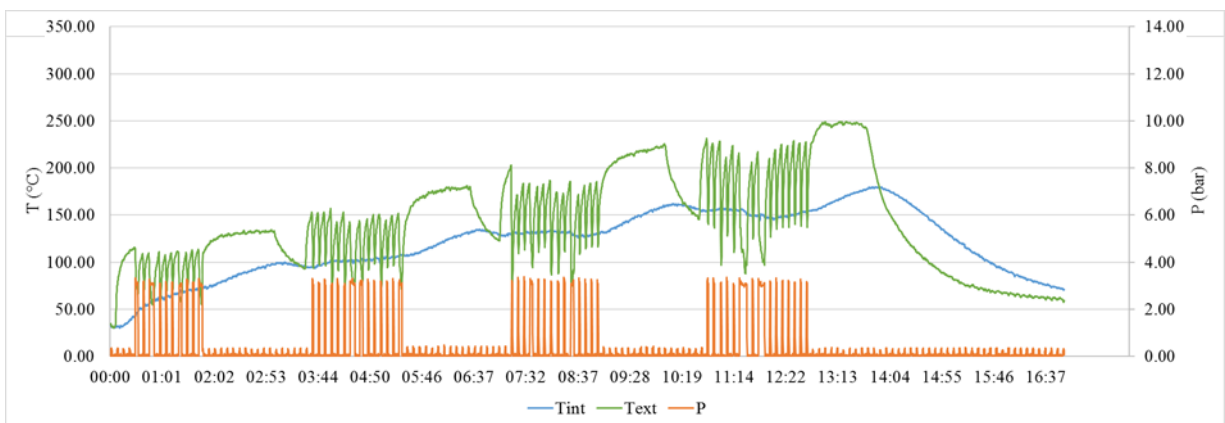


Figura 3.7.5 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 105 mm, em testes da 1ª bateria.

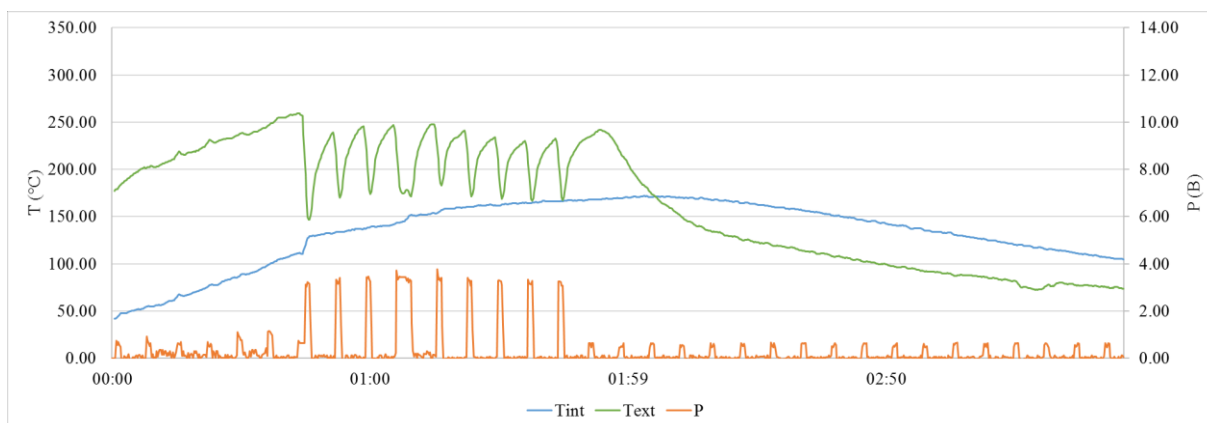


Figura 3.7.6 – Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 105 mm, em testes da 2ª bateria.

Na 2ª bateria de testes os particulados foram usados e as peças foram jateadas com a mesma intermitência, mas com o soprador regulado para temperatura de 600 °C e DBCP fixada em 105 mm. Foi feito apenas 1 ciclo para cada teste, com aquecimento de 1 min, jateamento por 1 min, seguido de resfriamento ao ar ambiente, tal como mostrado na Fig. 3.7.6. Foram feitos 4 testes avaliando o efeito do tipo de polímero (PA e PC) e do particulado (TiO_2 e $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Um detalhe importante é que nesses pré-testes, cada ensaio utilizou apenas um dos particulados. No entanto, foram detectados graves problemas de escoamento para o TiO_2 , cujo fluxo variava devido a seguidos entupimentos das tubulações. Esse fator inviabilizou a sua utilização na forma pura para os testes finais, para os quais as condições adotadas foram o uso do fosfato de cálcio puro ou o uso do fosfato misturado com o dióxido de titânio. Mais detalhes serão fornecidos posteriormente.

As imagens das Fig. 3.7.7, Fig. 3.7.8 e Fig. 3.7.9 revelaram bom recobrimento da superfície pelos particulados, como verificado pelas fotos de MEV e mapas de EDS feitos para as amostras da 2ª bateria de pré-testes, embora diferentes percentuais mássicos tenham sido obtidos em dependendo da região fotografada. Isso indica variação da profundidade atingida pelos particulados, e pode ser explicada pela distribuição desigual do calor na superfície, como evidenciado nas imagens da Fig. 3.7.10. Devido à fixação assimétrica dos pequenos corpos de prova dos pré-testes, a região próxima ao grampo dissipa melhor o calor para o suporte por condução térmica. Cabe ressaltar, no entanto, que a comparação do percentual mássico não deve ser feita entre os dois tipos de pós, já que a o peso atômico e proporção na estrutura unitária dos cristais é diferente para os dois metais constituintes, cálcio e titânio.

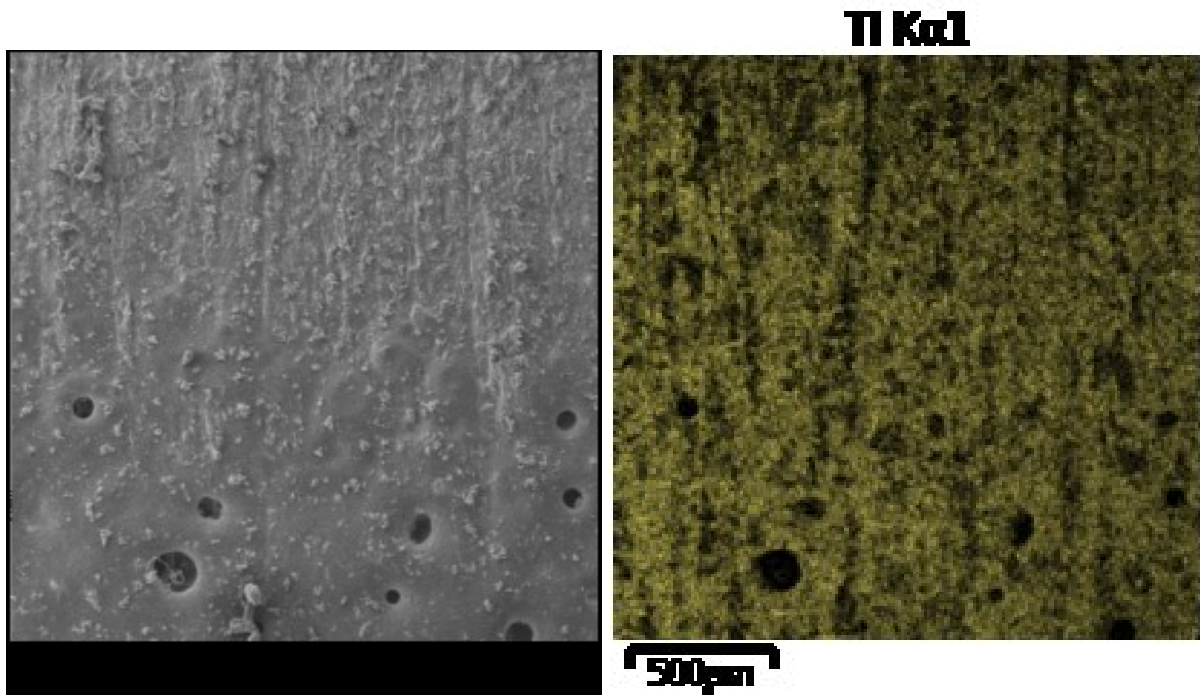


Figura 3.7.7 – Topografia e mapa EDS obtidos para região periférica do PA jateado com TiO_2 na 2ª bateria, com percentual mássico de Ti de 25,0 %.

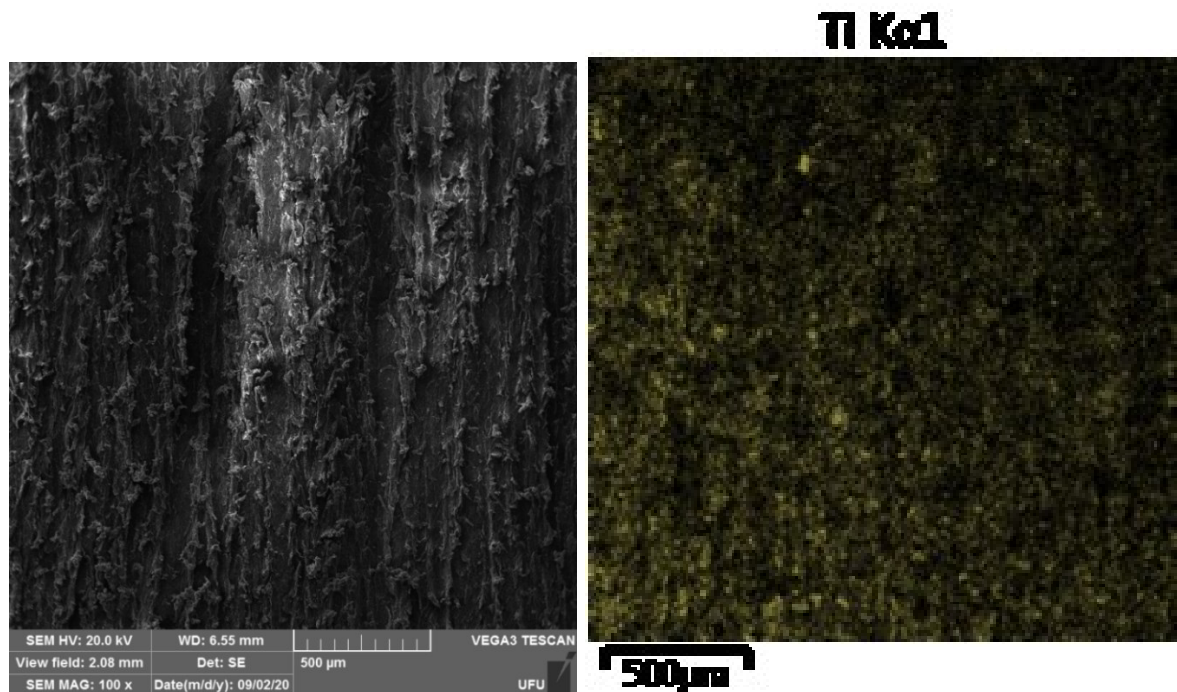


Figura 3.7.8 – Topografia e mapa EDS obtidos para região central do PA jateado com TiO_2 na 2ª bateria, com percentual mássico de Ti de 6,4 %.

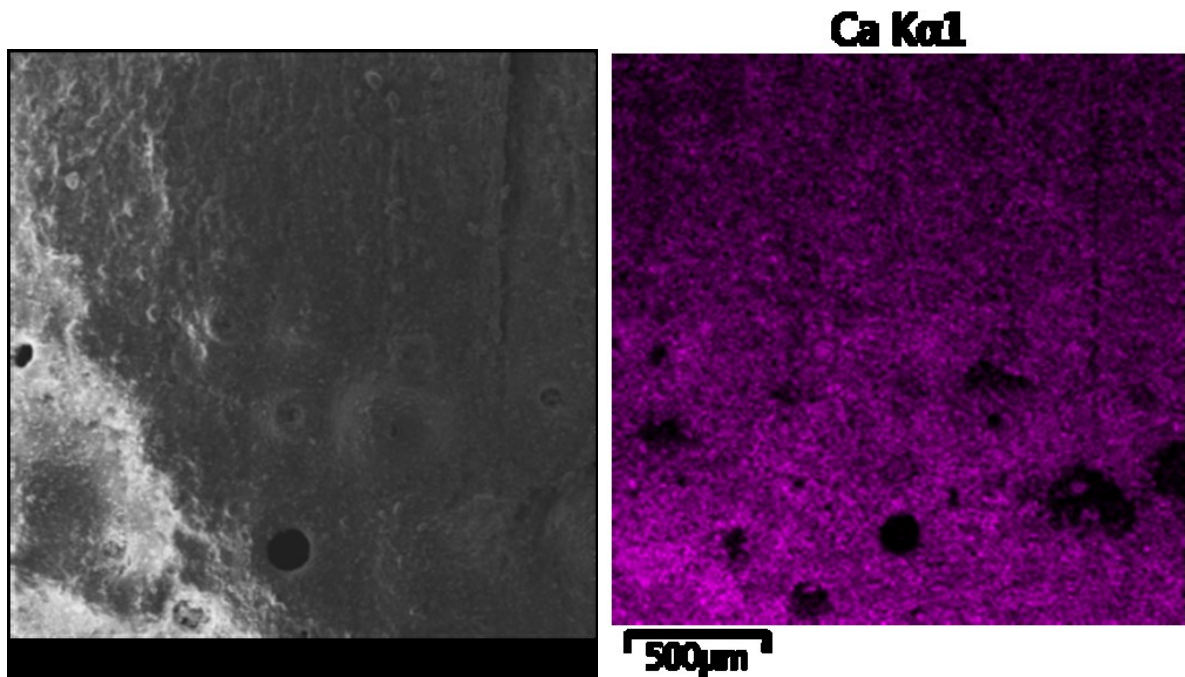


Figura 3.7.9 – Topografia e mapa EDS obtidos para região periférica do PA jateado com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ na 2ª bateria, com percentual mássico de Ca de 12,1 %.

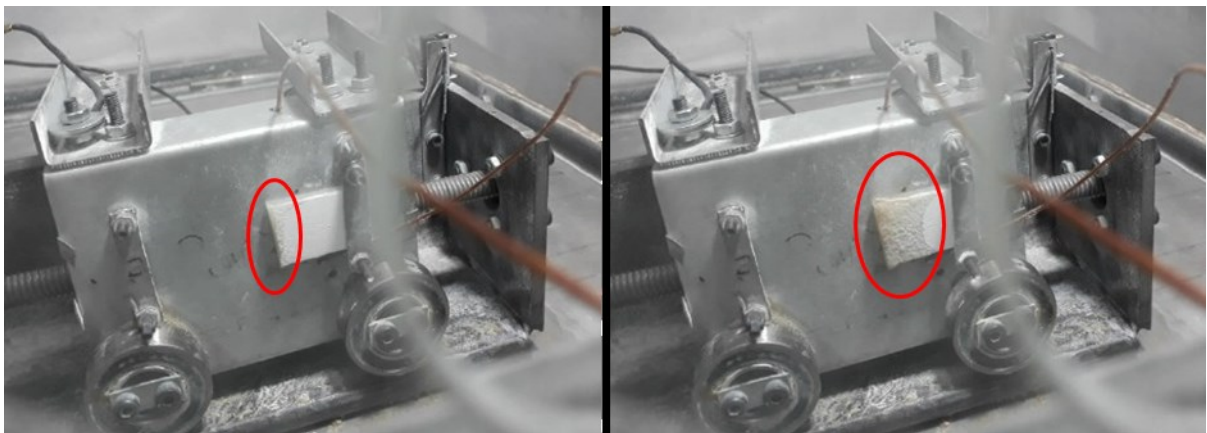


Figura 3.7.10 – Variação da temperatura na amostra evidenciada pelo avanço da região de dano térmico no PA com o passar do tempo.

Já na 3ª bateria, as amostras lixadas foram passadas previamente nos pós, cujas partículas são tão finas que o próprio efeito de superfície já é suficiente para criar alguma adesão. As amostras de PA e PC pulverizadas com TiO_2 e $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ foram então sopradas apenas por ar quente nas temperaturas de 300 °C (por 5 min) e 500 °C (por 1 min), com DBCP fixa de 105 mm. O ciclo de temperatura está exemplificado na Fig. 3.7.11. No entanto, como pode-se ver pela Fig. 3.7.12, a adesão dos particulados foi menor nesse tipo de

pré-teste, o que serviu para confirmar a importância da velocidade das partículas para sua adesão nos polímeros.

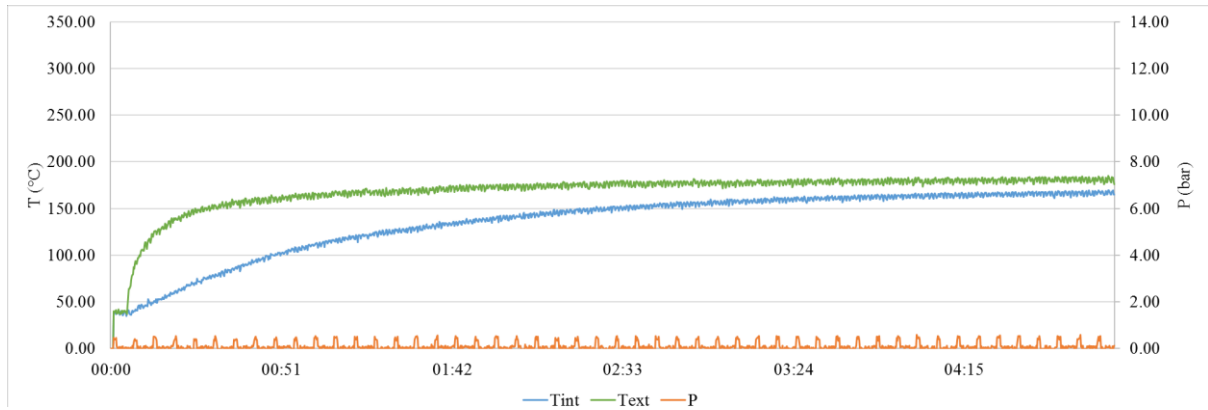


Figura 3.7.11 - Variação da temperatura medida pelos termopares interno e externo, no PA, à DBCP 105 mm, em testes da 3ª bateria.

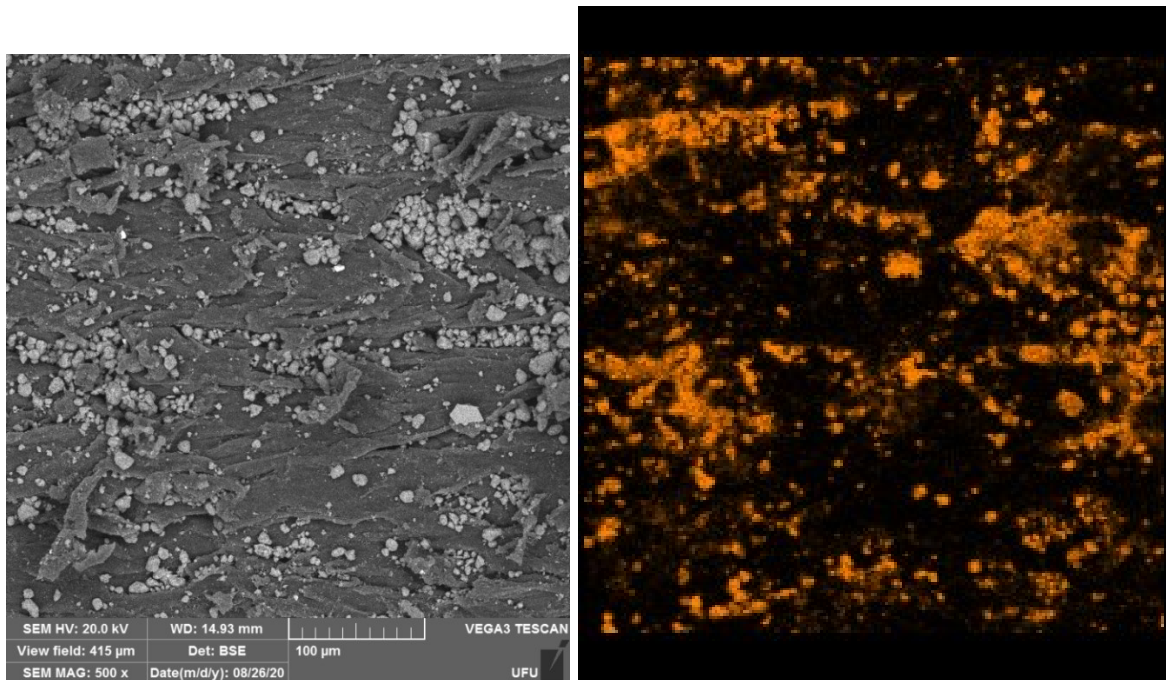


Figura 3.7.12 – Topografia e mapa EDS obtidos para região periférica do PA pulverizado com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e soprado à 300 °C na 3ª bateria, com percentual mássico de Ca de 5,42 %.

Assim, embora a alta área superficial e o resultante efeito físico-químico contribuam para a adesão dos particulados no substrato, o efeito cinético é predominante para a adesão nos testes de jateamento. De fato, a adesão por efeito cinético e até mesmo por efeito superficial não são pequenas, considerando que as amostras dos pré-testes foram limpas em banho de ultrassom na acetona por 1 min e enxaguadas com álcool antes da metalização com Au. Além

disso, pode-se ver que as partículas aderidas no material predominam nos vales deixados pelo lixamento, o que fica ainda mais evidente nas imagens da Fig. 3.7.13. Outro ponto interessante é que em altas temperaturas a topografia produzida pela lixa desaparece, como exemplificado na Fig. 3.7.14, indicando o coalescimento localizado da superfície do polímero. Dado que as temperaturas internas do PA passam de 170 °C nos pré-testes enquanto a temperatura do ar quente externo chega a 250 °C, é possível até mesmo que a temperatura do polímero nos primeiros micrometros de sua superfície ultrapasse a T_f .

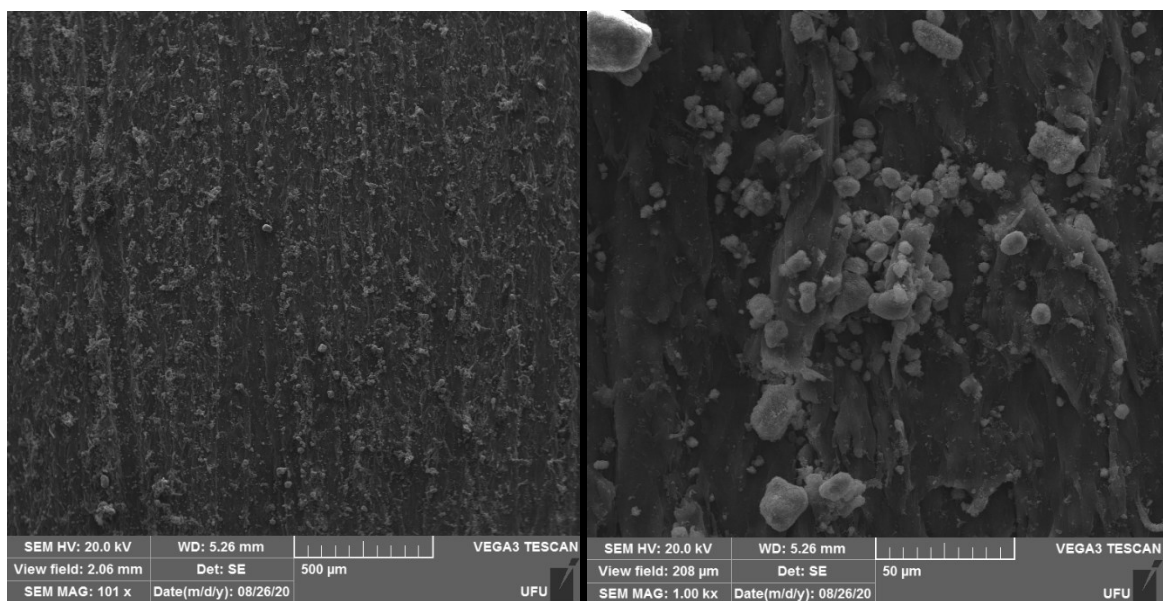


Figura 3.7.13 – Topografia em diferentes ampliações para o PA pulverizado com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e soprado com ar à 300 °C por 5 min na 3ª bateria.

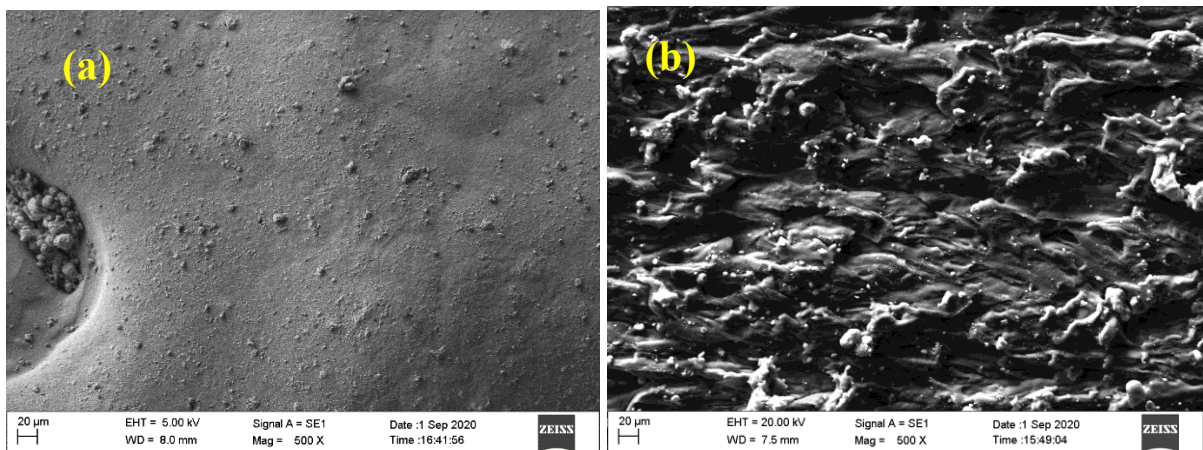


Figura 3.7.14 – Topografia para o PA pulverizado com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e soprado com ar à 500 °C por 1,5 min na 3ª bateria. Região de alto dano térmico (a) e baixo dano térmico (b).

Embora os resultados de deposição de particulados tenham sido ruins na 3ª bateria, a observação desses fenômenos indica que a melhor adesão na 2ª bateria tem a ver com o impacto em alta velocidade das partículas numa superfície parcialmente fundida do substrato. Todas essas observações foram importantes na metodologia de preparação dos testes finais através do ajuste dos parâmetros de jateamento.

3.8. TESTES DE JATEAMENTO

Os testes finais de jateamento seguiram planejamento experimental para avaliação das variáveis de entrada e saída listadas no Cap. 3.3. A execução se deu por uma sequência de instruções rigidamente determinada, exposta na Tab. 7.1.1 do Apêndice 7.1, já que no caso dos polímeros trabalhados, mecanismos de deformação, alívio de tensões e envelhecimento podem ocorrer até mesmo em temperaturas tão baixas quanto 50 °C, devido as fases amorfas metaestáveis. Essa metodologia objetivou a garantia de condições similares de aquecimento, jateamento e resfriamento, além de minimizar efeitos aleatórios típicos de testes experimentais. A limpeza da cabine também está exemplificada na Fig. 7.1.1 do Apêndice 7.1.

Como a visibilidade do vidro na parte frontal da cabine é baixa durante o jateamento devido a nuvem de pó, o sinal de corrente do motor Mabuchi foi constantemente adquirido e mostrado na janela do CoolTerm, como apresentado na Fig. 3.8.1, indicando a direção do motor e seu estado (ON ou OFF). Esta era a referência para ligar, desligar ou inverter a direção da corrente elétrica no motor, e conseqüentemente, controlar a movimentação da amostra. Mais detalhes são fornecidos no Apêndice 7.1. A regulagem da DBCP era feita entre os ensaios pela fixação do sistema de movimentação nos furos adequados, conforme Fig. 3.8.2, que ainda mostra a DBCP de 65 mm.

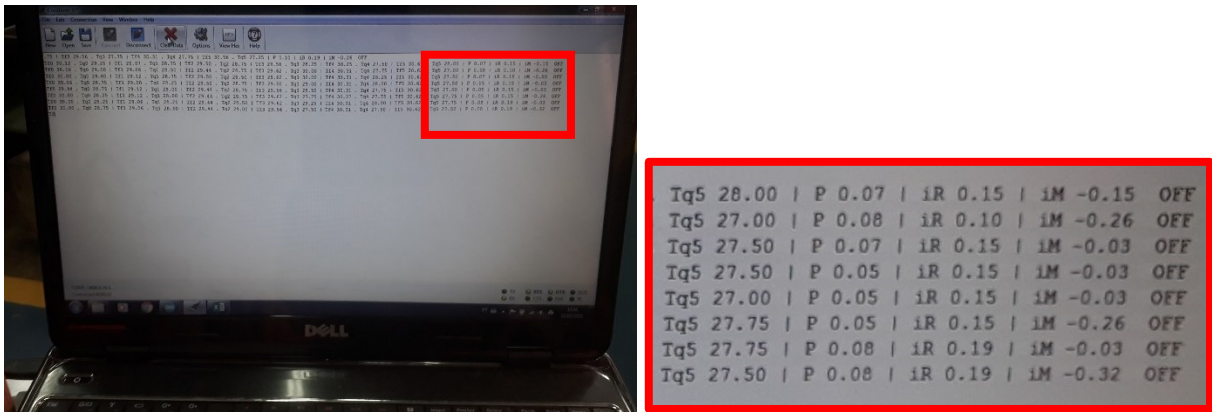


Figura 3.8.1 – Verificação do estado do motor na janela do CoolTerm, para que o operador saiba o momento de apertar os botões de controle do sistema de movimentação da amostra. Outros dados do processo também podem ser vistos, como a corrente na resistência do soprador, pressão do jato de ar comprimido e a temperatura dos termopares.

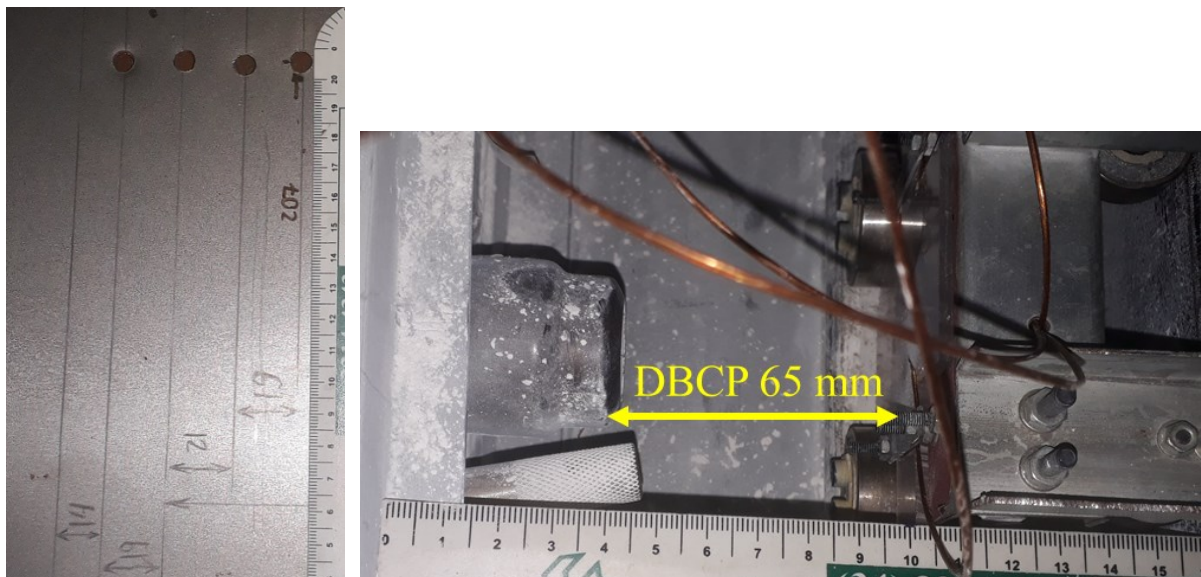


Figura 3.8.2 – Furos de regulagem da DBCP e medição da distância da peça no suporte aos bicos do soprador de ar quente e da pistola de jateamento intermitente.

3.8.1. TEMPERATURA

A temperatura foi medida continuamente desde o início do processo até o final, através de 6 termopares. Três foram posicionados internamente na amostra, chegando dentro dos furos cegos por trás do suporte, como indicado na Fig. 3.8.1.1(a). Os outros 2 foram posicionados externamente, como apresentado na Fig. 3.8.1.1(b), sendo presos a amostra pelos mesmo

grampos que prendem a amostra ao seu suporte. O sexto termopar estava no soprador térmico, dentro do bocal de ar quente. O sistema Arduino e módulo MAX31855 foram configurados para aquisição da temperatura simultaneamente nos 6 termopares, à uma taxa de 5 Hz e resolução de 0,25 °C. O enrolamento de Kapton dos termopares é capaz de resistir às temperaturas de até 400 °C do processo, e os materiais da junta Alumel-Cromel tem boa linearidade na faixa de -30 °C à 630 °C.

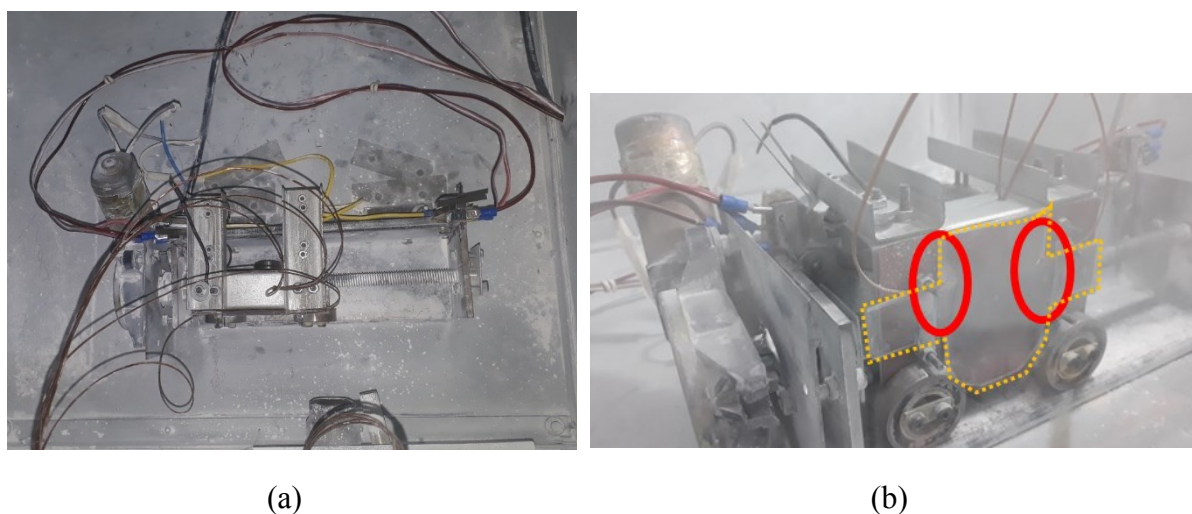


Figura 3.8.1.1 – (a) Grupo de termopares entrando na cabine no canto esquerdo da imagem e chegando à amostra por trás do suporte. (b) Posição dos termopares externos, presos à amostra (realçada em tracejado laranja), mas sensíveis aos fluxos de ar quente e ar comprimido.

A temperatura da junta fria também era registrada pelo módulo MAX 31855 através do seu termistor interno do tipo NTC (*negative temperature coefficient*), com resolução de 0,125 °C. A temperatura da junta fria (junta de compensação) é importante para o cálculo da temperatura da junta quente, o qual é feito automaticamente pelo módulo. A temperatura do termopar do soprador era exibida ao vivo no CoolTerm e serviu para orientar a regulagem do *knob* do potenciômetro.

3.8.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com base nos valores de temperatura e adesão obtidos nos pré-testes, e considerando as variáveis de entrada e saída discutidas no Capítulo 3.3 para o processo de jateamento, foi

construído um planejamento experimental do tipo fatorial fracionado 2^{6-3} . Esse design permite avaliação de 6 variáveis de processo, em 2 níveis cada, realizando-se apenas 8 experimentos. Devido ao tempo de ensaio e problemas na regulação de algumas variáveis nos dias dos experimentos, a DBCP, Velocidade de movimentação da amostra e Temperatura do ar quente do soprador foram fixadas nos valores de 65 mm, 2,97 mm/s (correspondente a alimentação do motor com 12 VCC) e 400 °C, respectivamente. As outras variáveis e seus níveis estão dispostos na Tab. 3.8.2.1. Cabe ressaltar que embora réplicas não tenham sido feitas, muitos dos resultados são obtidos pela amostragem de dados num longo tempo ou em várias posições.

Tabela 3.8.2.1 – Variáveis de entrada e seus níveis no planejamento fatorial fracionado 2^{6-3} . Os valores do nível -1 tendem a gerar maiores temperaturas internas e externas durante o processo de jateamento.

ENSAIO	Polímero	Particul.	Pressão	Intermit.	Tempo	Rugosid.	Velocid.	DB CP
1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
2	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
3	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
6	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
7	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1	-1
-1	PC	100% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3 bar	1/5 s	07:00 min (6 ciclos)	#320	65 mm	
1	Ny	80% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ + 20% TiO_2	5 bar	1/3 s	04:40 min (4 ciclos)	#80	2,97 mm/s (12 V)	

Embora os pré-testes tenham indicado boa adesão dos particulados de dióxido de titânio, até mesmo melhor do que para o fosfato de cálcio, a alta higroscopia do TiO_2 associado à sua maior densidade e formato de partículas criaram problemas de escoamento entre o funil e a pistola. Devido ao entupimento e fluxo irregular, este material teve que ser misturado ao $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ na proporção volumétrica de no máximo 20 %. Ainda assim, o consumo dessa mistura de pós ficou bem menor, em torno de 3,5 mL/jato de ar comprimido, comparado a 9 mL/jato de ar comprimido quando o fosfato de cálcio puro foi usado. Observa-se que esses valores de fluxo consideram um jato de ar comprimido de 1 s, o qual ocorria de forma intermitente durante o processo.

3.8.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS EXPERIMENTOS

Os corpos de prova foram recortados dos materiais de base por disco de corte de espessura 1 mm e esmerilhadeira angular Bosch GWS 850. As rebarbas foram removidas com estilete, para adequado assentamento da amostra no suporte. 3 furos cegos foram feitos por trás de cada amostra com broca de diâmetro 1 mm. Gabaritos foram produzidos de forma que a broca penetrasse o material até uma distância de 1 mm da superfície a ser jateada. O formato da amostra, apresentado na Fig. 3.8.3.1, foi escolhido a fim de permitir diferentes ensaios mecânicos e físico-químicos a serem realizados neste trabalho e estudos futuros.

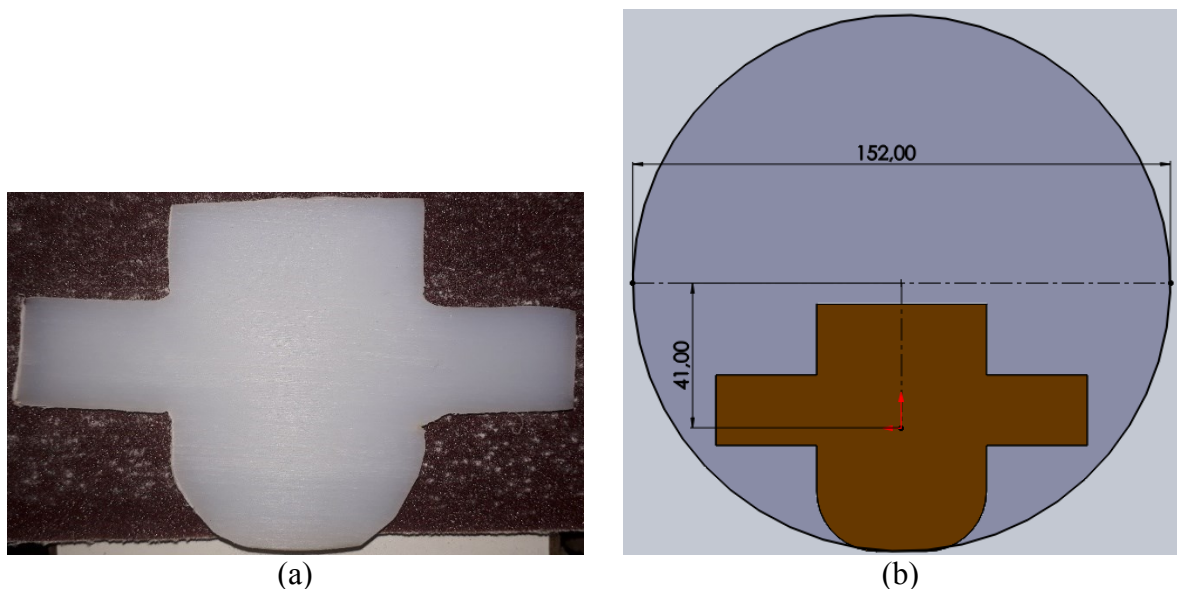


Figura 3.8.3.1 – Formato final da amostra (a) e desenho para recorte do PA nos discos (b). Dimensões em milímetros.

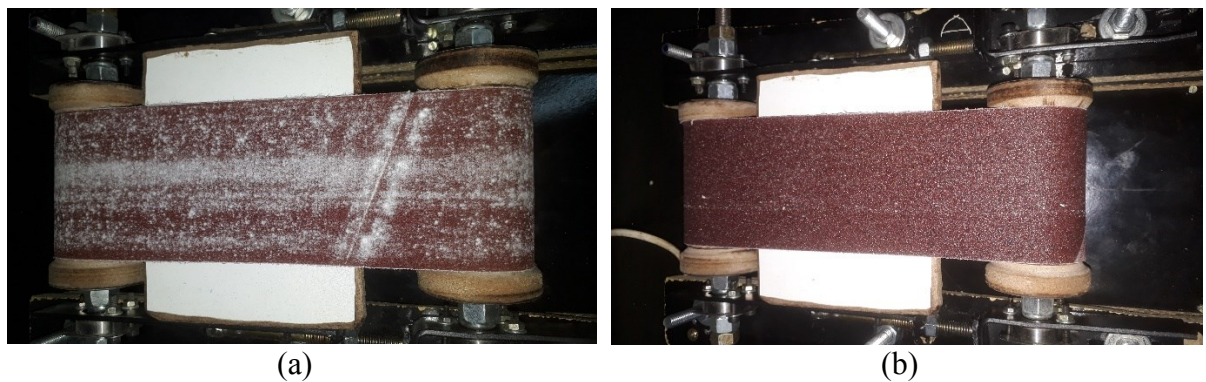


Figura 3.7.3.2 – Lixadeira de cinta para condicionamento da rugosidade das amostras antes dos ensaios. (a) Lixa com partículas de PA antes da limpeza por ar comprimido e (b) a mesma cinta após limpeza.

As amostras foram lixadas com lixa de cinta com grãos de óxido de alumínio nas granulometrias #80 ou #320 de acordo com o planejamento experimental proposto. A seleção dessas granulometrias se baseou na rugosidade média obtida em trabalhos anteriores e nos pré-testes, considerando valores de rugosidade adequados para peças de implantes segundo a literatura. As amostras foram lixadas pelo tempo de aproximadamente 2 min, suficiente para que a superfície adquirisse aspecto uniforme para a respectiva granulometria. A cinta foi limpa por jato de ar comprimido entre uma amostra e outra, conforme mostrado na Fig. 3.8.2.2, sendo que cada cinta foi usada apenas para um tipo de polímero, para a produção de 4 amostras apenas.

3.9. TESTES FÍSICO-QUÍMICOS E MECÂNICOS

As outras variáveis de saída além da temperatura, definidas no Capítulo 3.3, são detalhadas a seguir de acordo com a metodologia e instrumentos necessários.

3.9.1. MASSA

As medições de massa foram feitas com as amostras lixadas, antes e imediatamente depois das operações de jateamento. Três medições foram feitas para cada amostra nos dias que antecederam os ensaios, deixando as amostras expostas ao ar ambiente, com temperatura e umidade em torno de 27 °C e 40 %, aproximadamente. Foi utilizada balança analítica Shimadzu AY220, com faixa nominal de 0 a 220 g e resolução 0,1 mg. Os pesos iniciais são mostrados na Tab. 3.9.1.1. Pequenas variações podem ser observadas, provavelmente devido a variação da umidade interna das amostras de acordo com a umidade do ar no dia de cada medição.

Tabela 3.9.1.1 – Massas iniciais das 8 amostras jateadas.

Amostras	Massa PC (g)				Massa PA (g)			
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	14.0005	13.8206	13.9784	13.8617	20.4723	18.4312	19.0477	18.8238
2	14.0006	13.8197	13.9779	13.8614	20.4696	18.4288	19.0453	18.8219
3	14.0036	13.8237	13.9815	13.8659	20.4822	18.4393	19.0563	18.8336
Média	14.0016	13.8213	13.9793	13.8630	20.4747	18.4331	19.0498	18.8264

3.9.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química das superfícies jateadas foi estudada por meio de análise EDS com sonda Oxford INCAx-act realizadas em MEV dos modelos Tescan VEGA 3 e Zeiss EVO MA10. Quatro pedaços de regiões distintas de cada amostra jateada foram cortados com serra manual sendo 2 submetidos a limpeza por ultrassom em água destilada durante 1 min. Essas peças receberam recobrimento de Au por 10 min numa metalizadora Leica EM SCD050, gerando uma camada de ouro de aproximadamente 46 nm, necessária para tornar condutoras as amostras. A aquisição do espectro de mapa na ampliação de 100x permitiu a análise da massa e distribuição dos átomos de Ti e Ca recobrando uma área de aproximadamente 3 mm x 2 mm, como pode ser visto pela escala da Fig. 3.9.2.1.

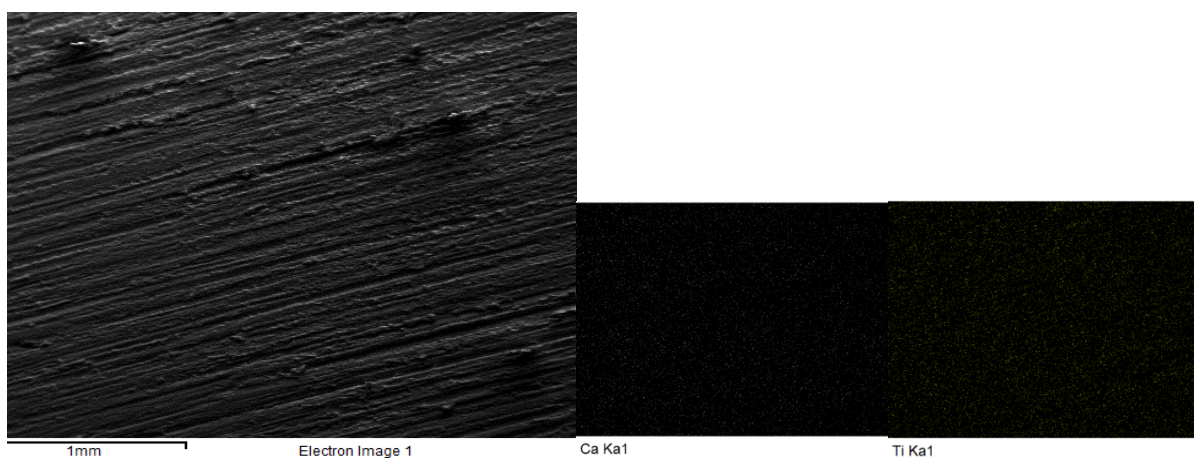


Figura 3.9.2.1 – Ampliação e área de 6 mm² amostrada por EDS num dos pedaços de PC jateado no ensaio 1, sem limpeza por ultrassom. Os mapas EDS de Ti e Ca podem ser vistos ao lado.

3.9.3. TOPOGRAFIA

As topografias das amostras jateadas foram inspecionadas por MEV também, mas com ampliações de 50x a 30.000x, à fim de examinar como as partículas aderiram no substrato. Adicionalmente, fotografias também foram feitas, para destacar o aspecto macroscópico do polímero modificado, especialmente quanto a adesão do pó, danos térmicos e formação de

bolhas nos polímeros. Um exemplo de superfície parcialmente danificada pode ser visto na Fig. 3.9.3.1, para um teste de calibração realizado com o PC a 500 °C.

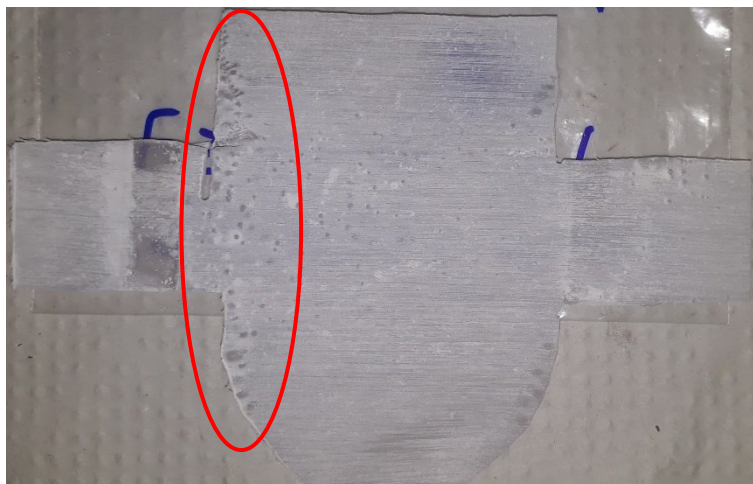


Figura 3.9.3.1 – Bolhas em uma amostra jateada durante pré-testes de calibração.

3.9.4. RUGOSIDADE

A rugosidade é uma das variáveis de entrada para o processo de jateamento e foi condicionada pelo lixamento dos polímeros com cintas de óxido de alumínio de grãos #80 e #320. Um rugosímetro Taylor Hobson Surtronic-S128 com ponta de diamante de raio 0,2 μm foi utilizado para fazer 6 medições horizontalmente espaçadas em cada amostra antes do jateamento e 4 após o processamento. O rugosímetro foi configurado para comprimento de avaliação de 5 *cut-off* e filtro gaussiano, com valor de 2,5 mm para o comprimento de avaliação, e resolução de 0,1 μm com faixa nominal de 400 μm . A alta rugosidade das amostras jateadas tornou difícil a medição, pois frequentemente a agulha oscilava em cima de protuberâncias e estourava o campo máximo de variação.

Os valores de R_a , R_q , R_{sk} , R_{ku} , R_p e R_v foram selecionados como os mais representativos da superfície (Campos et al., 2021b; Gadelmawla et al., 2002), cujo cálculo é feito de acordo com as definições e equações da Tab. 3.8.4.1 pelo software TalyProfile Lite 7.1. Os valores médios e variância de 1σ obtidos para as amostras antes do processo de jateamento são mostrados na Fig. 3.9.4.1, enquanto a Fig. 3.9.4.3 mostra o espaço morfológico de acordo com o material e a lixa, conforme proposto por Bhusan (2000). Tal como explicado por Souza

Ruzzi et al. (2020), os valores de R_{sk} e R_{ku} podem diferenciar, respectivamente, a predominância e o espaçamento de picos ou vales em perfis com valores semelhantes de R_a , tal como mostrado nas Fig. 3.9.4.2 (a) e Fig. 3.9.4.2 (b).

Tabela 3.9.4.1 – Definição dos parâmetros de rugosidade e equação de cálculo.

Parâmetro	Definição	Unidade	Equação
R_a	Altura da linha média	μm	$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i $ (1)
R_q	Média quadrática da altura	μm	$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$ (2)
R_{sk}	Simetria do perfil	-	$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{i=1}^n y_i^3$ (3)
R_{ku}	Achatamento do perfil	-	$R_{ku} = \frac{1}{NR_q^4} \sum_{i=1}^n y_i^4$ (4)
R_p	Altura máxima dos picos em relação a linha média	μm	$R_p = \max(y_i)$ (6)
R_v	Profundidade máxima dos vales em relação a linha média	μm	$R_v = \min(y_i)$ (7)

Observa-se claramente na Fig. 3.9.4.1 que os valores de R_a são maiores após lixar com as cintas #80, na faixa 6 a 8 μm , em comparação com a faixa de 3 a 4 μm obtida com as cintas #320. Do ponto de vista da osseointegração de implantes, os valores mais baixos seriam mais adequados. Porém, será avaliado primeiramente se alguma dessas condições de rugosidade inicial é mais propícia a adesão dos pós e o quanto elas se modificam após o jateamento, de acordo com os outros parâmetros de processo. Em teoria, a rugosidade da superfície pode influenciar o coeficiente de convecção térmica, mecanismo de transferência de calor predominante no processo estudado. Além disso, a maior área superficial dos picos pode favorecer o coalescimento localizado do material, o que poderia ser benéfico a adesão das partículas.

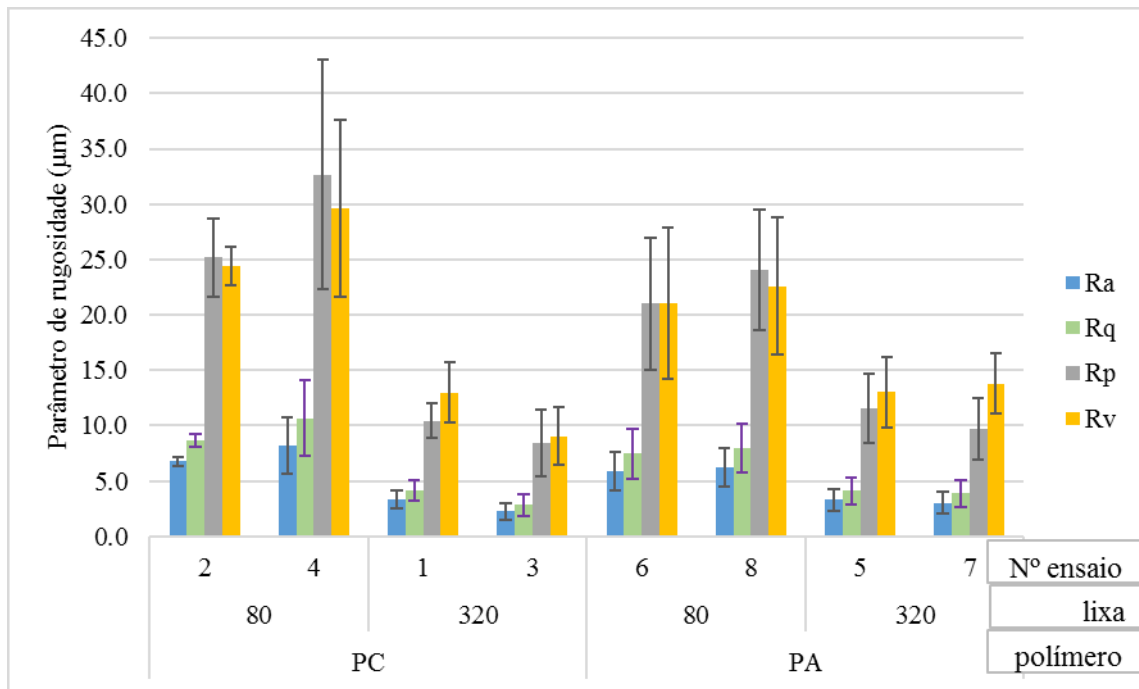


Figura. 3.9.4.1 – Valores médios e barra de erro de 1σ para as medições de rugosidade das 8 amostras antes do jateamento.

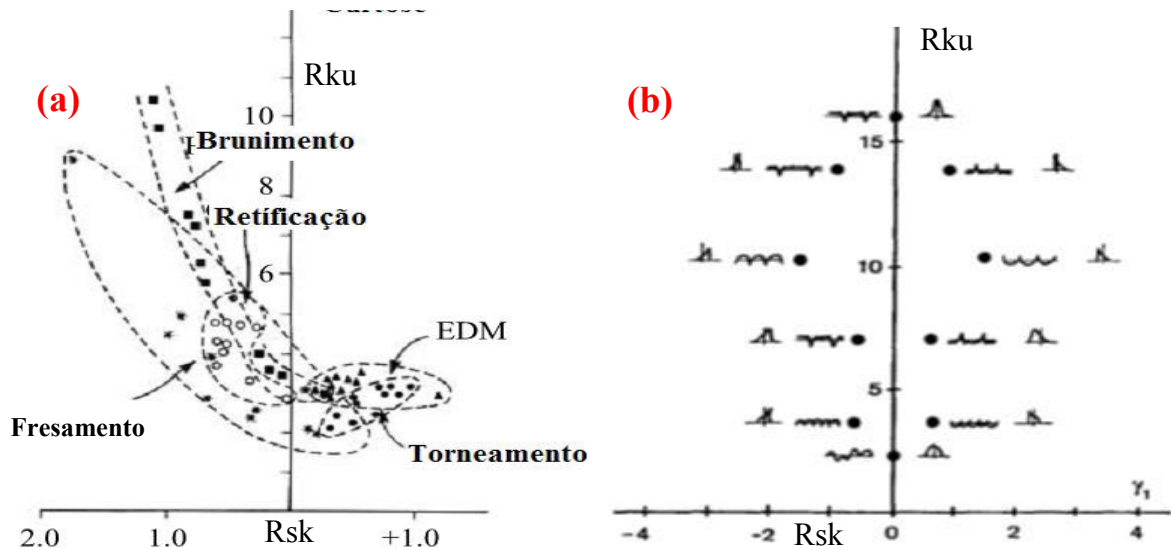


Figura. 3.9.4.2 – (a) Regiões típicas de espaço morfológico para diferentes processos de fabricação. (b) Topografia de acordo com a faixa de valores de Rsk e Rku (Mezari, 2013).

Observa-se na Fig. 3.8.4.3 que os valores de Rsk predominam um pouco mais no lado positivo para a lixa #80 nos dois materiais, enquanto que para lixa #320 os valores negativos são mais comuns. Isso indica que a primeira condição produz uma topografia com leve predominância de picos, enquanto os vales são mais comuns quando se utiliza a lixa mais fina.

Observa-se também que R_{ku} está concentrado entre 3 e 5, indicando maior espaçamento entre os picos/e ou vales. Esses efeitos podem ser relacionados ao tamanho livre das partículas abrasivas da lixa e o efeito de microcorte e microsulcamento que removem e deformam o substrato dos polímeros.

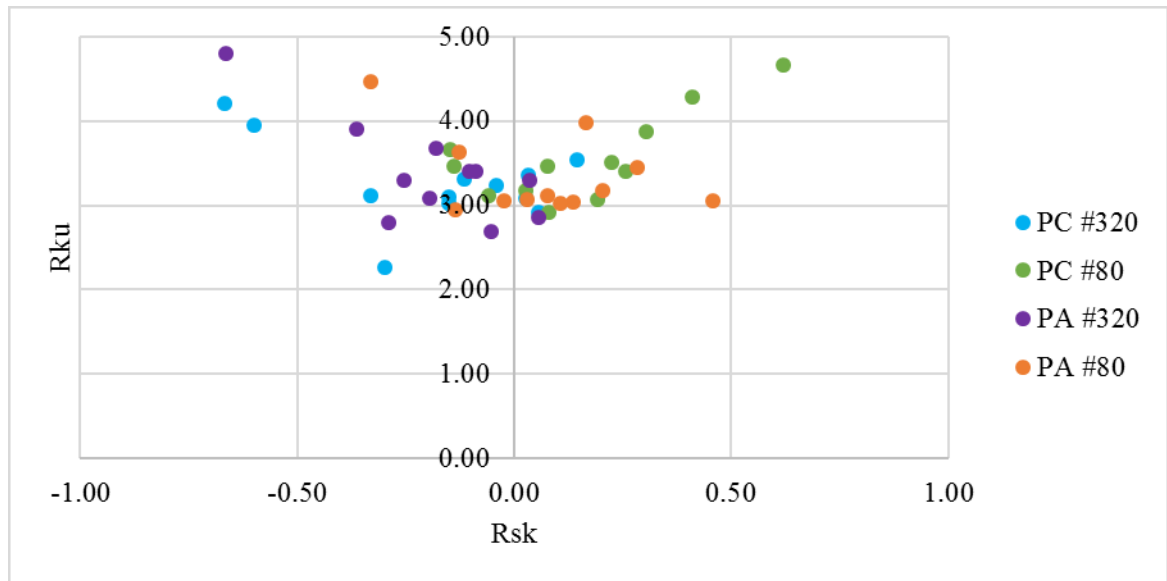


Figura. 3.9.4.3 – Espaço morfológico obtido após lixamento do PA e PC com cinta de Al_2O_3 nas granulometrias #80 e #320, antes do jateamento.

3.9.5. DUREZA

Medições de dureza Rockwell L (HR-L), com carga de 60 kgf e esfera de 6,25 mm, foram realizadas num durômetro de bancada Digimess antes e depois do processo de jateamento, seguindo a norma ASTM D785. Devido à alta recuperação elástica e deformação lenta do material, o tempo de carga foi aumentado para 1 minuto, e o tempo de descarga foi fixado em 50 s, para que o ponteiro se estabilizasse na escala. Uma vantagem do tipo de ensaio e equipamento escolhidos é que não é necessário medir o diâmetro da marca de dureza, pois a leitura é feita pelo deslocamento vertical do penetrador apresentado num relógio comparador e escala. A observação da marca seria difícil, já que os polímeros não polidos têm baixa refletividade para observação em microscópios óticos. Outro ponto de destaque é que a irregularidade da superfície pode introduzir erros de medição e, portanto, os resultados não devem ser usados para comparação com valores de referência da literatura, pois estes últimos

foram obtidos para amostras polidas e uniformes. No entanto, podem servir para indicação de variação das propriedades do substrato devido a condições de processamento ou revelar informações sobre a adesão dos particulados. A média e desvio padrão dos 6 valores obtidos para cada uma das amostras lixadas, antes do jateamento, são apresentados na Fig. 3.9.5.1.

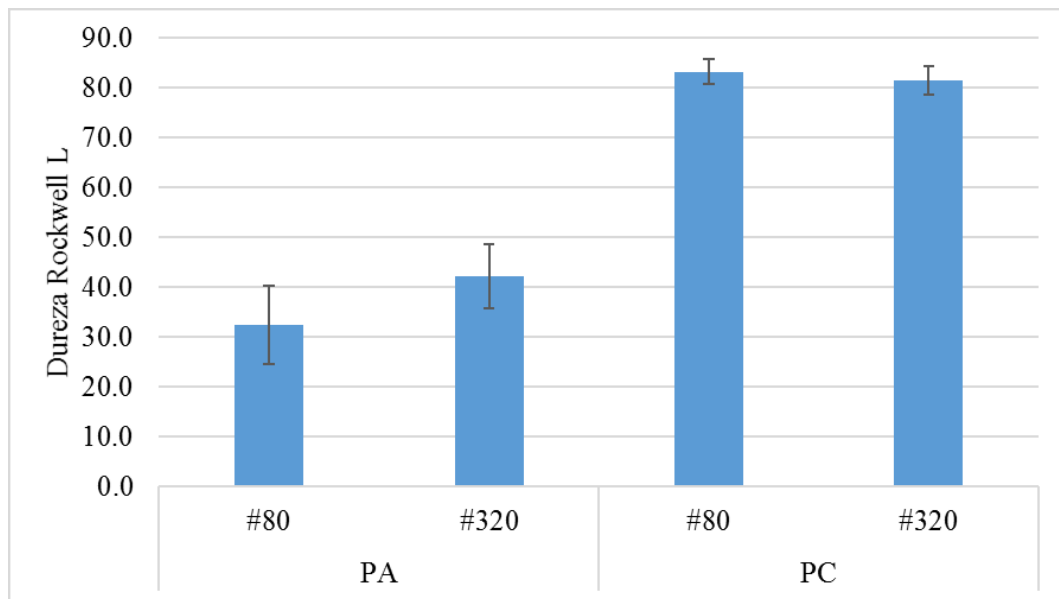


Figura 3.9.5.1 – Valores de dureza antes do jateamento, de acordo com lixa e polímero.

Percebe-se que os valores de dureza, obtidos na escala Rockwell L, são todos menores que os descritos na literatura, os quais ficam próximos a 85 Rockwell M para o PA e 70 Rockwell M para o PC (Curbell Plastics, 2021). No entanto, além da irregularidade da superfície, outras fontes de erro devem ser levadas em consideração, como o tipo de equipamento utilizado e a cristalinidade da amostra ensaiada.

3.9.6. MICRODUREZA

Os testes de Microdureza foram feitos num microdurômetro Shimadzu HMV-2 seguindo a norma ASTM E384, com penetrador de diamante do tipo Knoop, mais adequado em materiais anisotrópicos, como é o caso das amostras produzidas devido a direção de lixamento. A carga de 25 gf, limite inferior da escala, foi usada em todos os ensaios, assim como o tempo de carga de 30 s. A baixa refletividade das superfícies dificultou a medição do

tamanho da marca por microscopia, único método disponível neste tipo de equipamento. Assim, as medições só foram possíveis nas amostras metalizadas em Au, ainda com dificuldade. Um exemplo de marca do penetrador pode ser visto na Fig. 3.9.6.1. Além disso, a alta irregularidade da superfície faz com que a carga não esteja uniformemente distribuída na interface do penetrador com o substrato, consistindo numa séria fonte de erros experimentais. Novamente, os valores obtidos servem apenas como uma referência para averiguar possíveis mudanças nas propriedades mecânicas da superfície das amostras. Para minimizar a variância dos resultados, 11 medições foram feitas em cada amostra.

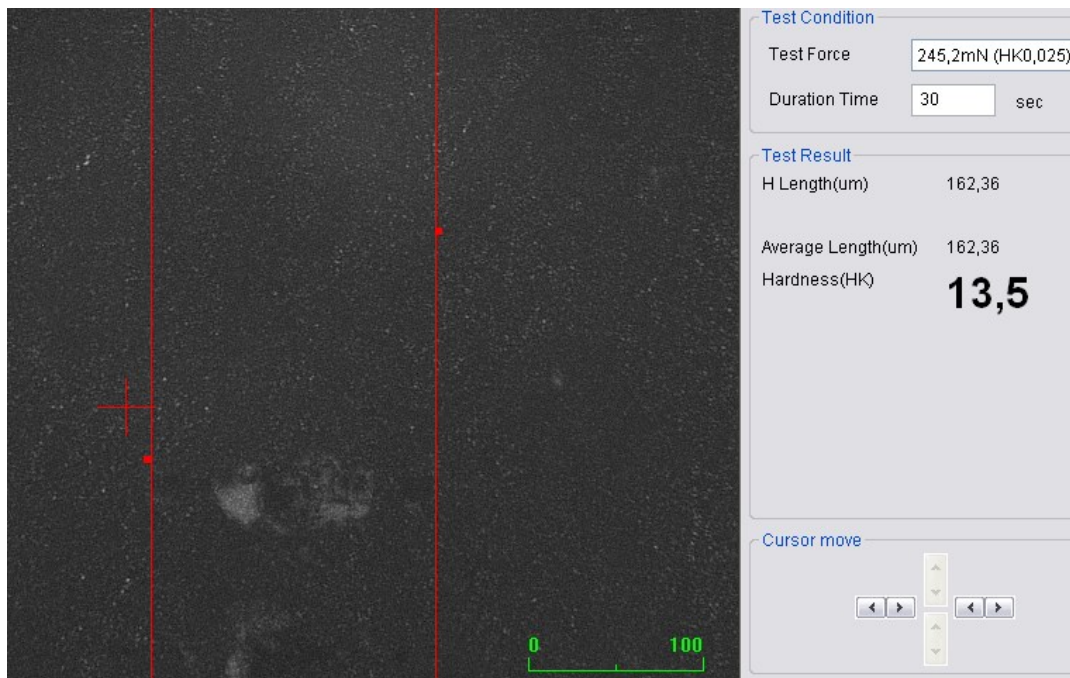


Figura 3.9.6.1 – Exemplo de medição da marca de dureza observada no microdurômetro, com largura indicada nas linhas vermelhas.

3.9.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A verificação do efeito das variáveis de entrada nas variáveis de saída e sua significância foi feita por teste de variância tipo ANOVA usando o *software* Statistica 12 com nível de significância de 5 % e intervalo de confiança 95 % em todas as análises. Esse tipo de ferramenta é capaz de distinguir se a média de uma variável dependente é significativamente diferente em dois ou mais níveis de diferentes variáveis independentes (Montgomery, 2017).

Tradicionalmente, é utilizado junto com planejamentos fatoriais para investigar a influência de vários parâmetros simultaneamente, especialmente útil quando ainda não se conhece os efeitos desses parâmetros num determinado processo.

Segundo Montgomery (2017), a resolução é uma propriedade que depende dos fatores geradores e está relacionada a ordem dos efeitos que estão confundidos num planejamento fatorial fracionado. Assim, de acordo com a seleção dos fatores no *software* Statistica 12, foi obtida resolução III para o planejamento 2^{6-3} utilizado, o que significa que não é possível distinguir os efeitos das interações, mas pode-se verificar os efeitos de cada variável de forma independente. Para tal fim, em cada grandeza de saída mencionada no Capítulo 3.3, primeiramente foi feita uma tabela de análise de variância com todos os parâmetros de entrada, e em sequência uma tabela ajustada somente com as variáveis significativas. Os diagramas de Pareto com o coeficiente de correlação também foram gerados para as variáveis significativas. É necessário ressaltar que em cada variável de saída, a análise com todos os parâmetros raramente revela alguma significância, e dessa forma, quase todas as análises foram feitas a partir das tabelas ajustadas. Esse procedimento está em linha com as orientações de Montgomery (2017) para análise de planejamentos fatoriais fracionados, nos quais o baixo número de experimentos e tamanho amostral dificulta muitas vezes a verificação da significância.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais encontrados no trabalho, incluindo os dados adquiridos durante o processo de jateamento (temperatura, pressão e outros necessários ao controle do sistema) e os resultados dos testes físico-químicos e mecânicos com as amostras jateadas.

4.1. TEMPERATURA E DADOS DE CONTROLE DO JATEAMENTO

Os gráficos com os dados de controle e variações de temperatura dos termopares internos e externos posicionados junto às amostras durante os testes de jateamento estão apresentados nas Fig. 7.2.1 até Fig. 7.2.8 do Apêndice 7.2, com apenas o Ensaio 1 sendo apresentado na Fig. 4.1.1. De forma geral, percebe-se que embora o sistema dependa da ação do operador para controlar a movimentação da amostra e regular o potenciômetro do soprador, obteve-se boa regularidade nos ajustes da temperatura do soprador e na inversão dos botões elétricos, resultando em experimentos bem controlados. A curva verde, por exemplo, indica a corrente no motor (I_{mot}) e, portanto, registra a direção de deslocamento da amostra (para esquerda quando $I_{mot} > 0$ A e para direita quando $I_{mot} < 0$ A). Já a curva cinza e a curva preta variam de forma sincronizada e representam, respectivamente, a corrente na resistência elétrica do soprador térmico (I_{sopr}) e a temperatura do ar no bocal do soprador (T_{sopr}). Em todos os casos, obteve-se uma boa regulagem da temperatura dentro da faixa de 490 a 510 °C, após o ciclo de pré-aquecimento a 100 °C descrito nas instruções da Tab. 7.1.1 do Apêndice 7.1.

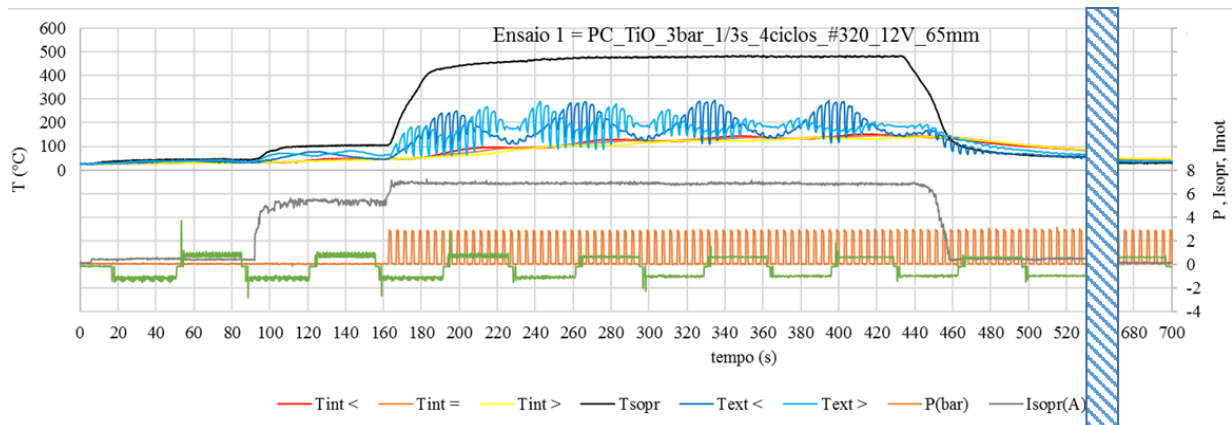


Figura 4.1.1 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 1.

A curva laranja representa a variação da pressão do ar comprimido que passa pela pistola e indica, portanto, a intermitência dos jatos de ar comprimido. Obviamente, as temperaturas dos termopares externos posicionados à esquerda ($T_{ext<}$) e à direita ($T_{ext>}$), representados nas curvas em azul, caem vertiginosamente no momento em que os jatos são liberados e sobem rapidamente em seguida, observando-se a mesma frequência de oscilação da pressão. Já as curvas vermelha, laranja e amarela representam respectivamente, os termopares internos posicionados no lado esquerdo ($T_{int<}$), central ($T_{int=}$) e direito ($T_{int>}$) da amostra. Como não estão diretamente expostos aos fluxos de ar, não sofrem a mesma variação brusca de temperatura. Ao invés, pode-se observar pequenas variações de baixa frequência, que ocorrem devido ao movimento da amostra, de forma que cada termopar está hora se aproximando e hora se afastando do bocal do soprador térmico. Essa oscilação mais esparsa fica ainda mais evidente nas curvas dos termopares externos, por exemplo nos tempos de 225 e 295 s, que marcam o 2º ciclo de movimentação da amostra (ida e volta) e coincidem com as inversões do movimento do motor na curva verde.

Uma observação importante é que neste ensaio, devido ao amolecimento do PA no fim do ensaio, o polímero encobriu parcialmente o termopar externo do lado direito, diminuindo sua sensibilidade aos fluxos de ar. Neste caso, a temperatura medida se aproximou da temperatura da subsuperfície medida pelos termopares internos, como é possível observar no tempo de 440 s. Embora isto configure uma fonte de erro neste ensaio, as variáveis de saída escolhidas para análise de variância não foram atrapalhadas por esse fenômeno. As temperaturas médias internas e externas ($T_{intMéd}$ e $T_{extMéd}$) foram calculadas pela média aritmética dos valores registrados, respectivamente, pelos 3 termopares internos e 2 externos. Dessa forma, a temperatura registrada por $T_{ext>}$ é próxima tanto dos valores médios observados

no início do ensaio quanto dos valores médios de $Text_{<}$, minimizando erros em $Text_{Méd}$. Já as temperaturas máximas $Tint_{Máx}$ e $Text_{Máx}$ são dadas pela média dos máximos valores registrados, respectivamente, pelos 3 termopares internos e 2 externos. Assim, os valores máximos de $Text_{>}$, corretos no início do ensaio, ainda são coerentes.

Considerando-se estas definições para as variáveis de saída relativas a temperatura do processo, pode-se ver sua análise de variância nas Tab. 4.1.1 até Tab. 4.1.8, com os gráficos de Pareto Fig. 4.1.2 a Fig. 4.1.5. Para $Tint_{Máx}$, os fatores (2) Particulado, (3) Pressão, (4) Intermitência e (5) Tempo foram significativos retirando-se os outros fatores da análise. O maior efeito da Intermitência se deve ao menor resfriamento da amostra pelo ar comprimido quando a intermitência é de 1/5 s (nível -1). Já o Tempo foi o segundo fator mais importante, o que se explica pela maior quantidade de calor transferida a amostra nos ensaios mais longos.

O Particulado teve o próximo efeito mais significativo, com maior $Tint_{Máx}$ ao utilizar a mistura de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + TiO_2$ (20 %). Isso está relacionado ao menor fluxo de pó de 3,5 mL/jato de ar comprimido contra os 9 mL/jato do fosfato puro. A maior dificuldade no escoamento da mistura nas mangueiras fez com que a carga de particulados lançada a cada jato fosse menor, e assim, permitisse maior aquecimento do polímero. Isso pode ser justificado por dois fatores: primeiramente, o particulado lançado no substrato pode roubar calor do polímero; também, a camada de pó na superfície, independentemente de sua força de adesão, funcionará momentaneamente como uma barreira a transferência de calor do ar quente ao polímero. Devido a isso, menores valores de $Tint_{Máx}$ foram obtidos ao usar-se a hidroxiapatita pura. Por fim, a Pressão foi o fator significativo de menor efeito, com maior $Tint_{Máx}$ em menores pressões, devido a menor vazão de ar comprimido. Como é o ar frio de cada jato que resfria a peça, além do menor fluxo de ar nas menores pressões, também será menor a quantidade de particulados lançados, permitindo maior aquecimento da peça.

Tabela 4.1.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em $Tint_{Máx}$.

ANOVA; Var.: $Tint_{Máx}$ (°C); R-sqr=.99378; Adj.:.95645 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=4.375868 DV: $Tint_{Máx}$ (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	1,3203	1	1,3203	0,30173	0,680224
(2)Partic.	98,5842	1	98,5842	22,52906	0,132191
(3)Pressão	75,5425	1	75,5425	17,26344	0,150361
(4)Intermit	321,9453	1	321,9453	73,57290	0,073886
(5)Tempo	199,1675	1	199,1675	45,51498	0,093681
(6)Lixa	2,4384	1	2,4384	0,55723	0,591772
Error	4,3759	1	4,3759		
Total SS	703,3741	7			

Tabela 4.1.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TintMáx.

ANOVA; Var.:TintMáx (°C); R-sqr=.98843; Adj.:.97301 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=2.711516 DV: TintMáx (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(2)Partic.	98,5842	1	98,5842	36,3576	0,009145
(3)Pressão	75,5425	1	75,5425	27,8599	0,013260
(4)Intermit	321,9453	1	321,9453	118,7326	0,001654
(5)Tempo	199,1675	1	199,1675	73,4525	0,003339
Error	8,1345	3	2,7115		
Total SS	703,3741	7			

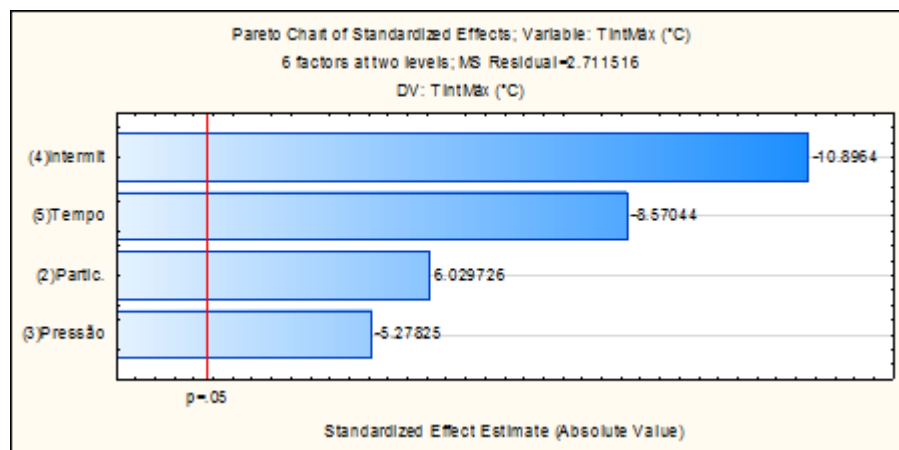


Figura 4.1.2 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TintMáx.

No caso de TintMéd, os mesmos fatores foram significantes, apenas com a inversão da ordem de significância da Intermitência com o Tempo, este último de maior influência neste caso. É importante ressaltar que, ao observar o formato das curvas dos termopares internos, a temperatura inicia-se baixa e vai se estabilizando próximo ao fim do ensaio. Assim, nos ensaios mais longos, obtém-se maior tempo em temperaturas elevadas, puxando a temperatura média para cima de maneira muito mais significativa.

Em relação ao Polímero e Lixa, fatores não significantes para as temperaturas internas, isso pode ser explicado pela proximidade dos termopares internos da superfície. Dessa forma, como discutido no trabalho de Campos et al. (2021), a diferença de rugosidade não é suficiente para modificação significativa do coeficiente de convecção. Além disso, é possível que não apareçam os efeitos das diferentes condutividades térmicas e calores específicos para o PA e PC.

Tabela 4.1.3 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TintMéd.

ANOVA; Var.:TintMéd (°C); R-sqr=.9918; Adj.:.9426 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=6.005283 DV: TintMéd (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	11,5022	1	11,5022	1,91534	0,398339
(2)Partic.	93,9839	1	93,9839	15,65020	0,157622
(3)Pressão	69,4462	1	69,4462	11,56419	0,182075
(4)Intermit	203,5757	1	203,5757	33,89944	0,108285
(5)Tempo	347,7412	1	347,7412	57,90589	0,083184
(6)Lixa	0,1512	1	0,1512	0,02518	0,899817
Error	6,0053	1	6,0053		
Total SS	732,4058	7			

Tabela 4.1.4 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TintMéd.

ANOVA; Var.:TintMéd (°C); R-sqr=.97589; Adj.:.94374 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=5.886224 DV: TintMéd (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(2)Partic.	93,9839	1	93,9839	15,96675	0,028085
(3)Pressão	69,4462	1	69,4462	11,79809	0,041392
(4)Intermit	203,5757	1	203,5757	34,58511	0,009810
(5)Tempo	347,7412	1	347,7412	59,07713	0,004576
Error	17,6587	3	5,8862		
Total SS	732,4058	7			

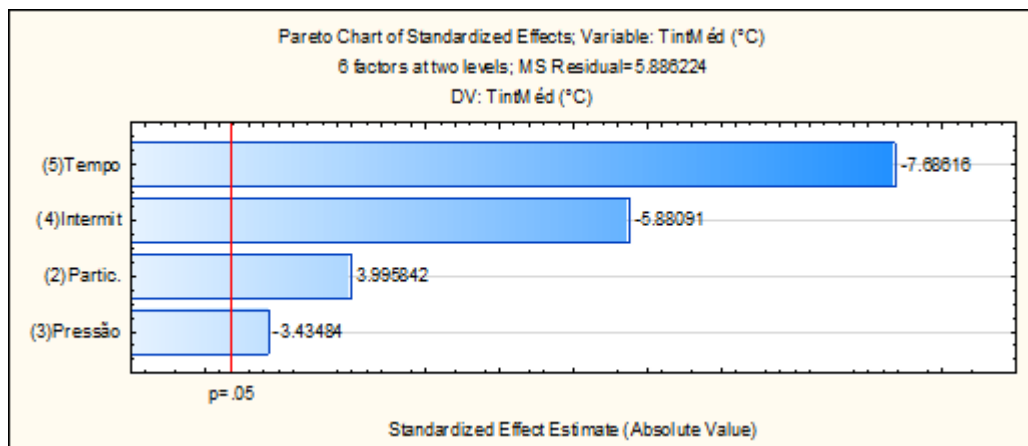


Figura 4.1.3 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TintMéd.

Para TextMáx, os fatores mais significativos foram (5) Tempo, (1) Polímero, (3) Pressão e (2) Particulado nessa ordem. Embora os fatores 6, 5 e 3 tenham a mesma explicação dos fenômenos discutidos para TintMáx e TintMéd, a significância dos fatores 1, 2 e 4 reflete as diferentes condições térmicas dos termopares externos. O efeito do particulado fica reduzido porque nessa nova posição os sensores não estão recobertos pelo polímero e pó

aderido, ficando mais vulneráveis às variações de temperatura dos fluxos de ar. Similarmente, o efeito da intermitência é menor para TextMáx, pois a pequena ponta exposta do termopar tem baixa capacidade térmica e esquentada rapidamente entre os jatos de ar comprimido, igualando-se rapidamente com a temperatura máxima do ar quente para aquela DBCP, antes do próximo jato. Esse fenômeno fica evidente ao se observar os formatos das curvas em azul nos gráficos do Apêndice 7.2 para os ensaios 2, 3, 6 e 7. Por fim, o aparecimento do Polímero como fator significativo para a TextMáx, apesar de contra intuitivo, pode ser explicado pela ocorrência do erro experimental citado anteriormente, no qual o amolecimento do substrato leva a um recobrimento parcial da ponta do termopar. Este fenômeno foi mais comum no PA, cuja menor temperatura de transição vítrea, estimada em 50 °C nos testes TGA, provoca seu coalescimento rapidamente. Já no PC, cuja Tg é de aproximadamente 145 °C (Ebewele, 2000), é mais comum que o termopar permaneça totalmente exposto aos fluxos de ar quente, atingindo maiores valores para TextMáx.

Tabela 4.1.5 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TextMáx.

ANOVA; Var.:TextMáx (°C); R-sqr=.99938; Adj:.99563 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=.0371372 DV: TextMáx (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	5,75578	1	5,75578	154,987	0,051027
(2)Partic.	2,19087	1	2,19087	58,994	0,082421
(3)Pressão	3,43035	1	3,43035	92,370	0,066002
(4)Intermit	0,23506	1	0,23506	6,329	0,240855
(5)Tempo	47,59824	1	47,59824	1281,686	0,017778
(6)Lixa	0,28528	1	0,28528	7,682	0,220438
Error	0,03714	1	0,03714		
Total SS	59,53272	7			

Tabela 4.1.6 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TextMáx.

ANOVA; Var.:TextMáx (°C); R-sqr=.99064; Adj:.97815 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=.1858258 DV: TextMáx (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	5,75578	1	5,75578	30,9741	0,011446
(2)Partic.	2,19087	1	2,19087	11,7899	0,041428
(3)Pressão	3,43035	1	3,43035	18,4600	0,023190
(5)Tempo	47,59824	1	47,59824	256,1444	0,000530
Error	0,55748	3	0,18583		
Total SS	59,53272	7			

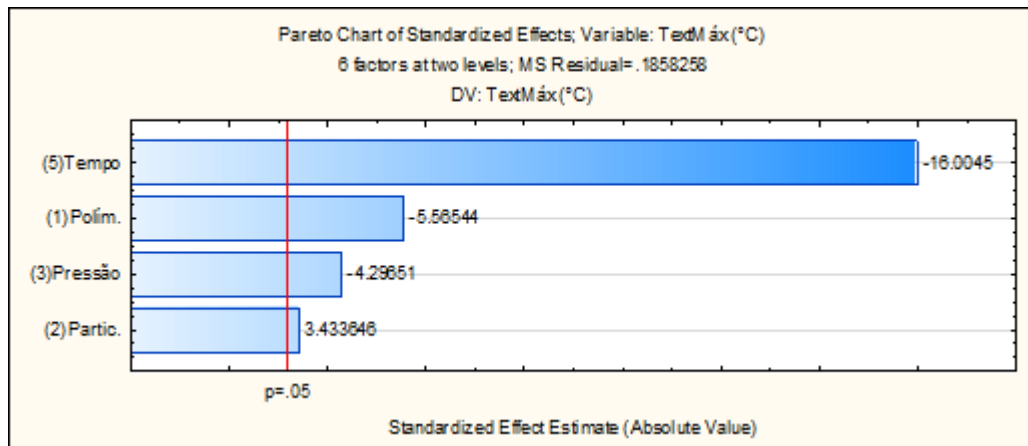


Figura 4.1.4 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TextMáx.

Tabela 4.1.7 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em TextMéd.

ANOVA; Var.:TextMéd (°C); R-sqr=.99829; Adj:.98802 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=.0559712 DV: TextMéd (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,99736	1	0,99736	17,8191	0,148083
(2)Partic.	4,40605	1	4,40605	78,7200	0,071451
(3)Pressão	5,12574	1	5,12574	91,5781	0,066284
(4)Intermit	8,18207	1	8,18207	146,1836	0,052534
(5)Tempo	13,90600	1	13,90600	248,4492	0,040335
(6)Lixa	0,03560	1	0,03560	0,6360	0,571422
Error	0,05597	1	0,05597		
Total SS	32,70879	7			

Tabela 4.1.8 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para TextMéd.

ANOVA; Var.:TextMéd (°C); R-sqr=.9972; Adj:.9902 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=.0457842 DV: TextMéd (°C)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,99736	1	0,99736	21,7839	0,042968
(2)Partic.	4,40605	1	4,40605	96,2352	0,010232
(3)Pressão	5,12574	1	5,12574	111,9542	0,008814
(4)Intermit	8,18207	1	8,18207	178,7095	0,005549
(5)Tempo	13,90600	1	13,90600	303,7291	0,003276
Error	0,09157	2	0,04578		
Total SS	32,70879	7			

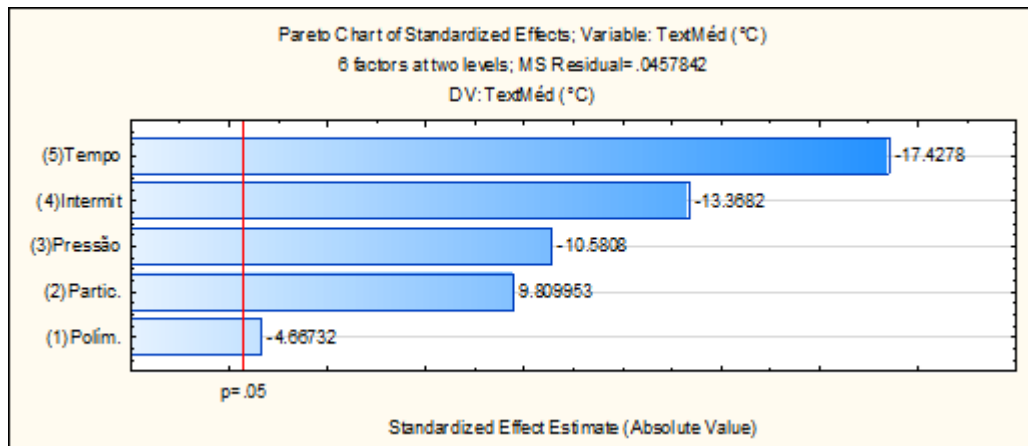


Figura 4.1.5 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para TextMéd.

Os fatores significantes para TextMéd podem ser explicados da mesma forma que para TextMáx, com apenas duas ressalvas: em relação ao Polímero, o encobrimento parcial dos termopares externos pelo PA não altera tanto a média dos valores de temperatura a que os termopares são submetidos, justificando a menor influência desse fator neste caso; a Intermitência volta a ser um fator de grande relevância para a TextMéd, pois embora o máximo valor não dependa do tempo entre os jatos, a observação das curvas desses termopares mostra claramente que eles experimentam as temperaturas elevadas do ar quente por mais tempo na Intermitência 1/5 s.

O conhecimento de como a temperatura na superfície e subsuperfície dos polímeros varia com os diversos parâmetros de jateamento é crucial para domínio e otimização do processo de jateamento proposto. Embora o principal interesse seja em controlar o processo para melhorar a deposição dos particulados, a correlação das outras variáveis com os valores de temperatura obtidos também pode fornecer informações preciosas nesse mesmo sentido.

4.2. MASSA

O teste de variância foi realizado para a variação de massa das amostras, pesando-as logo após o processo de jateamento. Nenhum fator foi significativo, como constatado pelas Tab. 4.2.1 e Tab. 4.2.2, embora a massa tenha aumentado em todos os ensaios, como mostrado na Tab. 4.2.3. Isso pode ser atribuído as diversas fontes de erro relacionadas a adesão do pó e

manuseio da amostra. Embora o incremento de massa indique a deposição de uma camada substancial de particulados, boa parte não está devidamente aderida ao polímero e se solta ao tirar a amostra do suporte. Além disso, mesmo após a verificação na balança, parte desses particulados ainda se perde nas operações seguintes de corte da amostra, por exemplo.

Tabela 4.2.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos fatores na massa.

ANOVA; Var.: Δ massa (g); R-sqr=.84559; Adj:0. (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=.0109446 DV: Δ massa (g)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,021359	1	0,021359	1,951556	0,395513
(2)Partic.	0,021823	1	0,021823	1,993959	0,392281
(3)Pressão	0,000103	1	0,000103	0,009451	0,938303
(4)Intermit	0,001068	1	0,001068	0,097581	0,807247
(5)Tempo	0,012717	1	0,012717	1,161985	0,476128
(6)Lixa	0,002867	1	0,002867	0,261911	0,698866
Error	0,010945	1	0,010945		
Total SS	0,070882	7			

Tabela 4.2.2 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância.

ANOVA; Var.: Δ massa (g); R-sqr=.30788; Adj:.19253 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=.0081765 DV: Δ massa (g)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(2)Partic.	0,021823	1	0,021823	2,669001	0,153439
Error	0,049059	6	0,008177		
Total SS	0,070882	7			

Tabela 4.2.1 – Variação de massa nas amostras jateadas.

Ensaio	Δ massa PC (g)				Δ massa PA (g)			
	1	2	3	4	5	6	7	8
	0.0846	0.1514	0.1310	0.2995	0.2982	0.3534	0.2836	0.1447

4.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES JATEADAS

A composição química da superfície foi mensurada através dos espectros dos mapas de EDS, a partir dos quais são calculados os percentuais mássicos de cada elemento pelo *software* Oxford INCA. A análise de variância dos dados obtidos para as amostras jateadas foi feita considerando como variável de saída a soma dos percentuais mássicos de Ca, P e Ti em cada

mapa, visto que foi utilizada uma mistura de particulados nos ensaios. A escolha desses átomos em específico se deve ao fato de que não estão presentes nos polímeros estudados, diferentemente do O por exemplo. Também é importante ressaltar que a precisão da sonda EDS é menor no reconhecimento de átomos pequenos como H, O, N e C, os mais comuns na estrutura química dos polímeros. Assim, embora os valores absolutos disponíveis nas Tab. 7.3.1 e Tab. 7.3.2 do Apêndice 7.3 forneçam uma ideia quantitativa da proporção de particulados aderidos, não se pode extrair conclusões mais aprofundadas quanto a espessura exata da camada de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ misturada com TiO_2 .

Para o par de peças retiradas de cada amostra e examinadas sem limpeza por ultrassom (EDS), o único fator significativo foi o Polímero, como evidenciado nas Tab. 4.3.1, Tab. 4.3.2 e Fig. 4.5.1. De fato, o maior coalescimento do PA graças à sua menor Tg torna o material mais dúctil, favorecendo o regime de adesão dos particulados durante o processo de jateamento, similar a explicação de Hutchings (2017) no caso do jateamento abrasivo mencionados no Capítulo 2.5. Como visto antes para TintMáx, TintMéd, TextMáx e TextMéd, Fatores como Tempo e Intermittência aumentam as temperaturas do substrato, o que favoreceria ainda mais esse coalescimento. No entanto, o maior calor desses fatores provoca apenas um pequeno aumento da temperatura da superfície, que embora seja significativo nas temperaturas médias e máximas, não melhora tanto a ductilidade do material. Isso está de acordo com os estudos de Ebeuwele (2000), que mostra que a variação das propriedades mecânicas ocorre de forma gradual e contínua entre a Tg e Tc do polímero.

Tabela 4.3.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em EDS.

ANOVA; Var.:EDS (% massa); R-sqr=.98327; Adj.88291 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=1.348903 DV: EDS (% massa)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	52,96778	1	52,96778	39,26730	0,100744
(2)Partic.	3,94103	1	3,94103	2,92165	0,336993
(3)Pressão	1,12125	1	1,12125	0,83123	0,529377
(4)Intermit	0,20003	1	0,20003	0,14829	0,765990
(5)Tempo	11,70070	1	11,70070	8,67424	0,208379
(6)Lixa	9,36363	1	9,36363	6,94166	0,230936
Error	1,34890	1	1,34890		
Total SS	80,64332	7			

Tabela 4.3.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para EDS.

ANOVA; Var.:EDS (% massa); R-sqr=.65682; Adj.:59962 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=4.612591 DV: EDS (% massa)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	52,96778	1	52,96778	11,48330	0,014699
Error	27,67554	6	4,61259		
Total SS	80,64332	7			

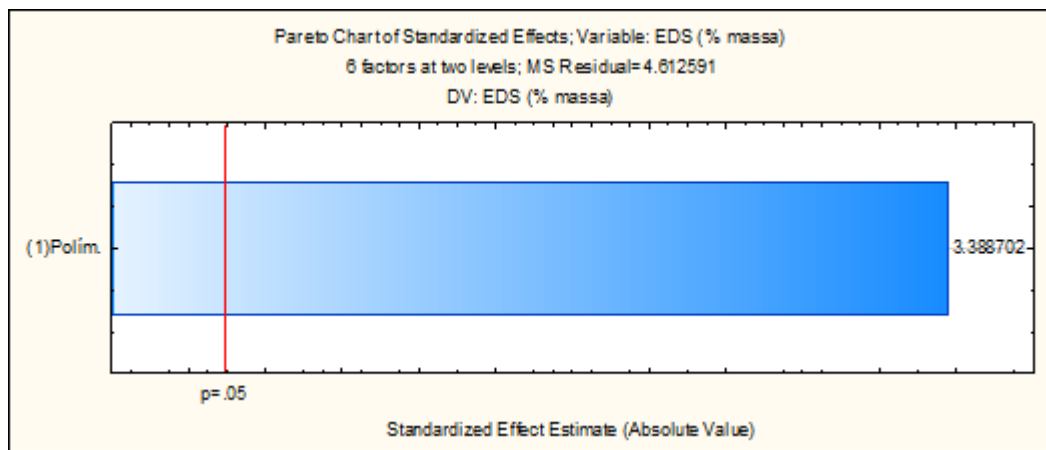


Figura 4.3.2 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para EDS.

Já para as duas peças de cada amostra que foram limpas em banho ultrassônico (EDS-US) de 50 W por 1 min em água destilada, os fatores Particulado e Pressão também são significativos, como indicado nas Tab. 4.3.3, Tab. 4.3.4 e Fig. 4.3.2. Esse comportamento pode estar relacionado ao maior efeito desses fatores na adesão dos particulados, fenômeno essencial para sua manutenção no substrato após a limpeza por ultrassom. No caso do Particulado, os maiores percentuais mássicos observados nos jateamentos com dióxido de titânio se devem principalmente ao menor tamanho médio dos aglomerados comparados ao fosfato de cálcio, que aumentam seu poder de adesão graças a maior energia de superfície. Embora sua alta adesão seja problemática por entupir as mangueiras do equipamento, sua fixação nas amostras é favorecida. Já para a Pressão, o valor de 5 bar piorou a adesão comparado ao de 3 bar, contra intuitivamente. Uma possível explicação seria o efeito abrasivo das partículas jateadas no fim dos ensaios após o resfriamento dos materiais, que ocorre com o desligamento do soprador térmico e a continuação dos jatos intermitentes de ar comprimido misturado aos particulados, como pode ser visto pelos dados de controle do processo no Apêndice 7.1. Isso pode ocorrer tanto pela menor ductilidade do material ao ser resfriado, quanto pela fragilidade da camada cerâmica previamente depositada.

Tabela 4.3.3 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em EDS-US.

ANOVA; Var.:EDS-US (% massa); R-sqr=.98313; Adj.:.8819 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=1.445 DV: EDS-US (% massa)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	45,50580	1	45,50580	31,49190	0,112265
(2)Partic.	20,83351	1	20,83351	14,41766	0,163939
(3)Pressão	15,84845	1	15,84845	10,96779	0,186688
(4)Intermit	0,34861	1	0,34861	0,24125	0,709342
(5)Tempo	1,52251	1	1,52251	1,05364	0,491685
(6)Lixa	0,14580	1	0,14580	0,10090	0,804197
Error	1,44500	1	1,44500		
Total SS	85,64969	7			

Tabela 4.3.4 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para EDS-US.

ANOVA; Var.:EDS-US (% massa); R-sqr=.95958; Adj.:.92927 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=.8654812 DV: EDS-US (% massa)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	45,50580	1	45,50580	52,57861	0,001920
(2)Partic.	20,83351	1	20,83351	24,07159	0,008008
(3)Pressão	15,84845	1	15,84845	18,31172	0,012856
Error	3,46192	4	0,86548		
Total SS	85,64969	7			

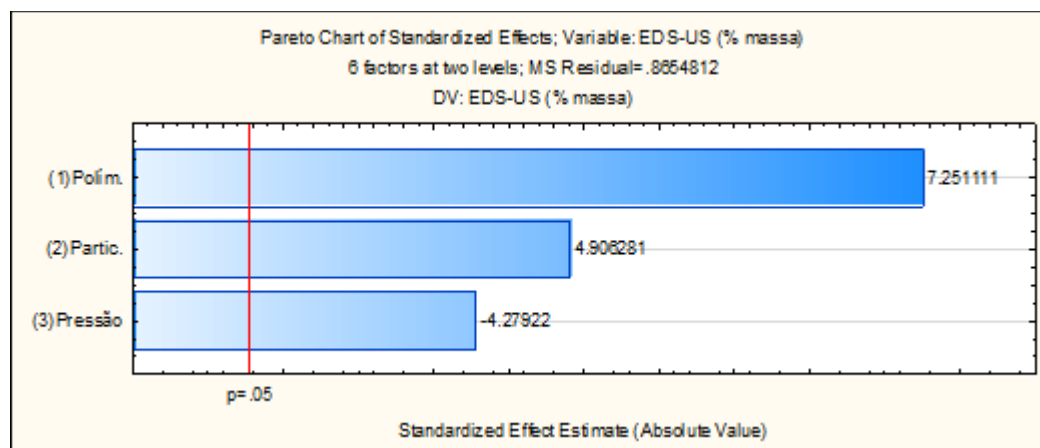


Figura 4.3.2 – Gráfico de Pareto dos fatores significativos para EDS-US.

Ainda assim, apesar das variações de percentual mássico indicarem alterações na quantidade de particulados depositados, a distribuição das partículas pode ser melhor verificada pelos mapas de EDS apresentados nas Fig. 7.3.1 a Fig. 7.3.16 do Apêndice 7.3. Observa-se a presença do Ca, P e O em todas as amostras, já que a hidroxiapatita foi o principal particulado dos ensaios. O Ti esteve presente de forma significativa apenas nos testes 1, 2, 7 e 8, sendo que as pequenas indicações nos testes do 3 ao 6, nos quais se usou apenas HA, são provavelmente

decorrentes de quantidades residuais de TiO_2 aderidas nas tubulações. Uma observação importante pode ser feita quanto a distribuição do C dos substratos poliméricos. Os raios X medidos pela sonda EDS são emitidos por um volume de material de aproximadamente $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ em torno do ponto de incidência do feixe de elétrons do MEV, tal como exemplificado na Fig. 4.3.3. Assim, a distribuição do C vista nos mapas indica a presença do substrato polimérico logo abaixo dos particulados. Dessa forma, de maneira, geral, pode-se considerar que a formação da camada cerâmica bioativa ocorre apenas nos primeiros micrometros da peça. Embora a profundidade obtida seja baixa comparado com outros processos de deposição em polímeros, como o CGS, ainda é comparável com o obtido por métodos de spray a plasma e sol-gel (Zhang, 2013). Em todos os casos, já foi demonstrado que as propriedades bioativas do revestimento são dependentes da composição e topografia da interface, com menor efeito do substrato (Goharian, 2019; Wypych et al., 2018; Han et al., 2019; Xu et al., 2015).

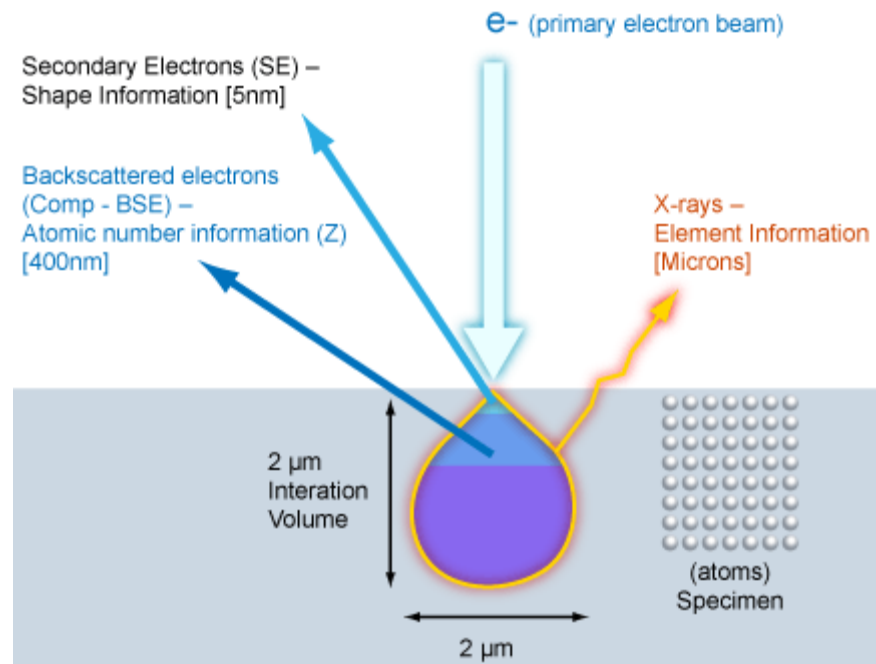


Figura 4.3.3 – Geração de elétrons secundários, retroespalhados e raios X no microscópio eletrônico de varredura (myscope, 2014).

4.4. TOPOGRAFIA

O aspecto superficial das amostras foi observado à vista desarmada e no MEV, antes e depois do jateamento, com amostras metalizadas em ouro. Antes do jateamento, a superfície apresenta aspecto altamente deformado, como pode ser visto nas Fig. 4.4.1 até Fig. 4.4.4 em decorrência dos mecanismos de microsulcamento e microcorte (Zum Gahr, 1987) predominantes no lixamento com cinta de Al_2O_3 . As partículas abrasivas desse material têm forma altamente irregular e pontiaguda, provocando os profundos vales para as amostras produzidas na lixa #80. Embora a lixa #320 produza um acabamento mais suave, pode-se perceber também a formação de vales riscados pelo abrasivo. Do ponto de vista da osseointegração de implantes, essas estruturas são os primeiros sítios de adesão das células ósseas e auxiliam no intertravamento mecânico das duas fases descontínuas. No entanto, não necessariamente essa topografia é conservada após o processo de jateamento. A temperatura externa do ar chega facilmente a 300 °C, valores maiores que a Tc do PA e PC, sendo, portanto, suficiente para provocar a coalescimento localizado da superfície, especialmente nos picos gerados pelo lixamento, onde o calor acumulado tem maior dificuldade em difundir para o substrato.

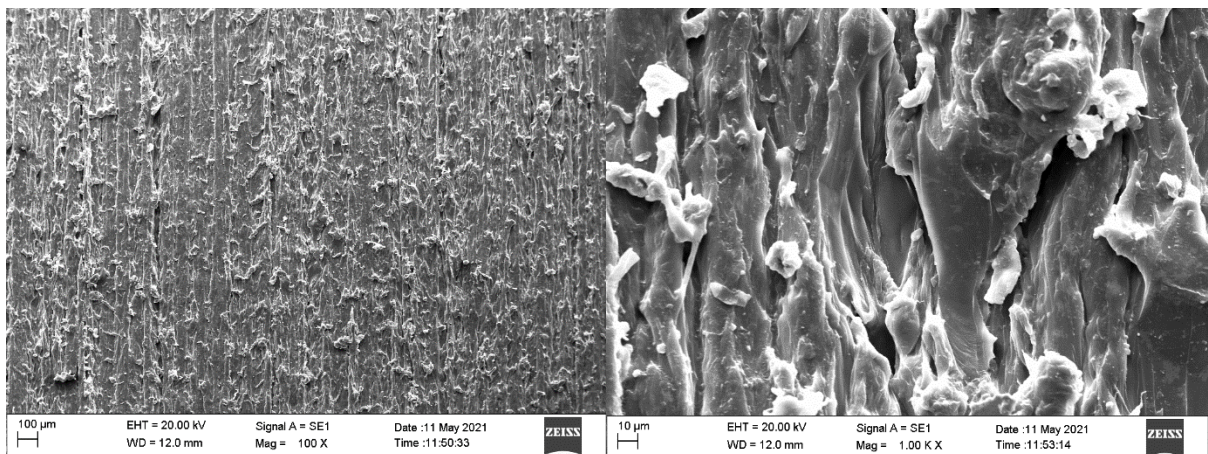


Figura 4.4.1 – Superfície do PA lixada com lixa #80.

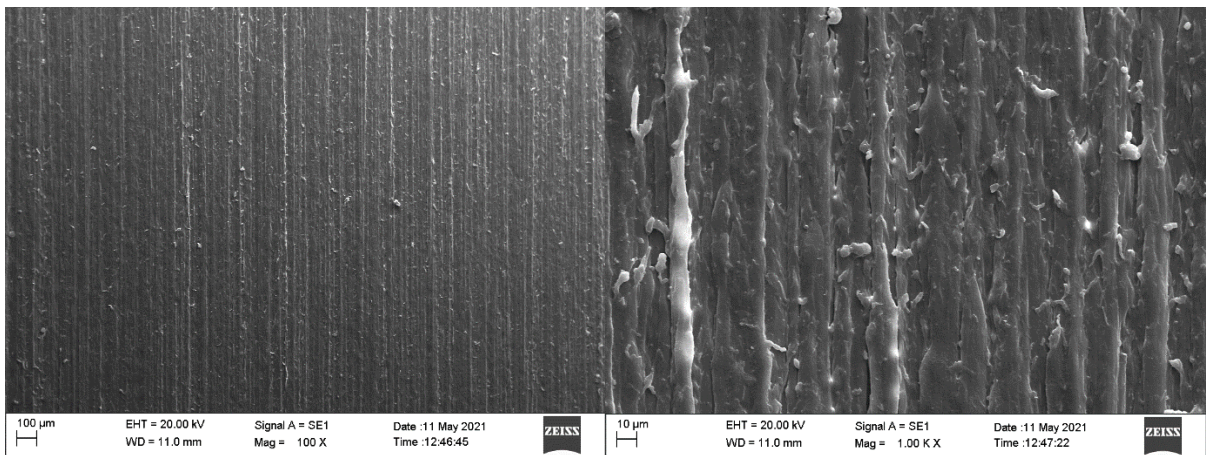


Figura 4.4.2 – Superfície do PA lixada com lixa #320.

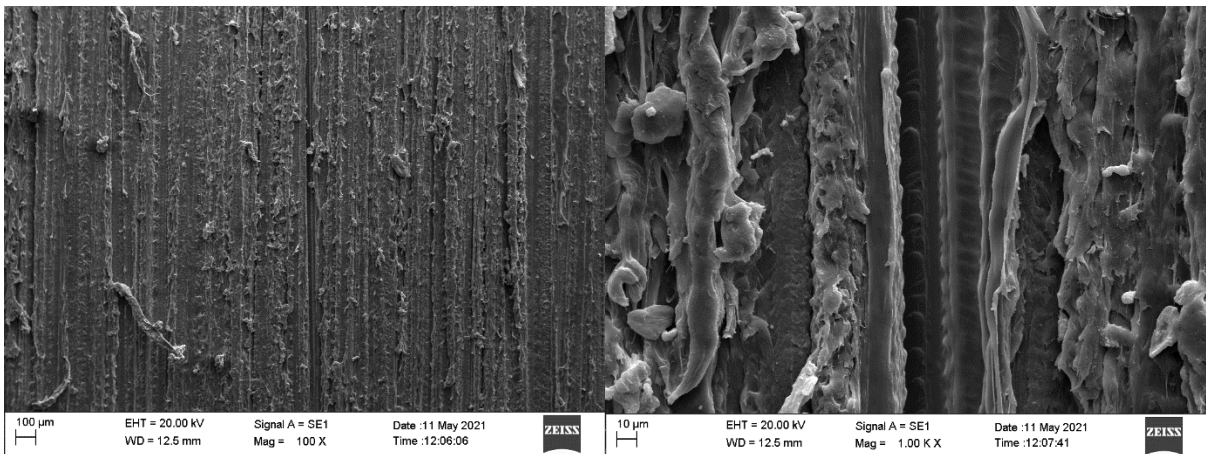


Figura 4.4.3 – Superfície do PC lixada com lixa #80.

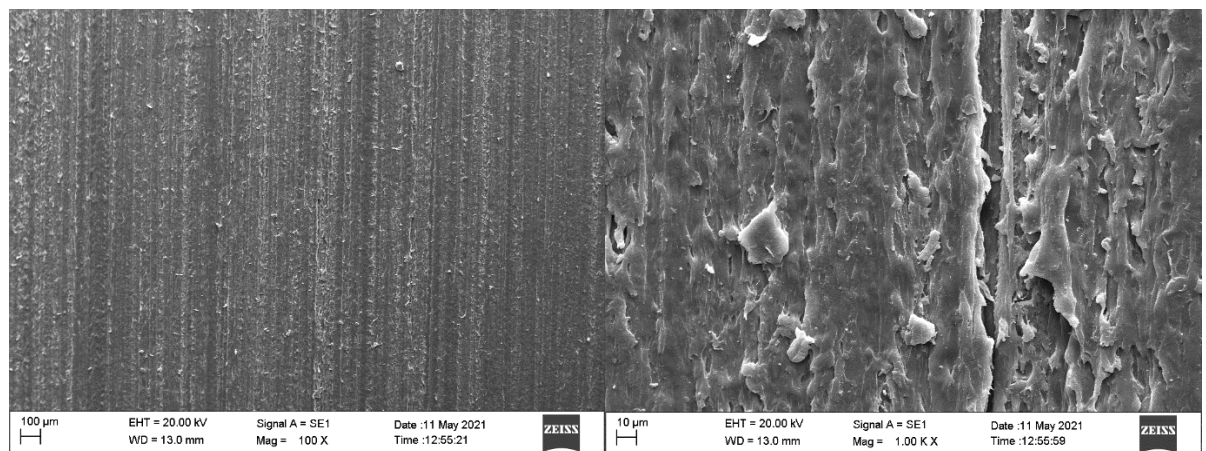


Figura 4.4.4 – Superfície do PC lixada com lixa #320.

Em relação às amostras jateadas, primeiramente pode-se constatar uma grande variação na superfície observada a olho nu, como nos exemplos das Fig. 4.4.5 até Fig. 4.4.8, obtidas para os Ensaios 1 até 8. Fica evidente a formação de bolhas na amostra 2, de PC jateado com HA+TiO₂, a 3 bar, e intermitência de 1/5 s durante 6 ciclos, condições que resultaram nos maiores valores de temperatura interna dentre todos os ensaios: 172,08 e 140,18 °C para TintMáx e TintMéd, respectivamente. Nas outras amostras de PC os valores para essas duas variáveis ficaram entre 144 a 147 °C e 114 a 116 °C, respectivamente, para os quais os danos térmicos foram consideravelmente menores. Este resultado está em linha com os coeficientes de correlação dos fatores significativos para as temperaturas internas, dados pelos gráficos de Pareto do Capítulo 4.1.

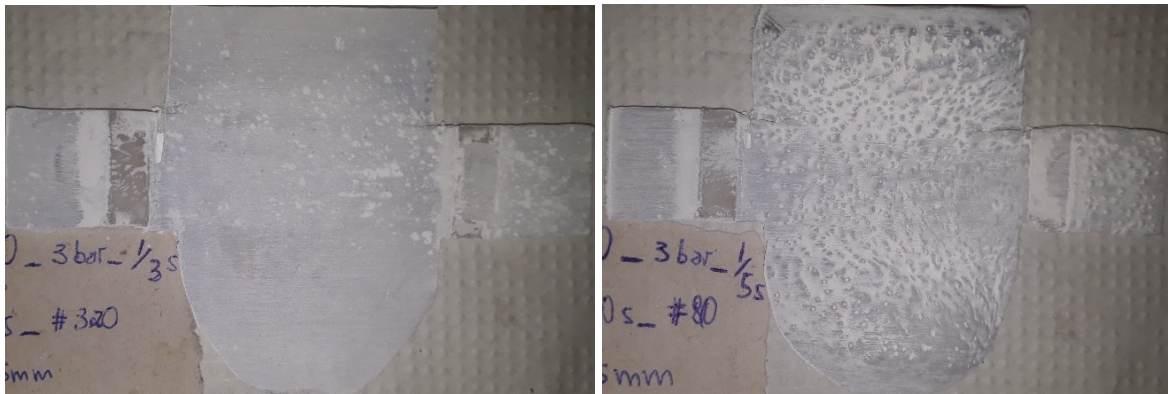


Figura 4.4.5 – Amostras jateadas nos Ensaios 1 (à esquerda) e 2 (à direita).



Figura 4.4.6 – Amostras jateadas nos Ensaios 3 (à esquerda) e 4 (à direita).

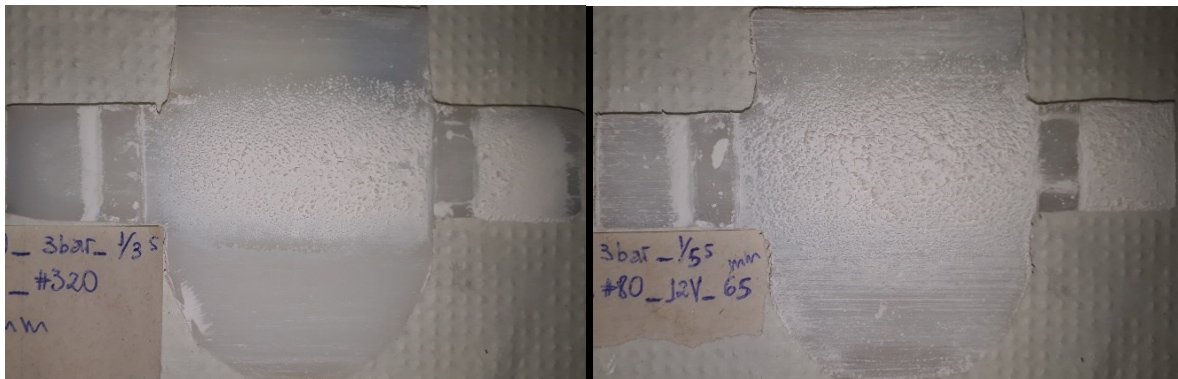


Figura 4.4.7 – Amostras jateadas nos Ensaio 5 (à esquerda) e 6 (à direita).

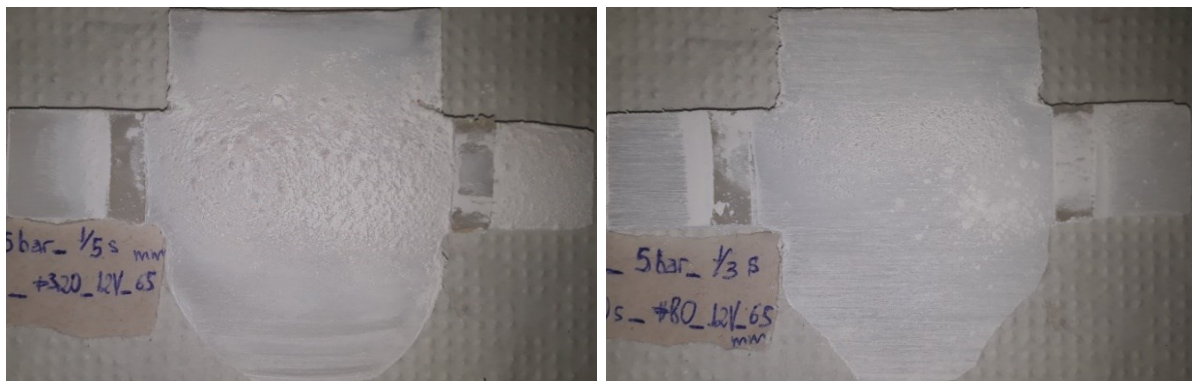


Figura 4.4.8 – Amostras jateadas nos Ensaio 7 (à esquerda) e 8 (à direita).

Também, nas amostras de PA, pode-se observar uma formação porosa indicando a ocorrência de bolhas, à exceção da amostra 8, porém mais intensas na 6 e 7. Novamente, as maiores temperaturas internas nesses testes são a provável explicação. Enquanto a maior uniformidade das superfícies em 5 e 8 foram obtidas para $T_{intM\acute{a}x}$ de 152 e 144 °C, o aspecto mais rugoso aparece nos Ensaio 6 e 7, cujas condições de jateamento resultaram em $T_{intM\acute{a}x}$ de 154 e 164 °C, respectivamente. É válido notar que nestes dois últimos casos a intermitência foi de 1/5 s, justamente o fator mais significativo para $T_{intM\acute{a}x}$ verificado nos gráficos de Pareto do Capítulo 4.3. Dessa forma, embora nas imagens não seja possível quantificar a regularidade da superfície quanto às bolhas e outros defeitos, fica evidente a correlação da melhor uniformidade da amostra com as menores temperaturas experimentadas durante o jateamento.

Uma observação pode ser feita ao lado esquerdo das amostras, cujo recobrimento aparece geralmente pior que no lado direito e centro. Foi constatado nos ensaios um pequeno

erro de posicionamento do sistema de movimentação, tal que os fluxos de ar e partículas não abrangiam tão bem esse lado da peça quando ela atingia o fim de curso esquerdo.

A análise das imagens ampliadas no MEV permitiu melhor entendimento do mecanismo de adesão dos particulados na superfície dos polímeros. As Fig. 4.4.9 e Fig. 4.4.10, por exemplo, ressaltam a diferença do aspecto das partículas aderidas no PC, antes e após a limpeza em banho ultrassônico. Enquanto no primeiro percebem-se vários grandes aglomerados juntos à superfície, no segundo momento esses amontoados de partículas não aparecem, indicando a importância da alta razão superfície/volume para uma boa adesão na peça.

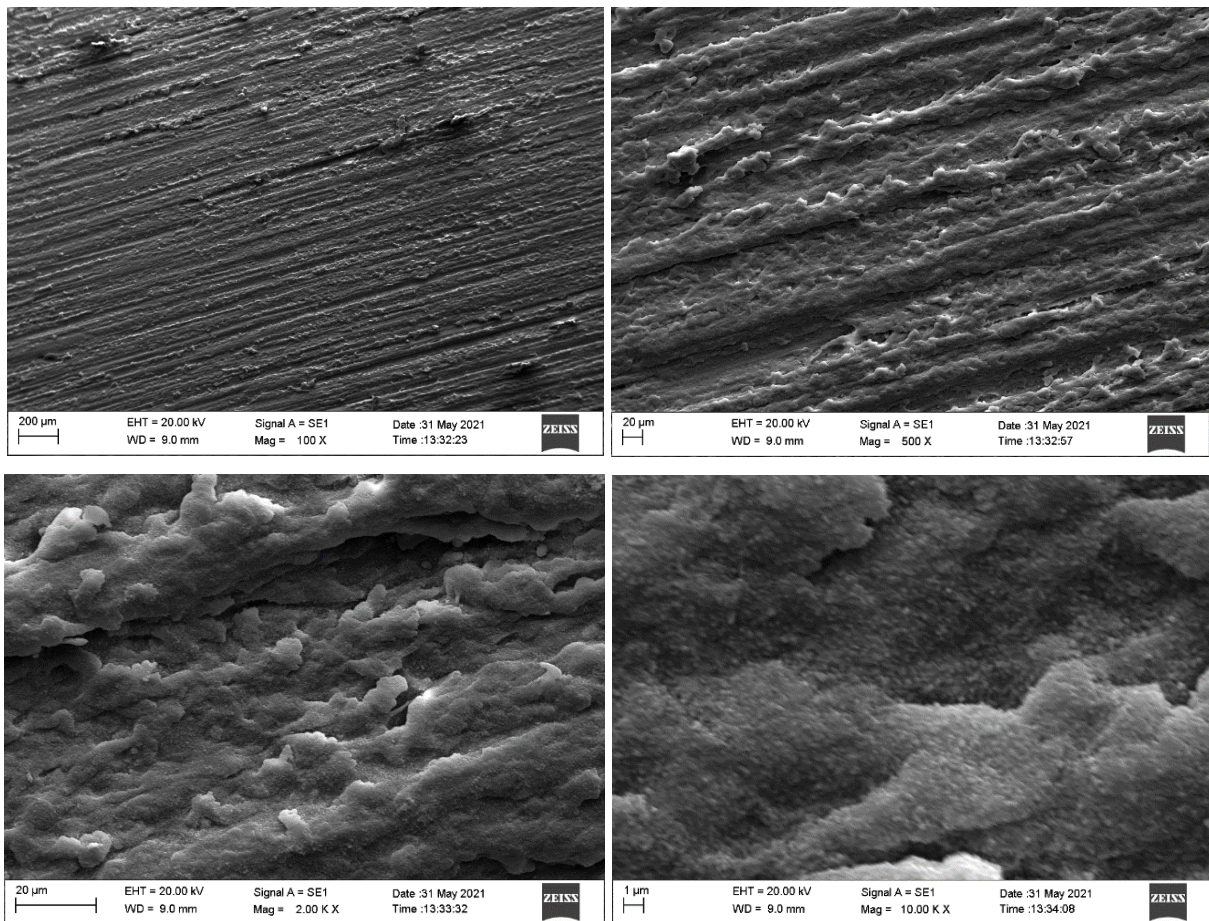


Figura 4.4.9 – Topografia da superfície do PC obtido no Ensaio 1, para a amostra limpa por US, em diferentes ampliações.

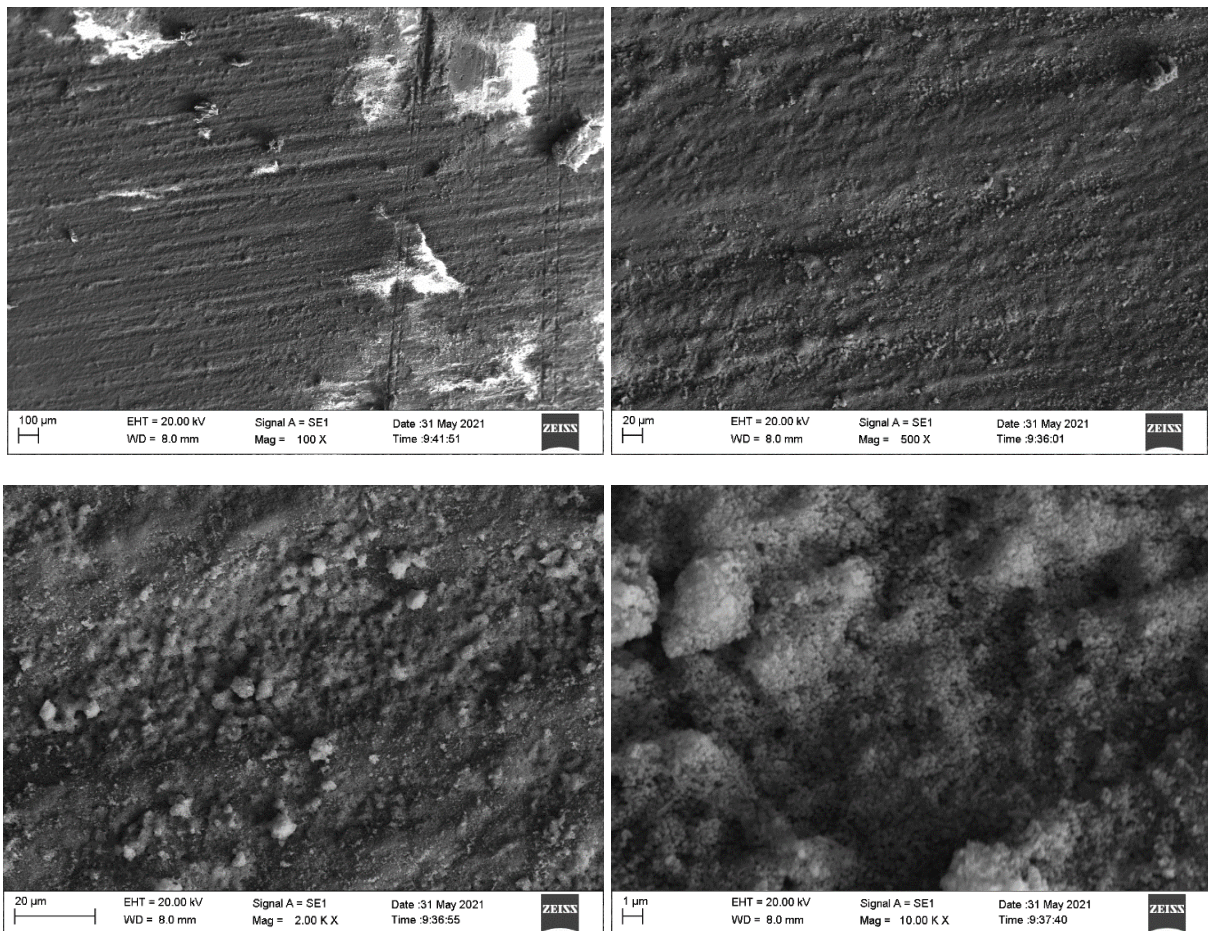


Figura 4.4.10 – Topografia da superfície do PC obtido no Ensaio 1, para a amostra metalizada sem limpeza por US, em diferentes ampliações.

Outro detalhe é que após a limpeza pode-se ver a topografia semelhante à do PC lixado com cinta #320, indicando que nessa região a temperatura não foi suficiente para fundir, modificar ou danificar severamente o substrato. Interessantemente, na imagem mais ampliada fica evidente o aparecimento uniforme de pequenos particulados esféricos, com dimensões da ordem de 400 nm, em toda superfície. Os percentuais mássicos de 15,55; 4,6; e 1,89 para Ti, Ca e P, respectivamente, mostrados na Tab. 7.3.1 do Apêndice 7.3 para a amostra A do Ensaio 1, confirmam que esses particulados são exatamente o dióxido de titânio e hidroxiapatita utilizados no jateamento.

Ainda, embora as ampliações de apenas 1000x das amostras lixadas e não jateadas da Fig. 4.4.4 não permitam uma comparação exata com a amplificação de 10.000x das Fig. 4.4.9 e Fig. 4.4.10, pode-se ver que antes do jateamento os picos, protuberâncias e rebarbas tem aspecto mais liso, sem aparentar esses pequenos particulados esféricos. A alta ampliação das imagens das Fig. 4.4.11 e Fig. 4.4.12, obtidas em alguns pré-testes de jateamento com TiO₂

puro (cujas amostras não foram lixadas) permitem melhor comparação, confirmando a impregnação das partículas no substrato através dos dados de EDS.

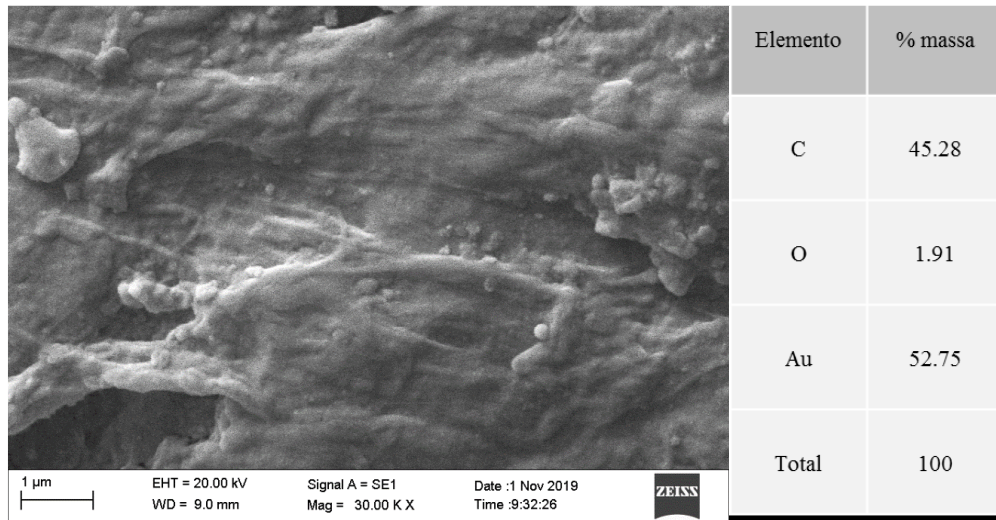


Figura 4.4.11 – Topografia e composição química de região do PA não jateado e não lixado, na amplificação de 30.000x.

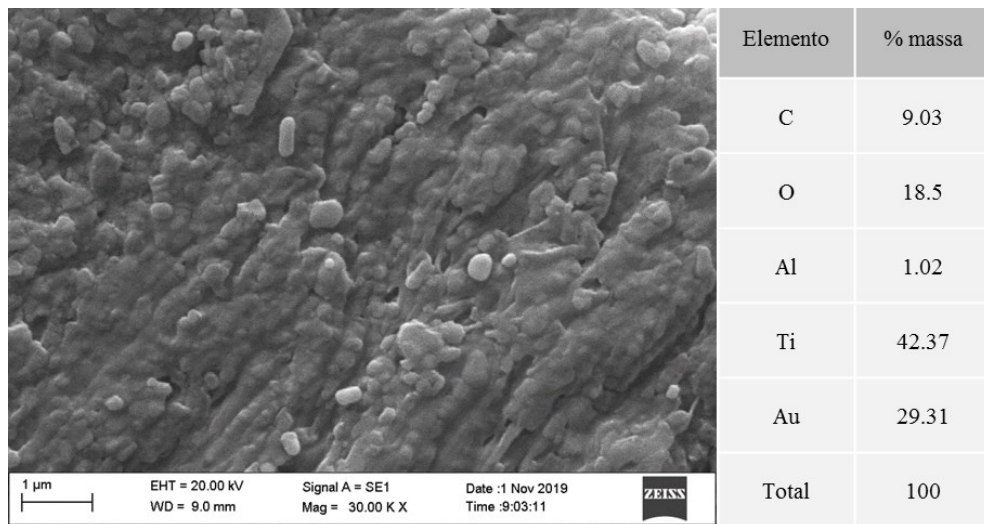


Figura 4.4.12 – Topografia e composição química de região do PA obtida em pré-testes com TiO₂ puro, sem limpeza por ultrassom, na amplificação de 30.000x.

No caso do PA, também se observa a diferença nítida no aspecto da superfície ao comparar as amostras limpas no ultrassom com as diretamente metalizadas. Como visto nas Fig. 4.4.13 e Fig. 4.4.14, para os Ensaios 8 e 5, respectivamente, tanto o aspecto macroscópico (amplificação de 50x no primeiro caso) quanto o microscópico (10.000x no segundo caso)

indicam a soltura de uma boa quantidade de particulados da superfície após esse método de limpeza. Deve-se considerar, no entanto, que este método é relativamente agressivo até mesmo para muitos materiais usados em implantes. O mecanismo de cavitação provocado pelas micro-implosões das bolhas é suficiente não só para limpar vários tipos de borras em peças mecânicas como para erodir metais e revestimentos especiais em bombas e tubulações sujeitas a esse fenômeno. Logo, embora boa parte do material mantenha-se aderido, como indicado pelos percentuais mássicos da Tab. 7.3.1 no Apêndice 7.3, espera-se que em produtos biomédicos produzidos por esta técnica possa-se manter um revestimento mais espesso ao utilizar técnicas de limpeza e esterilização menos agressivas, como o tratamento por óxido de etileno, ozônio ou radiação (Omnexus, 2021). No entanto, a adesão e coesão do revestimento ainda precisam ser melhor avaliadas por outros meios, tais como testes tribológicos, considerando a carga e dinâmica da superfície do implante no organismo. As regiões funcionalizadas dos implantes ortopédicos são apenas aquelas que formarão a interface com as células ósseas, onde a tensão é quase exclusivamente compressiva e para a qual não deve haver nenhum movimento relativo.

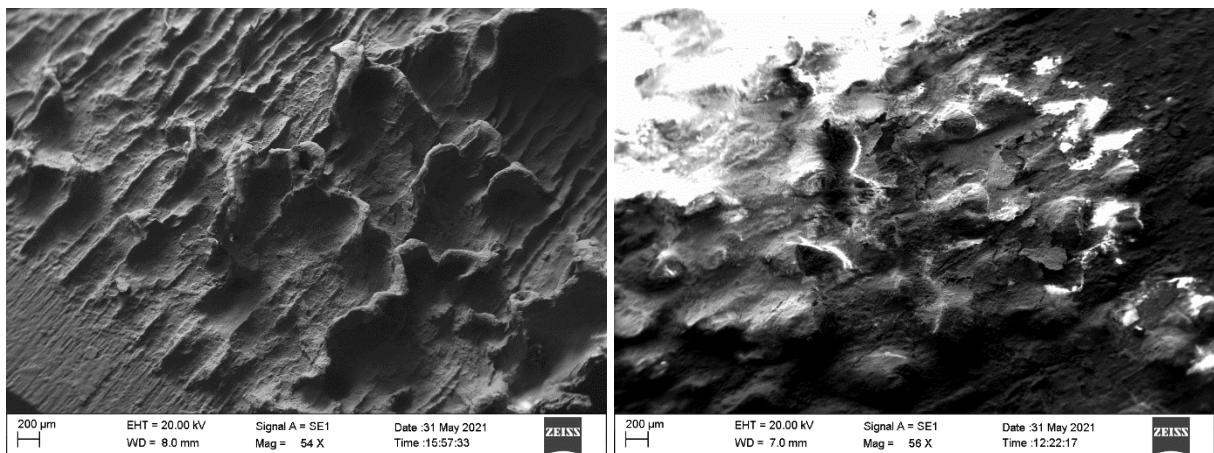


Figura 4.4.13 - Topografia das superfícies do PA obtidas no Ensaio 8, para as amostras com (à esquerda) e sem (à direita) limpeza por ultrassom, na amplificação de 50x.

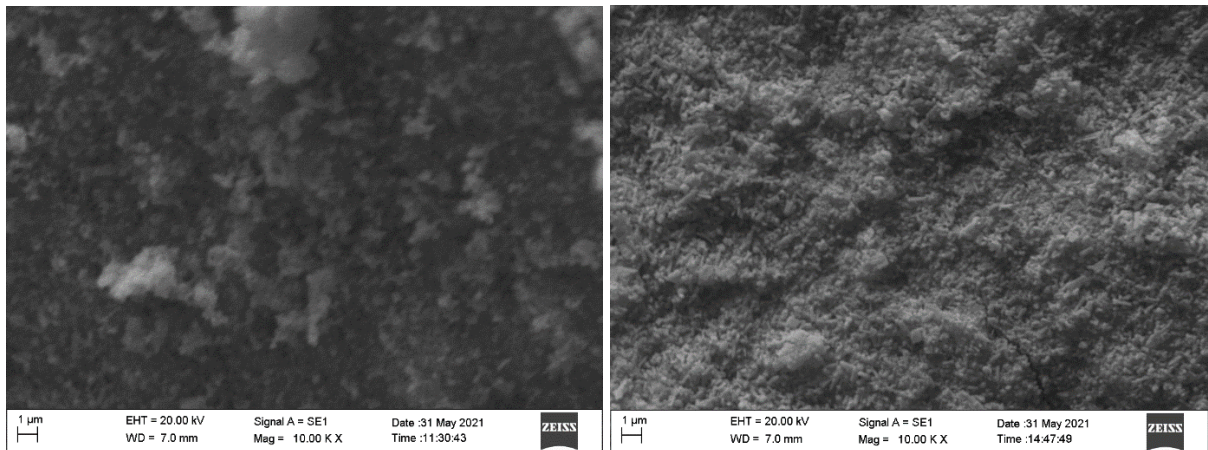


Figura 4.4.14 - Topografia das superfícies do PA obtidas no Ensaio 5, para as amostras com (à esquerda) e sem (à direita) limpeza por ultrassom, na amplificação de 10.000x.

Outro ponto relevante ao considerar o desprendimento e/ou adesão das partículas é a similaridade de composição química entre as regiões dos aglomerados com a da superfície, ambas mostrando teor considerável de C proveniente do substrato, como pode ser visto pelas Fig. 4.4.12 e Fig. 4.4.15. Embora isso possa se relacionar a erros de medição da sonda e tratamento de dados de EDS, também pode indicar a presença de material do substrato fundido junto aos particulados cerâmicos. Considerando a superfície obtida na Fig. 4.4.12, onde o teor de C aparece junto à grandes quantidades de Ti, este mecanismo de coalescimento localizada parece ser a justificativa mais provável, comprovando a hipótese de adesão dos particulados finos por colisão no substrato altamente viscoso e/ou com superfície possivelmente fundida.

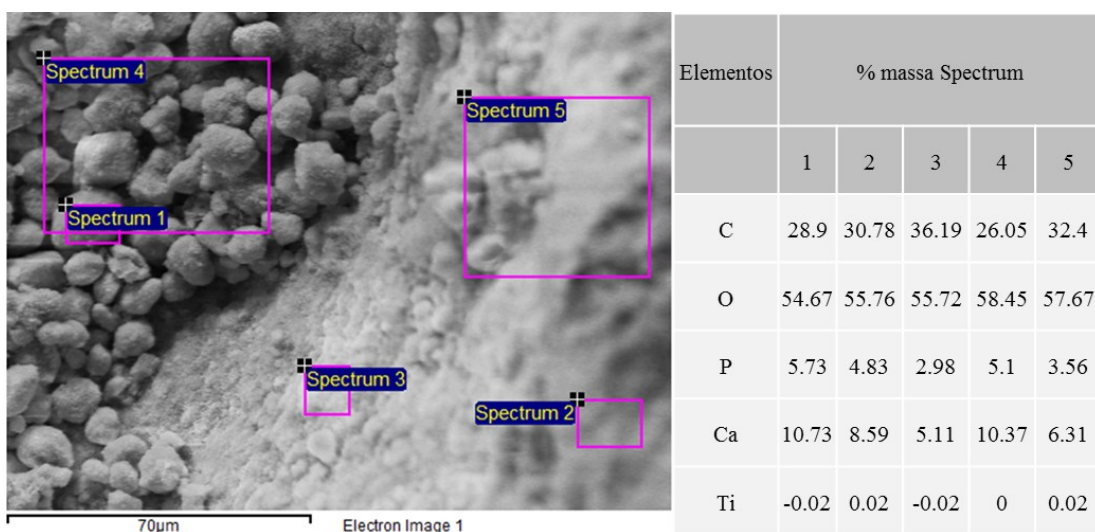


Figura 4.4.15 – Topografia e composição química de região do PA obtida no Ensaio 7, sem limpeza por ultrassom, na amplificação de 2.000x.

A fim de registrar a grande heterogeneidade das superfícies das amostras, foram incluídas no Apêndice 7.4 as Fig. 7.4.1 até Fig. 7.4.8, nas quais se destaca a grande variação da superfície dentro da mesma peça (Ensaio 4) e entre peças distintas (Ensaio 3 e 4). Enquanto em alguns casos a superfície lixada parece ser suavizada (Ensaio 5), em outros as protuberâncias do lixamento se tornam ainda mais acentuadas (Ensaio 7). No caso do PA, observa-se ainda a presença de grandes poros no Ensaio 6, difíceis de se explicar. Uma possibilidade seria a formação de grandes aglomerados na tubulação devido ao contato com a umidade do ar entre um teste e outro. De fato, o teste 6 foi um dos últimos a serem feitos, com alta umidade do ar no momento do ensaio.

É provável que os diferentes fatores pudessem ter influência significativa na uniformidade e defeitos verificados nessas superfícies. Porém, como já comentado anteriormente, a falta de métodos quantitativos mais adequados para avaliar a superfície 3D através das imagens e a alta heterogeneidade das amostras dificulta a aplicação dos testes de variância. As variáveis relacionadas à rugosidade podem relevar informações importantes nesse sentido. Porém, a superfície irregular já é um indício da baixa aplicabilidade desse método, cujos resultados serão discutidos a seguir.

4.5. RUGOSIDADE

As análises de variância para Ra, Rq, Rku, Rp e Rv indicaram que nenhum desses fatores teve efeito significativo para a rugosidade obtida após o jateamento, como demonstrado nas Tab 7.5.1 até Tab. 7.5.10 do Apêndice 7.5. Isso pode ser atribuído a alta irregularidade das superfícies jateadas e alta heterogeneidade dentro de cada amostra. Por conta dessa condição, muitos dos sinais de rugosidade adquiridos apresentavam grandes vales e picos que distorcem os parâmetros de rugosidade, à exemplo dos sinais das Fig. 4.5.1 e Fig. 4.5.2. Adicionalmente, embora os valores de Ra e Rq verificados requisitassem o uso de *cut-off* maior que 2,5 mm, outros valores não puderam ser utilizados, pois dificilmente a ponta do apalpador do rugosímetro se mantinha dentro do campo de medição para comprimentos de avaliação maiores que 12,5 mm. Assim, embora este tradicional método de avaliação de topografia seja capaz de diferenciar as superfícies produzidas nas diversas técnicas de fabricação segundo os fatores

mais importantes de cada processo, sua aplicação se torna inadequada para as amostras em questão.

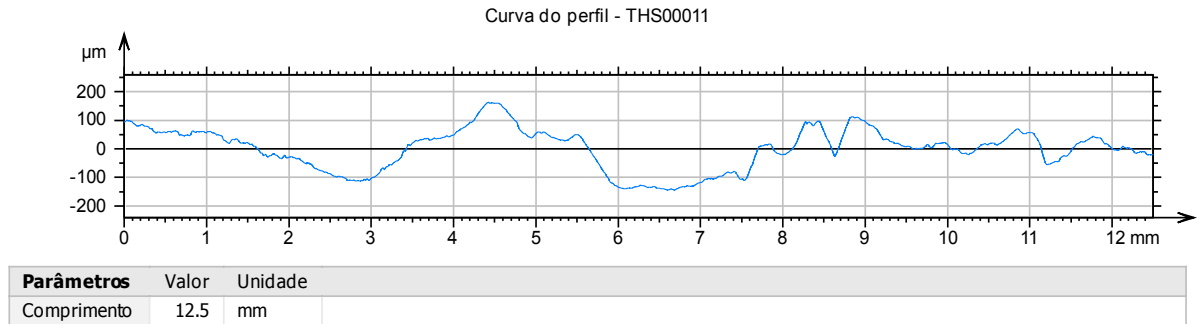


Figura 4.5.1 – Exemplo de perfil de ondulação adquirido pelo rugosímetro, cujas severas irregularidades distorcem os parâmetros de rugosidade.

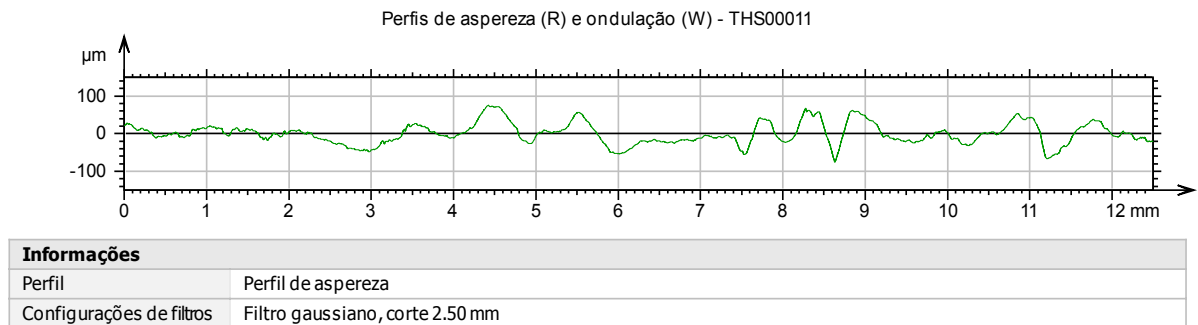


Figura 4.5.2 – Exemplo de perfil de aspereza adquirido pelo rugosímetro, cujas severas irregularidades distorcem os parâmetros de rugosidade.

A única variável de saída relativa à rugosidade com influência significativa dos parâmetros de processo foi R_{sk} , através do fator Polímero, conforme visto nas Tab. 4.5.1, Tab 4.5.2 e Fig. 4.5.3. De fato, a análise do espaço morfológico pela Fig. 4.5.4 evidencia que este resultado provavelmente apareceu apenas por conta dos pontos azuis discrepantes obtidos para o PA, que elevam a média de R_{ku} desse material. Esses valores destoantes podem estar relacionados as inconsistências dos perfis, em casos semelhantes aos apresentados nas Fig. 4.5.1 e Fig. 4.5.2, nos quais os grandes picos e vales não são corretamente removidos pelo filtro gaussiano e acabam compondo o sinal de aspereza. De maneira geral, à exceção dos pontos divergentes de algumas medições no PA, as amostras apresentam R_{ku} de 2 a 4 e R_{sk} de -0,5 a 0,8 (predominantemente positivos), indicando a obtenção de superfícies variadas na predominância de picos ou vales e no espaçamento entre os mesmos. É possível que técnicas

de interferometria, capazes de avaliar a rugosidade pelo perfil 3D da amostra, possam indicar as possíveis influências dos fatores na topografia produzida pela técnica de jateamento proposta.

Tabela 4.5.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em Rsk.

ANOVA; Var.:Rsk; R-sqr=.9414; Adj:.58979 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=.0125998 DV: Rsk					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,139640	1	0,139640	11,08269	0,185772
(2)Partic.	0,013265	1	0,013265	1,05281	0,491811
(3)Pressão	0,008308	1	0,008308	0,65941	0,565800
(4)Intermit	0,015318	1	0,015318	1,21573	0,468959
(5)Tempo	0,014862	1	0,014862	1,17954	0,473749
(6)Lixa	0,011014	1	0,011014	0,87415	0,521391
Error	0,012600	1	0,012600		
Total SS	0,215007	7			

Tabela 4.5.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para Rsk.

ANOVA; Var.:Rsk; R-sqr=.64947; Adj:.59104 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=.0125612 DV: Rsk					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,139640	1	0,139640	11,11672	0,015725
Error	0,075367	6	0,012561		
Total SS	0,215007	7			

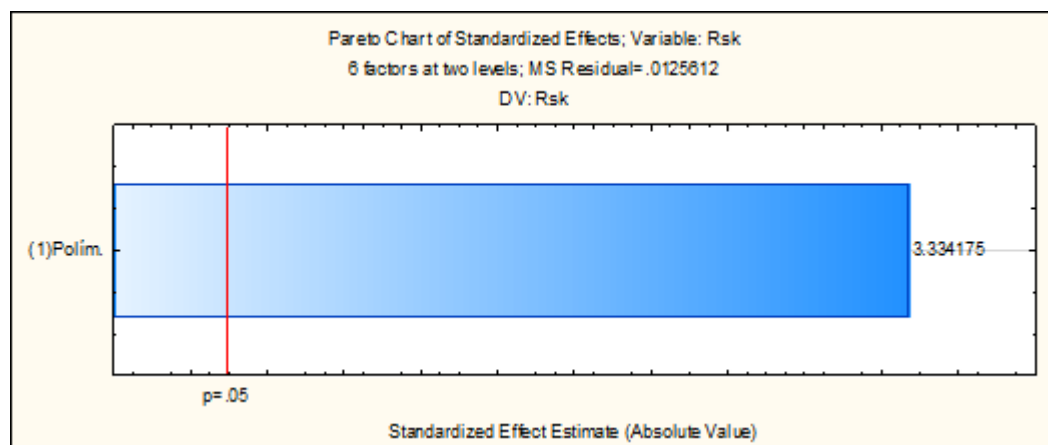


Figura 4.5.3 – Gráfico de Pareto para o único fator com efeito significativo em Rsk.

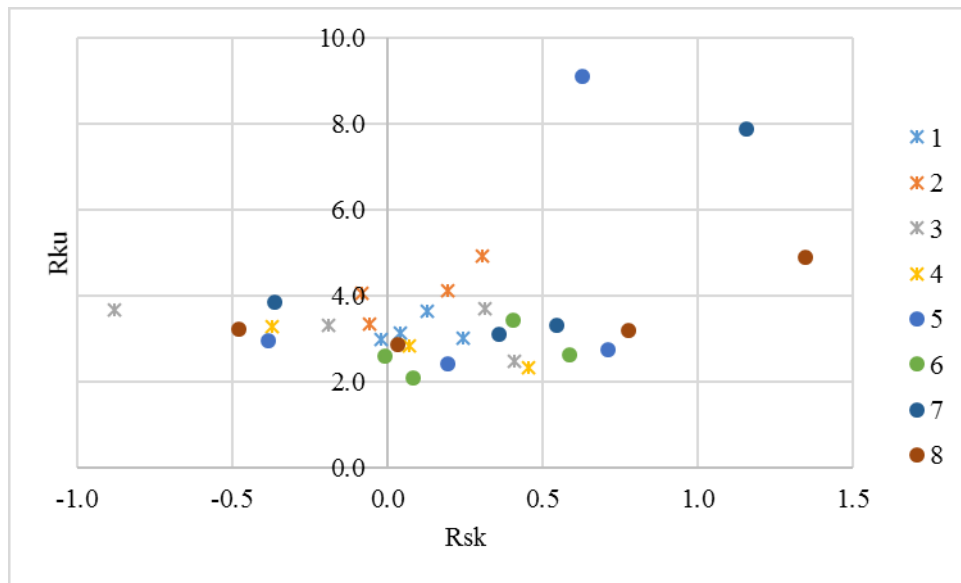


Figura 4.5.4 – Espaço morfológico das peças jateadas nos Ensaios de 1 a 8 (cruzes para PC e pontos para PA).

4.6. DUREZA

As medições de dureza foram realizadas na região central da amostra, onde se observou a maior irregularidade em questão de bolhas, protuberâncias e porosidades. Obviamente, esses fatores contribuíram para uma grande variabilidade nos resultados, como indicado na Fig. 4.6.1, especialmente para o PA, cuja dureza das amostras jateadas foi em média menor do que os valores das amostras lixadas. Embora essa variação possa ser indicativa de mudanças nas propriedades mecânicas do substrato, decorrentes ou não da mudança de cristalinidade com os ciclos de temperatura, nenhuma conclusão pode ser feita pois o efeito dos defeitos da superfície é bem mais significativo neste tipo de ensaio. Isso fica evidente no caso do PC, para o qual a dureza foi mantida em níveis similares aos obtidos para as amostras lixadas, com exceção do Ensaio 2. Neste teste foram obtidos os maiores valores de $TintMáx$ e $TintMéd$, que determinaram a superfície mais danificada entre todas as amostras, conforme Fig. 4.4.5 do Capítulo 4.4.

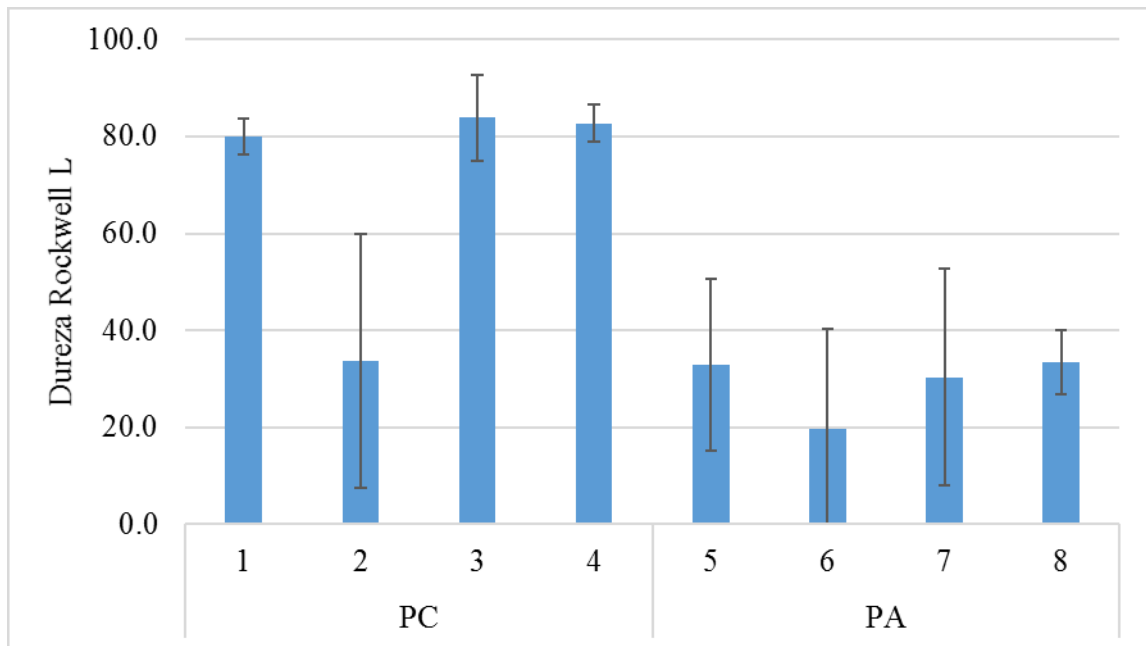


Figura 4.6.1 – Média e desvio ($\pm \sigma$) dos valores de dureza nas amostras jateadas nos Ensaios de 1 a 8.

Seguindo a tendência vista nas amostras lixadas antes do jateamento, o fator Polímero foi significativo para a dureza média de cada ensaio (HRL Méd), como indicado pelas Tab. 4.6.1, Tab. 4.6.2 e Fig. 4.6.2. A fim de aprofundar a análise, a variância da dureza (HRL DesvPad) também foi verificada, porém, não teve influência significativa dos fatores como mostram as Tab. 4.6.3 e Tab. 4.6.4. Ainda assim, interessante, a correlação entre HRL DesvPad e TintMáx foi de 0,898, indicando um efeito da temperatura na oscilação da dureza nas amostras. Como mostrado no Capítulo 4.4, as superfícies mais irregulares macroscopicamente foram obtidas nos ensaios com temperaturas internas mais altas. Também foi observado durante os testes que as medições de dureza mais próximas à faixa central (principal região jateada) apresentavam mais material aderido, mais protuberâncias e menores durezas. Isso explica a alta correlação encontrada, e indica a necessidade de uma solução de compromisso ao se tentar otimizar o processo: embora as temperaturas mais altas propiciem maior adesão das cerâmicas bioativas, pioram severamente as propriedades mecânicas da peça.

Tabela 4.6.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em HRL Méd.

ANOVA; Var.:HRL Méd; R-sqr=,98191; Adj:,87339 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=93,2371 DV: HRL Méd					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	3293,112	1	3293,112	35,31976	0,106126
(2)Partic.	200,056	1	200,056	2,14566	0,381341
(3)Pressão	491,847	1	491,847	5,27523	0,261421
(4)Intermit	451,334	1	451,334	4,84072	0,271582
(5)Tempo	188,450	1	188,450	2,02119	0,390247
(6)Lixa	436,683	1	436,683	4,68358	0,275560
Error	93,237	1	93,237		
Total SS	5154,719	7			

Tabela 4.6.2 – Análise de variância considerando apenas fatores significativos para HRL Méd.

ANOVA; Var.:HRL Méd; R-sqr=,63885; Adj:,57866 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=310,2678 DV: HRL Méd					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	3293,112	1	3293,112	10,61377	0,017295
Error	1861,607	6	310,268		
Total SS	5154,719	7			

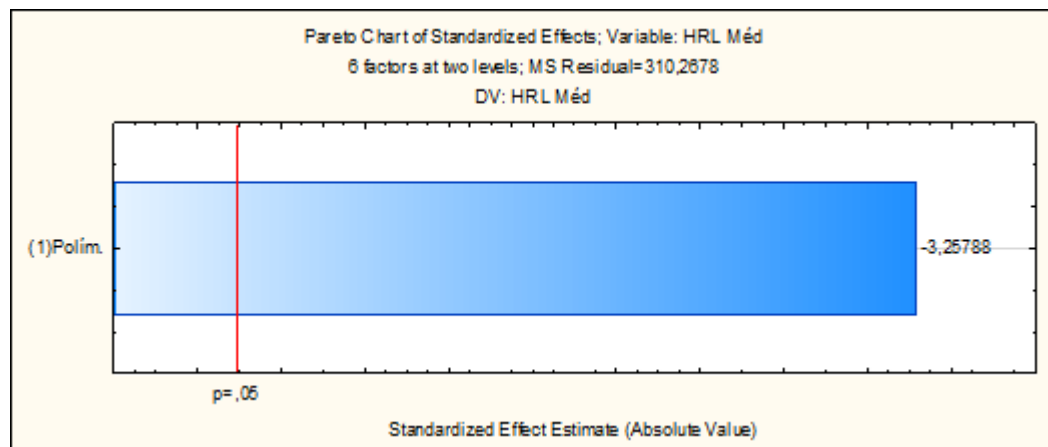


Figura 4.6.1 – Gráfico de Pareto para os fatores com influência significativa em HRL Méd.

Tabela 4.6.3 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em HRL DesvPad.

ANOVA; Var.:HRL DesvPad; R-sqr=,97575; Adj:,83025 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=14,91105 DV: HRL DesvPad					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	93,2257	1	93,2257	6,25213	0,242201
(2)Partic.	12,4120	1	12,4120	0,83241	0,529154
(3)Pressão	102,9203	1	102,9203	6,90229	0,231537
(4)Intermit	291,5710	1	291,5710	19,55403	0,141585
(5)Tempo	99,0513	1	99,0513	6,64281	0,235621
(6)Lixa	0,8123	1	0,8123	0,05448	0,854024
Error	14,9110	1	14,9110		
Total SS	614,9037	7			

Tabela 4.6.4 – Análise de variância considerando apenas fator mais próximo do limite de significância para HRL DesvPad.

ANOVA; Var.:HRL DesvPad; R-sqr=,47417; Adj:,38654 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=53,88879 DV: HRL DesvPad					
Factor	SS	df	MS	F	p
(4)Intermit	291,5710	1	291,5710	5,410605	0,058957
Error	323,3328	6	53,8888		
Total SS	614,9037	7			

4.7. MICRODUREZA

A medição de microdureza foi feita apenas nos pedaços metalizados das amostras, devido às dificuldades de visualização das marcas do penetrador Knoop. A irregularidade da superfície também dificulta a obtenção de medições corretas, hora pela dificuldade de determinar as dimensões exatas da marca, hora pela assimetria da mesma. Além desses fatores, a baixa carga de 25 gf utilizada também contribui para a alta variabilidade dos resultados, como pode ser visto na Fig. 4.7.1. Devido a heterogeneidade da amostra, algumas medições se apoiavam mais em regiões de particulados aglomerados, outras no substrato polimérico, e outras nos defeitos macrométricos (bolas e porosidade). Isso contribuiu para que a análise de variância não indicasse a significância de nenhum dos fatores, como pode ser visto nas Tab. 4.7.1 e Tab. 4.7.2, indicando também a baixa aplicabilidade desse ensaio para amostras jateadas. Uma ressalva importante na análise do gráfico é que a variância obtida foi muito maior do que a média, dando impressão de que parte dos valores fossem negativos, o que não ocorre em medições de microdureza. Isso justifica porque, embora a maioria dos resultados fossem predominantemente baixos, alguns valores discrepantes resultavam no alto desvio padrão usado como base para as barras de erro da Fig. 4.7.1.

Apesar das ressalvas, este tipo de testes ainda pode ser útil nos estudos futuros das propriedades mecânicas da amostra, caso seja feito numa seção transversal do polímero, lixada e polida. Nesse caso, é possível que a relação entre microdureza e distância da superfície sejam influenciadas pelas temperaturas de processamento ou pelas variáveis de entrada definidas neste trabalho. Como verificado nos trabalhos de Ebewe (2000), a microdureza é uma das formas

de avaliação mais usadas para verificar os efeitos de envelhecimento, vitrificação e de outros fenômenos nas propriedades mecânicas dos polímeros.

Tabela 4.7.1 – Análise de variância considerando efeitos de todos os fatores em HK.

ANOVA; Var.:HK (Knoop); R-sqr=.81316; Adj:0. (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=5.520258 DV: HK (Knoop)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,54582	1	0,54582	0,098876	0,806050
(2)Partic.	11,13534	1	11,13534	2,017177	0,390544
(3)Pressão	7,90682	1	7,90682	1,432328	0,443121
(4)Intermit	0,27582	1	0,27582	0,049965	0,859998
(5)Tempo	2,64667	1	2,64667	0,479447	0,614449
(6)Lixa	1,51507	1	1,51507	0,274456	0,692785
Error	5,52026	1	5,52026		
Total SS	29,54580	7			

Tabela 4.7.2 – Análise de variância considerando apenas fator mais próximo do limite de significância para HK.

ANOVA; Var.:HK (Knoop); R-sqr=.37688; Adj:.27303 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=3.06841 DV: HK (Knoop)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(2)Partic.	11,13534	1	11,13534	3,629026	0,105436
Error	18,41046	6	3,06841		
Total SS	29,54580	7			

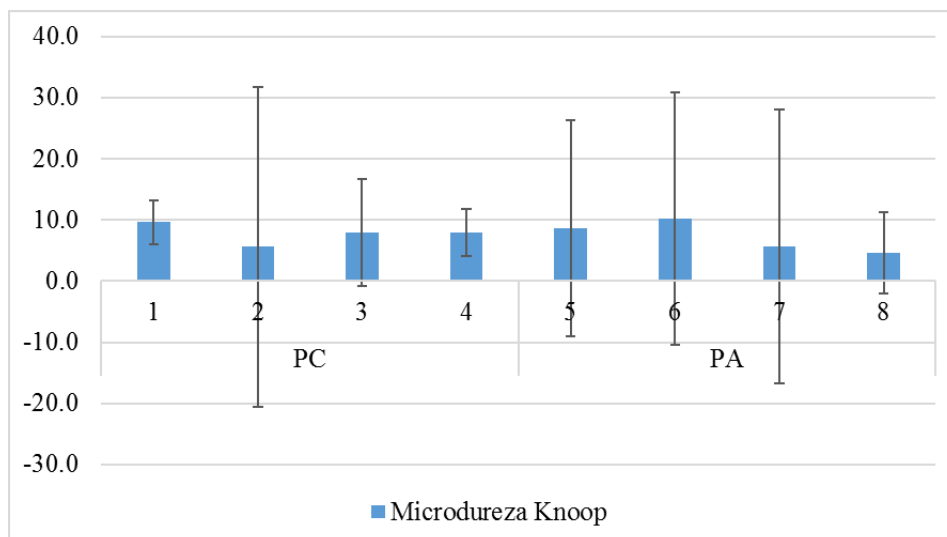


Figura 4.7.1 – Média e desvio ($\pm \sigma$) dos valores de microdureza nas amostras jateadas nos Ensaios de 1 a 8.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

A utilização de implantes poliméricos pode apresentar vantagens funcionais, desde que a superfície seja adequadamente funcionalizada para garantir adequada osseointegração. Nesse sentido, foi investigado neste trabalho uma nova técnica de modificação superficial de baixo custo, para inserção de cerâmicas bioativas como dióxido de titânio e hidroxiapatita nos substratos de poliamida e policarbonato. Para isso, foi desenvolvido e testado um sistema de jateamento com ar comprimido intermitente e ar quente contínuo, cujos parâmetros de processo pudessem ser controlados e medidos por plataforma Arduino e sensores compatíveis. A montagem do sistema teve custo aproximado de US\$1000, apresentando-se mais econômica que outras tradicionais técnicas de revestimento com cerâmicas biocompatíveis.

Os materiais do substrato e carga foram escolhidos de acordo com as propriedades mecânicas, possível aplicabilidade biomédica e custo, a fim de validar o sistema. A caracterização química confirmou a estrutura cristalina de ordem nanométrica dos particulados utilizados, para os quais as propriedades osseointegradoras são altamente reconhecidas. As técnicas de caracterização dos polímeros revelaram as propriedades mais influentes para o estado físico e resistência mecânica desses materiais, tais como temperatura de transição vítrea e de fusão, baseando a regulação do processo de jateamento.

O equipamento e sistema de jateamento construídos possibilitaram controle preciso das principais variáveis de processo, enquanto o planejamento experimental do tipo fatorial fracionado permitiu o estudo aprofundado dessas variáveis e seus efeitos nas características das peças produzidas. O sistema de controle e aquisição baseado na plataforma Arduino e

dispositivos compatíveis garantiu resultados com boa precisão sem a necessidade de placas de aquisição e outros equipamentos caros.

Os fatores mais influentes para as temperaturas internas máximas do substrato durante o processo foram Intermitência, Tempo, Particulado e Pressão, nessa ordem. Esses mesmos fatores foram significativos para as temperaturas internas médias, na mesma ordem, apenas com a inversão de Tempo e Intermitência. Para as temperaturas externas máximas, Tempo, Polímero, Pressão e Particulados foram os fatores mais significativos, nessa ordem, com o efeito do Tempo sendo 3 vezes maior do que o do Polímero e 5 vezes maior do que do Particulado, ao se comparar o efeito estimado pelos gráficos de Pareto.

A massa aumentou em todos os casos, mas sem correlação significativa com as variáveis de entrada. No caso da composição química da superfície, o fator Polímero foi o único significativo ao analisar as amostras sem limpeza prévia por ultrassom. No entanto, ao limpá-las previamente para remoção de particulados soltos, os fatores Particulado e Pressão também se tornaram significantes, indicando sua importância para uma boa adesão das cerâmicas na superfície dos polímeros.

O tipo de acabamento aplicado por lixamento antes das operações de jateamento não teve nenhuma influência nas variáveis de saída avaliadas, e a medição de rugosidade se mostrou um método não adequado para avaliação da topografia, devido a grandes irregularidades superficiais provenientes dos danos térmico. Na medição de dureza, o fator Polímero foi o único estatisticamente significativo, refletindo a dureza inicial das amostras lixadas, porém com grande variação dos valores dentro de cada amostra. Já na microdureza, nenhum fator foi significativo, dada a grande dispersão dos dados e dificuldades experimentais que inviabilizaram a repetibilidade dos resultados.

De forma geral, foi observada boa adesão para os particulados cerâmicos, que puderam ser detectados em todas as superfícies jateadas mesmo após limpeza por ultrassom. O aspecto topográfico variou bastante entre os ensaios e também dentro de cada amostra, com o aparecimento de vários defeitos macrográficos em muitas das amostras. As bolhas, porosidades e deformações causaram grandes variações na dureza do material, e foram observadas nas amostras submetidas às maiores temperaturas médias e máximas, com correlação de quase 90 % para os experimentos, ao relacionar a temperatura interna e a variância da macrodureza dentro de cada amostra. Os resultados indicam a necessidade de otimizar o processo através do ajuste das variáveis de entrada, a fim de combinar a eficiência de deposição da camada bioativa, já

verificada nos testes e pré-testes, com a manutenção ou melhoria das propriedades mecânicas do substrato.

5.2. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

A técnica utilizada apresenta viabilidade para aplicação em implantes ortopédicos e ortodônticos, fornecendo uma alternativa de baixo custo que pode integrar os processos de fabricação típicos das novas gerações de implantes. Em linha com as tendências de personalização e manufatura sob demanda das peças biomédicas, a manufatura aditiva surge como alternativa altamente interessante para a continuidade deste trabalho. Outros polímeros especiais como o PEEK ou reabsorvíveis como o PLA podem ser avaliados para a produção de peças mecanicamente funcionais.

As técnicas de otimização multiobjectivo e multivariável são uma necessidade absoluta a fim de melhorar os resultados do processo em relação as características mecânicas e topográficas da peça. A alta complexidade relativa aos regimes transientes de calor nas peças e seus possíveis efeitos termoquímicos indica a necessidade de novos testes em condições distintas, que permitam um equacionamento empírico das variáveis de saída em função dos parâmetros de processo controlados pelo operador. Isso permitiria o desenvolvimento de um sistema inteligente baseado em *machine learning* com auto ajuste dos parâmetros de processo de acordo com os diferentes materiais e formas de implantes a serem produzidos.

Por fim, faz-se necessário avaliar as propriedades biológicas dos novos materiais produzidos, a fim de confirmar que o processo não prejudica ou altera de forma deletéria as características das cerâmicas biocompatíveis. Deve-se também confirmar que o material funcionalizado é estável quimicamente e não libera compostos tóxicos ao organismo humano. Para isso, devem ser realizados futuramente testes *in-vitro* de citotoxicidade e biocompatibilidade, que podem progredir para testes *in-vivo* em animais e nos seres humanos, em último estágio, quando houver confiabilidade suficiente.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS

Abe, Y., Mutsuga, M., Ohno, H., Kawamura, Y., & Akiyama, H. (2016). "Isolation and quantification of polyamide cyclic oligomers in kitchen utensils and their migration into various food simulants". *PloS one*, Vol. 11, No. 7, e0159547. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0159547>

Agarwal, R., & García, A. J. (2015). "Biomaterial strategies for engineering implants for enhanced osseointegration and bone repair". *Advanced drug delivery reviews*, Vol. 94, p. 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.03.013>

Arboleda-Clemente, L., Ares-Pernas, A., García, X., Dopico, S., & Abad, M. J. (2016). "Influence of polyamide ratio on the CNT dispersion in polyamide 66/6 blends by dilution of PA66 or PA6-MWCNT masterbatches". *Synthetic Metals*, Vol. 221, p. 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.07.030>

Bagudanch, I., García-Romeu, M. L., Ferrer, I., & Ciurana, J. (2018). "Customized cranial implant manufactured by incremental sheet forming using a biocompatible polymer". *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 24, No. 1, p. 120-129. <https://doi.org/10.1108/RPJ-06-2016-0089>

Bagudanch, I., Lozano-Sánchez, L. M., Puigpinós, L., Sabater, M., Elizalde, L. E., Elías-Zúñiga, A., & Garcia-Romeu, M. L. (2015). "Manufacturing of polymeric biocompatible cranial geometry by single point incremental forming". *Procedia Engineering*, Vol. 132, p. 267-273. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.494>

Benčina, M., Junkar, I., Zaplotnik, R., Valant, M., Iglič, A., & Mozetič, M. (2019). "Plasma-induced crystallization of TiO₂ nanotubes". *Materials*, Vol. 12, No. 4, p. 626. <https://doi.org/10.3390/ma12040626>

Bhushan, B. (2000). *Modern tribology handbook 1: Principles of tribology*. CRC press, 1st ed., Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9780849377877>

Boschin, L. C., & Alencar, P. G. C. (2007). "Stress shielding: avaliação radiográfica após seguimento a longo prazo". *Revista Brasileira de Ortopedia*, Vol. 42, No. 9, p. 290-296. <https://doi.org/10.1590/S0102-36162007000900004>

Cai, F., Gao, F., Pant, S., Huang, X., & Yang, Q. (2016). "Solid particle erosion behaviors of carbon-fiber epoxy composite and pure titanium". *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 25, No.1, p. 290-296. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1848-8>

Callister, W. D. (2007). *Ciência e Engenharia dos Materiais*. John Wiley, 5ª edição, Rio de Janeiro.

Campos, F. A. R., França, P. H. P., de Souza, F. C. R. & da Silva, L. R. R. (2021b). "Rugosidade e composição químicas de peças estampadas pelo processo SPIF para aplicações

biomédicas". Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação-COBEF2021, online.

Campos, F. A. R., Okada, K. F. A., da Silva, L. R. R., Machado, A. R. & Otaguro, H. (2020). "Quantification of uncertainty in temperature measurements with thermocouple and Arduino® compatible hardware". In Proceedings of the 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering-ENCIT2020, online. <https://doi.org/10.26678/ABCM.ENCIT2020.CIT20-0792>

Campos, F. A. R., Okada, K. F. A., Ferreira-Oliveira, J. R., & da Silva, L. R. R. (2021). "Temperature measurement of polymers under intermittent heating through use of thermocouple and Arduino® microcontroller". Revista de Engenharia Térmica, Vol. 20, No. 1, p. 87-92. <https://doi.org/10.5380/reterm.v20i1.80462>

Canevarolo Jr, S.V. (2004). Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, 1ª ed., São Paulo.

Canevarolo Jr, S.V. (2006) Ciência dos polímeros um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Artliber, 1ª ed., São Paulo.

Canevarolo Jr, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, 1ª ed., São Paulo, 2004.

Charles, J., Ramkumaar, G. R., Azhagiri, S., & Gunasekaran, S. (2009). "FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66". E-Journal of chemistry, Vol. 6, No. 1, p. 23-33. <https://doi.org/10.1155/2009/909017>

Chebbi, A., & Stokes, J. (2012). "Thermal spraying of bioactive polymer coatings for orthopaedic applications". *Journal of thermal spray technology*, Vol. 21, No.3-4, p. 719-730. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9764-z>

Cheng, B. C., Jaffee, S., Averick, S., Swink, I., Horvath, S., & Zhukauskas, R. (2019). "A comparative study of three biomaterials in an ovine bone defect model". *The Spine Journal*, 000, p. 1-8.

Cheng, B. C., Koduri, S., Wing, C. A., Woolery, N., Cook, D. J., & Spiro, R. C. (2018). "Porous titanium-coated polyetheretherketone implants exhibit an improved bone-implant interface: an in vitro and in vivo biochemical, biomechanical, and histological study". *Medical Devices*, Vol. 11, p. 391-402. <https://doi.org/10.2147/MDER.S180482>

Curbell Plastics (2021). "Plastic Properties Table". <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Plastic-Properties> Acesso em 28/05/2021.

da Silva, L. R. R., Sales, W. F., Campos, F. A. R., de Sousa, J. A. G., Davis, R., Singh, A., ... & Borgohain, B. (2021). "A comprehensive review on additive manufacturing of medical devices". *Progress in Additive Manufacturing*, p. 1-37. <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00188-0>

de Melo Costa, A. C. F., de Lima, M. G., de Almeida Lima, L. H. M., Cordeiro, V. V., de Souto Viana, K. M., de Souza, C. V., & de Lucena Lira, H. (2009). "Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações". *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, Vol. 4, No. 3.

de Ruitter, L., Janssen, D., Briscoe, A., & Verdonshot, N. (2017). "The mechanical response of a polyetheretherketone femoral knee implant under a deep squatting loading condition". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, Vol. 231, No. 12, p. 1204-1212. <https://doi.org/10.1177/0954411917738805>

de Souza Ruzzi, R., da Silva, L. R. R., da Silva, R. B., da Silva Junior, W. M. & Bianchi, E. C. (2020). "Topographical analysis of machined surfaces after grinding with different cooling-lubrication techniques". *Tribology International*, Vol. 141, 105962. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105962>

Du, Z., Zhu, Z., Yue, B., Li, Z., & Wang, Y. (2018). Feasibility and safety of a cemented PEEK-on-PE knee replacement in a goat model: a preliminary study. *Artificial organs*, Vol. 42, No. 8, p. E204-E214. <https://doi.org/10.1111/aor.13101>

Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC Press, 1st ed., Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781420057805>

El-Sherbiny, S., Morsy, F., Samir, M., & Fouad, O. A. (2014). "Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment". *Applied Nanoscience*, Vol. 4, No. 3, p. 305-313. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0196-y>

Elsner, J. J., & McKeon, B. P. (2017). "Orthopedic Application of Polycarbonate Urethanes: A Review". *Techniques in Orthopaedics*, Vol. 32, No. 3, p. 132-140. <https://doi.org/10.1097/BTO.0000000000000216>

Fahim, D. K., Frueh, B. R., Musch, D. C., & Nelson, C. C. (2007). "Complications of pegged and non-pegged hydroxyapatite orbital implants". *Ophthalmic Plastic & Reconstructive Surgery*, Vol. 23, No. 3, p. 206-210. <https://doi.org/10.1097/IOP.0b013e318050d6aa>

Figuroa-Cavazos, J. O., Flores-Villalba, E., Diaz-Elizondo, J. A., Martínez-Romero, O., Rodríguez, C. A., & Siller, H. R. (2016). "Design concepts of polycarbonate-based intervertebral lumbar cages: finite element analysis and compression testing". *Applied Bionics and Biomechanics*. Vol. 2016, 7149182. <https://doi.org/10.1155/2016/7149182>

Gadelmawla, E. S., Koura, M. M., Maksoud, T. M. A., Elewa, I. M. & Soliman, H. H. (2002). "Roughness parameters". *Journal of materials processing Technology*, Vol. 123, Ed. 1, p. 133-145. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2)

Gardon, M., Latorre, A., Torrell, M., Dosta, S., Fernández, J., & Guilemany, J. M. (2013). "Cold gas spray titanium coatings onto a biocompatible polymer". *Materials Letters*, Vol. 106, p. 97-99. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.115>

Goharian, A. (2019). *Osseointegration of Orthopaedic Implants*. Academic Press, 1st ed., London. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813384-2.00001-1>

Guastaldi, A. C., & Aparecida, A. H. (2010). "Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos". *Química nova*, Vol. 33, No. 6, p. 1352-1358. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600025>

Gupta, A. K., & Sah, G. K. (2013). "Miscibility studies of PC/PMMA blends in tetrahydrofuran by viscometry, FTIR and SEM analysis". *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. Vol. 4, No. 5, p. 670-679.

Han, X., Yang, D., Yang, C., Spintzyk, S., Scheideler, L., Li, P., ... & Rupp, F. (2019). "Carbon fiber reinforced PEEK composites based on 3D-printing technology for orthopedic and dental applications". *Journal of clinical medicine*, Vol. 8, No. 2, p. 240. <https://doi.org/10.3390/jcm8020240>

Hu, X., Zhang, W., & Hou, D. (2020). "Synthesis, microstructure and mechanical properties of tricalcium phosphate-hydroxyapatite (TCP/HA) composite ceramic". *Ceramics International*, Vol. 46, No. 7, p. 9810-9816. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.254>

Hu, Y. C., Dai, C. L., & Hsu, C. C. (2014). "Titanium dioxide nanoparticle humidity microsensors integrated with circuitry on-a-chip". *Sensors*, Vol. 14, No.3, p. 4177-4188. <https://doi.org/10.3390/s140304177>

Huiskes, R., Weinans, H., & Van Rietbergen, B. (1992). "The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials". *Clinical orthopaedics and related research*, p. 124-134. <https://doi.org/10.1097/00003086-199201000-00014>

Hutchings, I., & Shipway, P. (2017). *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Butterworth-Heinemann, 2nd ed., Oxford. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100910-9.00003-9>

IBGE (2013). "Pesquisa Nacional de Saúde". Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., & Rezaei, A. (2014). "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater". *Analytical Letters*, Vol. 47, No. 10, p. 1772-1782. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.880170>

ISO 10993 (2018) - Biological evaluation of medical devices. International Standard Organization.

Jouanny, I., Labdi, S., Aubert, P., Buscema, C., Maciejak, O., Berger, M.-H., Jeandin, M. (2010). "Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for biomedical application". *Thin Solid Films*, Vol. 518, No. 12, p. 3212-3217. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.046>

Kondaveeti, H. K., Kumaravelu, N. K., Vanambathina, S. D., Mathe, S. E., & Vappangi, S. (2021). "A systematic literature review on prototyping with Arduino: Applications, challenges, advantages, and limitations". *Computer Science Review*, Vol. 40, 100364. <https://doi.org/10.1016/j.cosrev.2021.100364>

Kronos (2021). "TiO₂ Technology - Sulfate process". <https://kronostio2.com/en/about-tio2/sulfate-process> > Acesso em 28/05/2021.

Kuznesof, P. M., & Rao, M. V. (2006). "Titanium Dioxide-Chemical and Technical Assessment". *JECFA*, Vol. 1, p. 1-8.

Lupoi, R., Stenson, C., McDonnell, K. A., Dowling, D. P., & Ahearne, E. (2016). "Antifouling coatings made with Cold Spray onto polymers: Process characterization". *CIRP Annals*, Vol. 65, No. 1, p. 545-548. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.015>

Mezari, R. A., 2013. Mecanismos de remoção no processo de brunimento plano rotativo de porcelanatos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Michel, G. (2015). "Carbon fiber reinforced peek bone plate with titanium fixation screws". U.S. Patent No. 9,072,555.

Mishra, S., & Chowdhary, R. (2019). "PEEK materials as an alternative to titanium in dental implants: A systematic review". *Clinical implant dentistry and related research*, Vol. 21, No. 1, p. 208-222. <https://doi.org/10.1111/cid.12706>

Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, 10th ed., Arizona State University.

myscale (2014). "Generation of X-rays in the Electron Microscope". *Microscopy Australia*. <<https://myscope.training/legacy/analysis/eds/xraygeneration/>> Acesso em 30/01/2020.

Nevins, R., & Backstein, D. (2020). "Modular, plastic knee replacement with locking mechanism". U.S. Patent No. 10,531,959.

Omnexus (2021). "Sterilization Resistance". <<https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/sterilization-resistance-repeated#values>> Acesso em 28/05/2021.

Orlando, F., Artiglia, L., Yang, H., Kong, X., Roy, K., Waldner, A., ... & Ammann, M. (2019). "Disordered Adsorbed Water Layers on TiO₂ Nanoparticles under Subsaturated Humidity Conditions at 235 K". *The journal of physical chemistry letters*, Vol. 10, No. 23, p. 7433-7438. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcelett.9b02779>

Ruiz-Huerta, L., Almanza-Arjona, Y. C., Caballero-Ruiz, A., Castro-Espinosa, H. A., Díaz-Aguirre, C. M., & y Pérez, E. E. (2016). "CAD and AM-fabricated moulds for fast cranio-maxillofacial implants manufacture". *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 22, No. 1, p. 31-39. <https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2014-0032>

Salito, A., Dockter, A., Harnisch, C, and Ruch, S. (2017). "HENIAPORE™-K VPS-Titanium Coating on PEEK Substrate for Medical Devices". White paper from Orchid Orthopedics Switzerland GmbH.

Sargin, F., Türk, A., and Erdoğan, G. (2017). "Biocompatible Coating of Polyetheretherketone Biomaterials and Its Characterization". *Proceedings of the 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science- ISITES2017*, Baku, Azerbaijan.

Sayer, S. (2014). "Mechanical Performance of Polyamid 66 and Influence of Glass Fiber Content on Moisture Absorption". *Materials Testing*, Vol. 56, No. 4, p. 325-330. <https://doi.org/10.3139/120.110563>

Scott, C. (2018). "Patient Receives a 3D Printed Rib for the First Time in Bulgaria" <<https://3dprint.com/232267/patient-receives-a-3d-printed-rib/>> Acesso em 15/05/2020.

Shimpi, N. G. (2017). Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications. Woodhead Publishing, 1st ed., Duxford.

Sossa, P. A. F., Giraldo, B. S., Garcia, B. C. G., Parra, E. R., & Arango, P. J. A. (2018). "Comparative study between natural and synthetic Hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties". *Matéria*, Vol. 23, No. 4. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0551>

Souza, L. M. D. (2018). "Avaliação das propriedades físico-químicas das blendas de poliamida 6 e 66 com fibroina reforçadas com nanotubos de carbono". Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-BR.

Taylor, S., Vashishtha, N., Modi, A., & Modi, S. C. (2019). "Thermally sprayed porous PEEK coating for biomedical implants". *Journal of Thermal Spray and Engineering*, Vol. 1, No. 1, p. 32-36. <https://doi.org/10.52687/2582-1474/116>

Tony Hayes (2011). "Titanium Dioxide - A Shining Future Ahead". Euro Pacific Canada.
<http://argex.ca/documents/Euro_Pacific_Canada_Titanium_Dioxide_August2011%5B1%5D.pdf> Acesso em 28/05/2021.

Wagner, E., Sakiyama-Elbert, S. E., & Yaszemski, M. J. (2020). *Biomaterials science - An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, 4th ed., London.

Walsh, W. R., Pelletier, M. H., Bertollo, N., Christou, C., & Tan, C. (2016). "Does PEEK/HA enhance bone formation compared with PEEK in a sheep cervical fusion model?" *Clinical Orthopaedics and Related Research*, Vol. 474, No. 11, p. 2364-2372. <https://doi.org/10.1007/s11999-016-4994-x>

WHO (2020). "Chronic rheumatic conditions". World Health Organization. <<https://www.who.int/chp/topics/rheumatic/en/>> Acesso em 15/01/2020.

Wolinne, G., Harnisch, C., Heripre, E., Ruch, S., Salito, A., Jeandin, M., & Corté, L. (2015). "Mechanical study of novel VPS-titanium coating on polyethylene substrates". *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 24, No.1-2, p. 206-214. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0191-1>

Wypych, A., Siwak, P., Andrzejewski, D., & Jakubowicz, J. (2018). "Titanium plasma-sprayed coatings on polymers for hard tissue applications". *Materials*, Vol. 11, No. 12, p. 2536. <https://doi.org/10.3390/ma11122536>

UN General Assembly (2015). *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*. United Nations, New York, 1st ed.

Xu, A., Liu, X., Gao, X., Deng, F., Deng, Y., & Wei, S. (2015). "Enhancement of osteogenesis on micro/nano-topographical carbon fiber-reinforced polyetheretherketone-

nanohydroxyapatite biocomposite". *Materials Science and Engineering C*, Vol. 48, p. 592-598.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.061>

Yin, Z. F., Wu, L., Yang, H. G., & Su, Y. H. (2013). "Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide". *Physical chemistry chemical physics*, Vol. 15, No. 14, p. 4844-4858. <https://doi.org/10.1039/c3cp43938k>

Zhang, S (2013). *Hydroxyapatite coatings for biomedical applications*. CRC Press, 1st ed., Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b14803>

Zhu, J., & Xu, L. (2018). "Combined fully organic high molecular material artificial knee joint". U.S. Patent Application No. 15-550,357.

Zum Gahr, K. H. (1987). *Microstructure and wear of materials* (Vol. 10). Elsevier, 1st ed., Amsterdam.

张忠祥孙, 守贵吴大卫 (2013). "A kind of polyether-ether-ketone artificial spine intervertebral disc". Patent Pub. No. CN201320620574.XU.

CAPÍTULO VII

7. APÊNDICES

7.1. CONFIGURAÇÃO DA CABINE E INSTRUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS

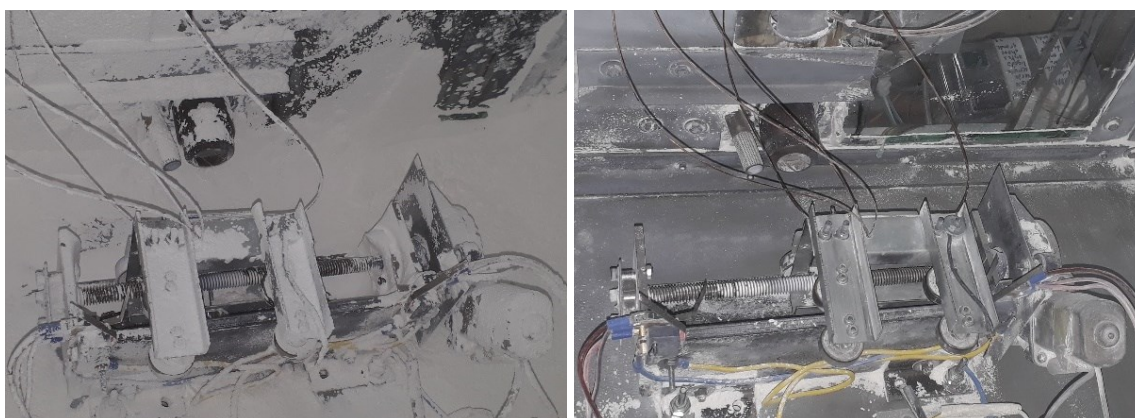


Figura 7.1.1 – Cabine suja após um dos testes com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à esquerda, e limpa, à direita.

Tabela 7.1.1 – Sequência de passos nos testes finais.

<p>0 <u>Ligar máquina</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1 Conferir se não há oxidação das partes 2 Ligar tomada do soprador (extensão) 3 Ligar tomadas 220V 4 Ligar estabilizador 5 Abrir torneira ar comprimido 	<ol style="list-style-type: none"> 5 Reduzir potenciômetro soprador gradualmente 6 2° ciclo RESFRIAMENTO até T 50 °C 7 Zerar potenciômetro 8 3° ciclo RESFRIAMENTO até T 30 °C 9 Desligar soprador botão grande 10 Fechar ar comprimido (botão solenoide) 11 Desligar soprador botão verde e botão preto 12 Retornar suporte fim de curso da esquerda 13 Desligar vibrador 14 Desligar aspirador 15 Abrir tampa 16 Deslocar suporte da amostra 17 Tirar suporte amostra da cabine 18 Tirar amostra do suporte 19 Limpar suporte com pincel fino 20 Limpar cabine com pincel grosso 21 Limpar reservatório pó 22 Limpar pó da mangueira entre funil e pistola 23 Limpar toda cabine com pincel marrom
<p>1 <u>Preparos</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1 Conferir limpeza cabine 2 Conferir tipo de pó do ensaio 3 Ajustar DBCP suporte 4 Ajustar termopares nos furos 5 Colocar amostra no suporte 6 Conferir ajuste termopares 7 Encaixar suporte no sistema movimentação 8 Retornar suporte no fim de curso da esquerda 9 Ajustar motor para velocidade alta 10 Conferir direção dos botões elétricos do motor 11 Verificar se potenciômetro soprador está no 0 12 Ligar lâmpada 13 Conferir intermitência ar comprimido 14 Regular pressão filtro regulador 15 Planejar adição da reserva de pó 16 Preparar reserva de pó em recipiente 17 Colocar quantidade inicial de pó funil vibrador 18 Tampar cabine jateamento 19 Fechar janela dos termopares 	
<p>2 <u>Início</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1 Criar .TXT CoolTerm 2 Ligar vibrador 3 Ligar aspirador 4 Iniciar aquisição Cool Term 5 Ligar soprador botão verde e botão preto 6 Ligar soprador botão grande 7 Esperar Tq4 = 50 °C 8 Iniciar motor pelo botão elétrico 9 1° ciclo AQUECIMENTO : até T 100 °C 10 Retornar suporte fim de curso da esquerda 11 Conferir direção dos botões elétricos do motor 12 Deixar motor velocidade alta 13 Conferir n° total ciclos movimentação amostra 14 Ligar ar comprimido (botão solenoide) 15 Iniciar motor pelo botão elétrico 16 AQUECIMENTO rápido: até Tq4 = 500 °C 	
<p>3 <u>Durante</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1 Monitorar posição motor (sinal ON x OFF) 2 Inverter botões motor (ao atingir fim de curso) 3 Anotar N° ciclos completados 4 Monitorar pó no funil (se acabou, se entupiu) 5 Adicionar pó quando necessário 	
<p>4 <u>Finalizar</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1 Atingiu N° ciclos total? SIM 2 Conferir direção dos botões elétricos do motor 3 Deixar motor velocidade alta 4 1° ciclo RESFRIAMENTO até T 80 °C 	

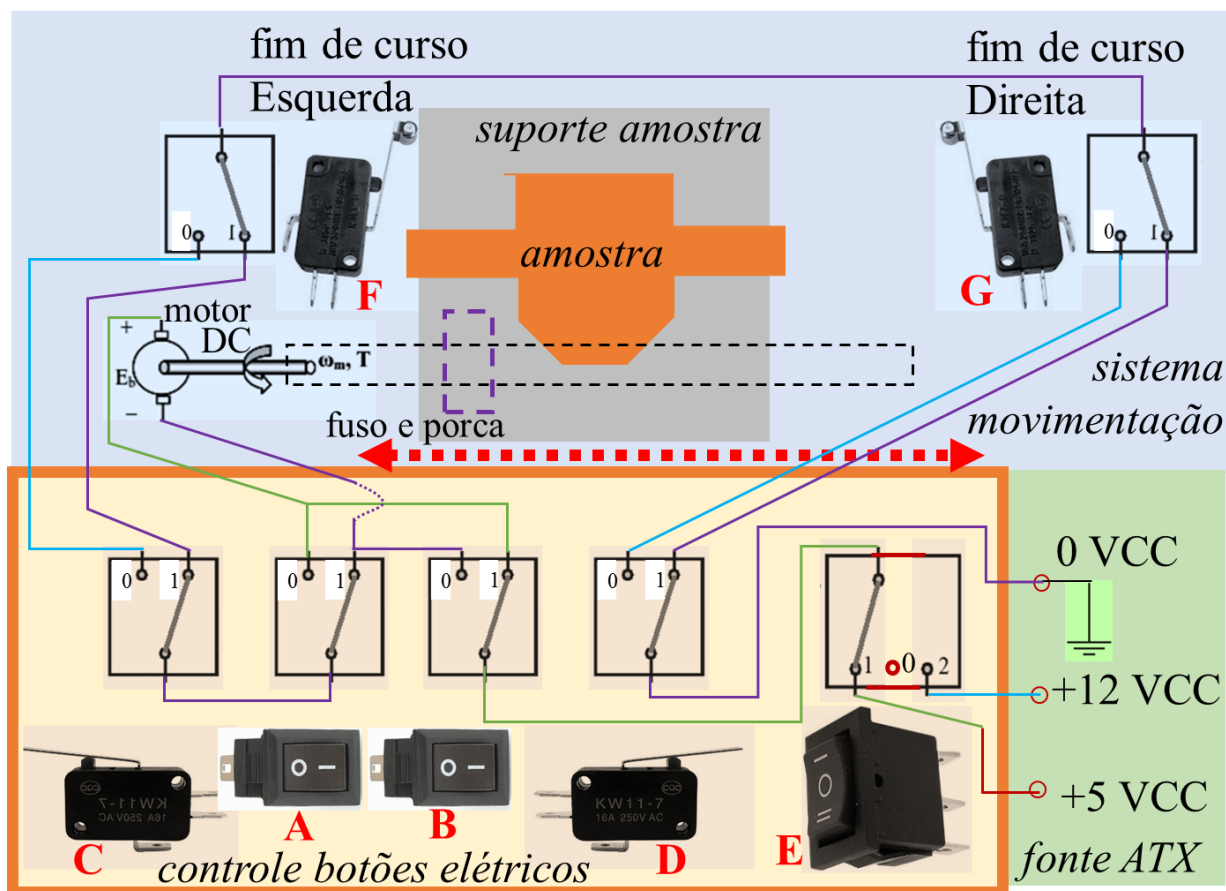


Figura 7.1.2 – Circuito H usado para controle do sistema de movimentação através de botões elétricos, reunidos na caixa laranja.

A Figure 7.1.2 mostra o sistema de movimentação da amostra pelo controle da corrente elétrica contínua no motor. Ao alternar a posição (0 ou I) das chaves gangorra A e B, o sentido da corrente no motor é invertido. A chave gangorra E tem 3 posições que determinam a velocidade do motor: desligada (0 = 0 V), alta (2 = +12 V) e baixa (1 = +5 V), segundo os níveis de tensão disponíveis na fonte ATX. Ao atingir uma das chaves fim de curso, a chave passa da posição I (normalmente fechada) para posição 0 (normalmente aberta). Então, os botões gangorra são invertidos para alterar a direção de deslocamento, e a chave de retorno correspondente (posição I normalmente fechada) é acionada momentaneamente (fecha posição 0) para permitir passagem de corrente no motor, que ao deslocar o suporte, solta a chave fim de curso. A partir desse momento, solta-se o botão de retorno e o suporte se deslocará até a chave fim de curso do outro lado, quando o procedimento deve ser repetido.

7.2. GRÁFICOS DE TEMPERATURA E OUTROS DADOS DE JATEAMENTO

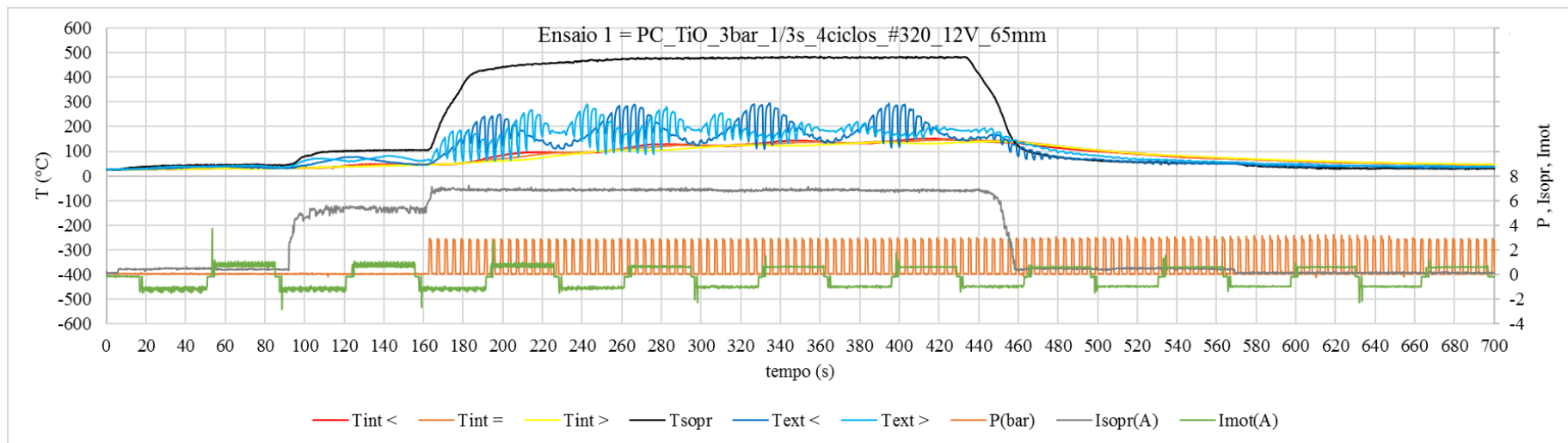


Figura 7.2.1 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 1.

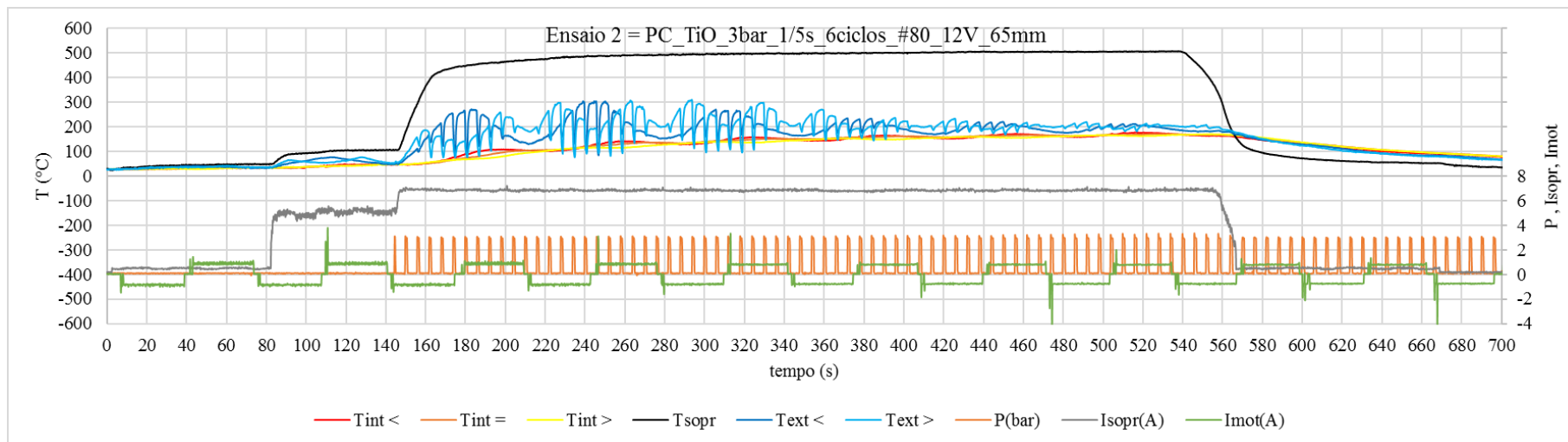


Figura 7.2.2 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 2.

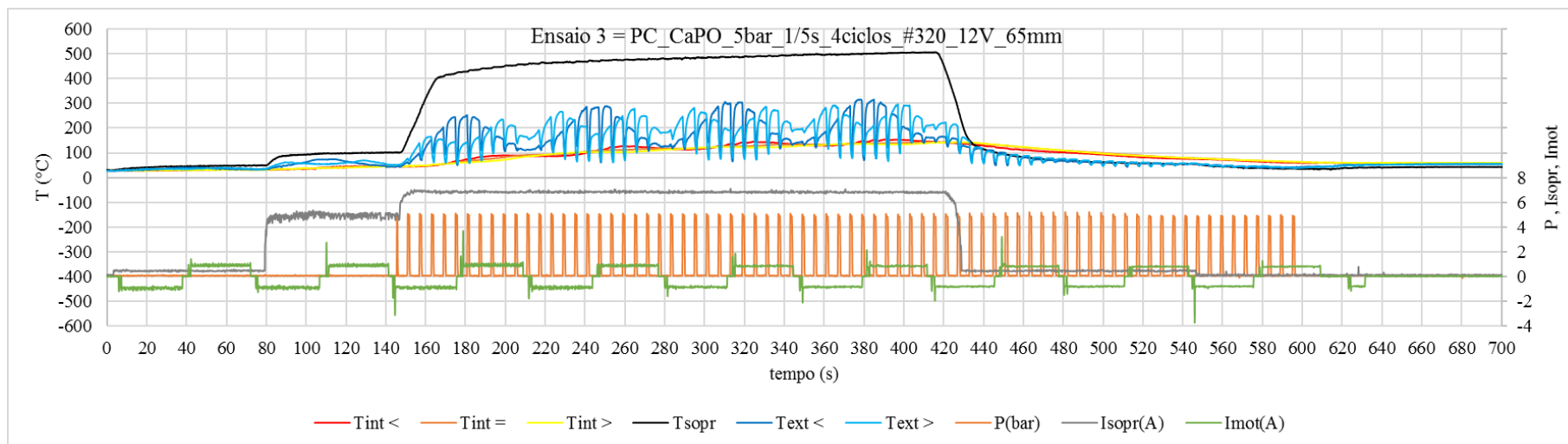


Figura 7.2.3 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 3.

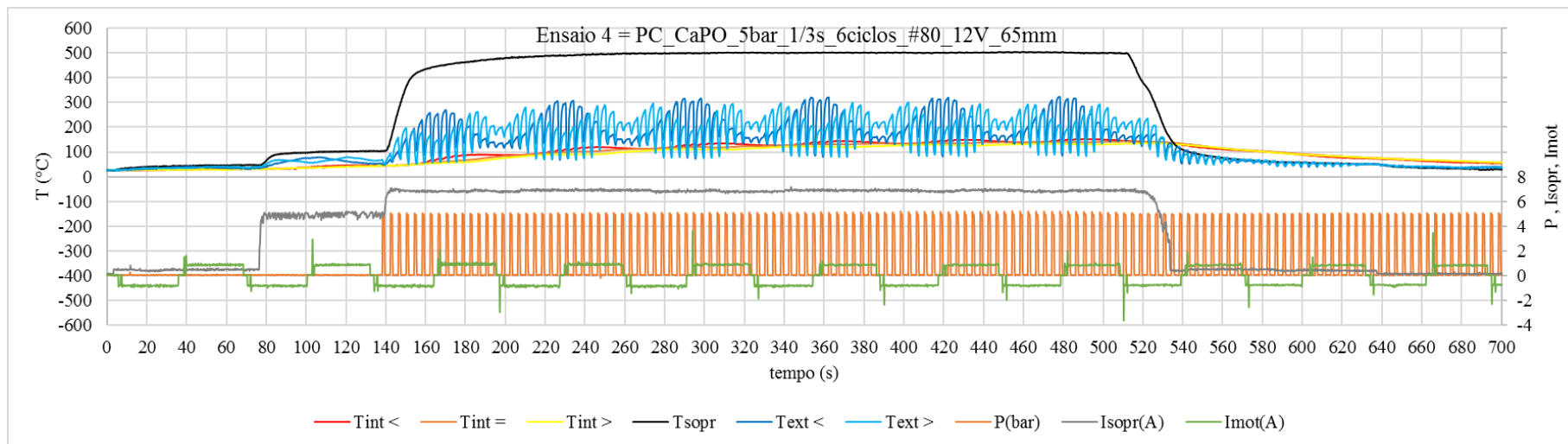


Figura 7.2.4 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 4.

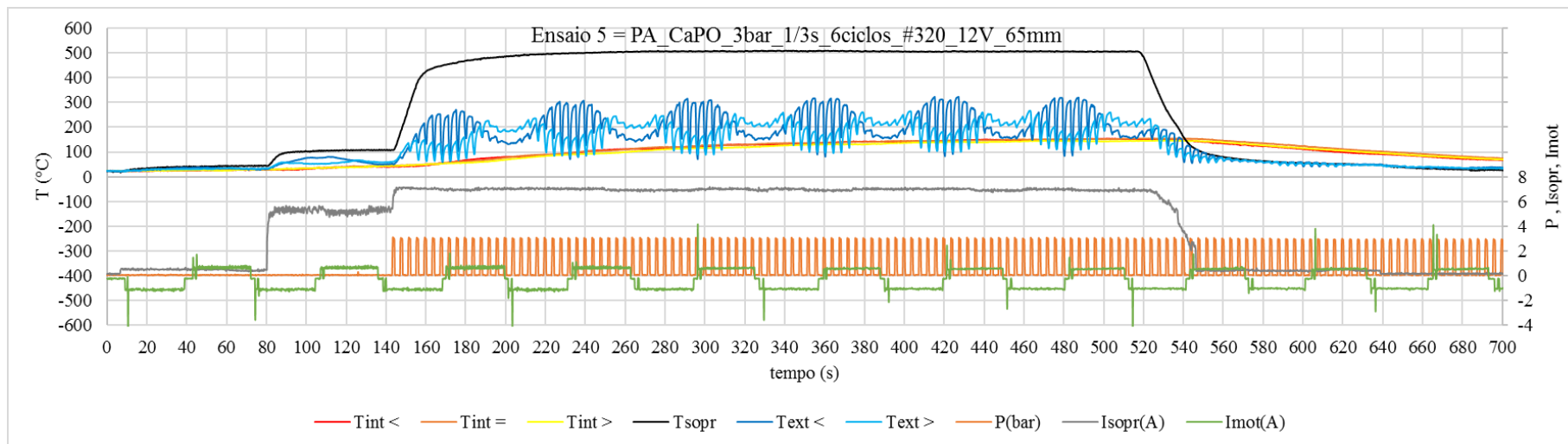


Figura 7.2.5 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 5.

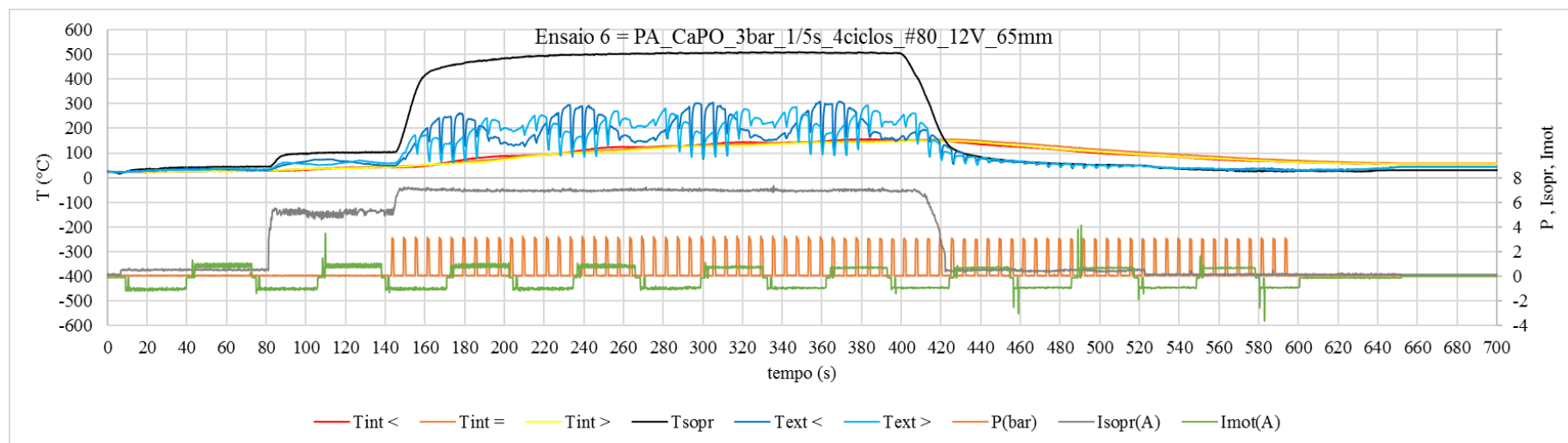


Figura 7.2.6 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 6.

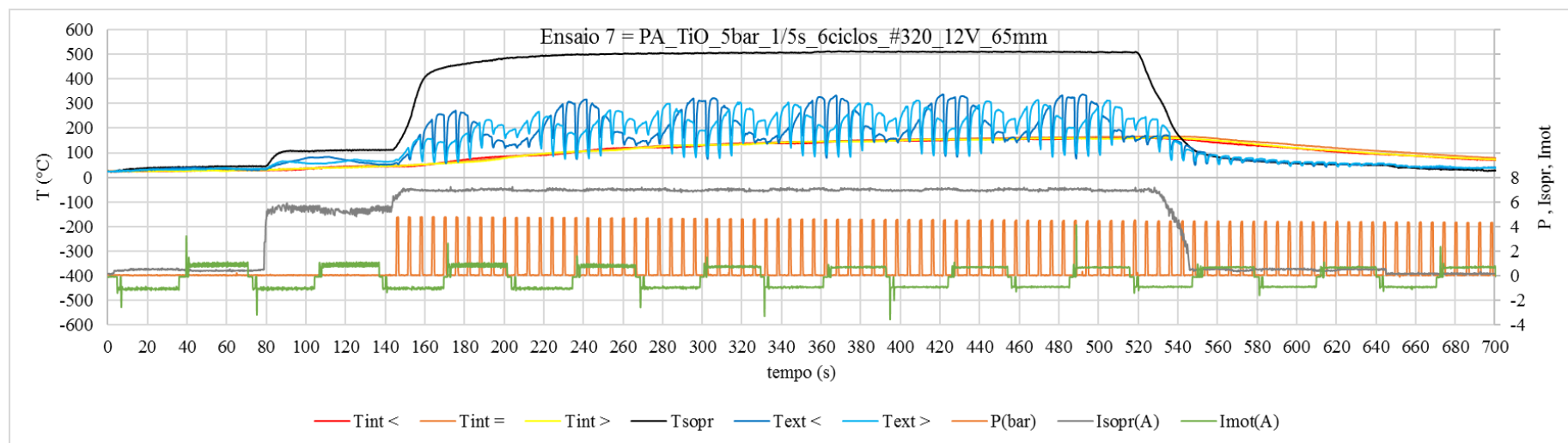


Figura 7.2.7 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 7.

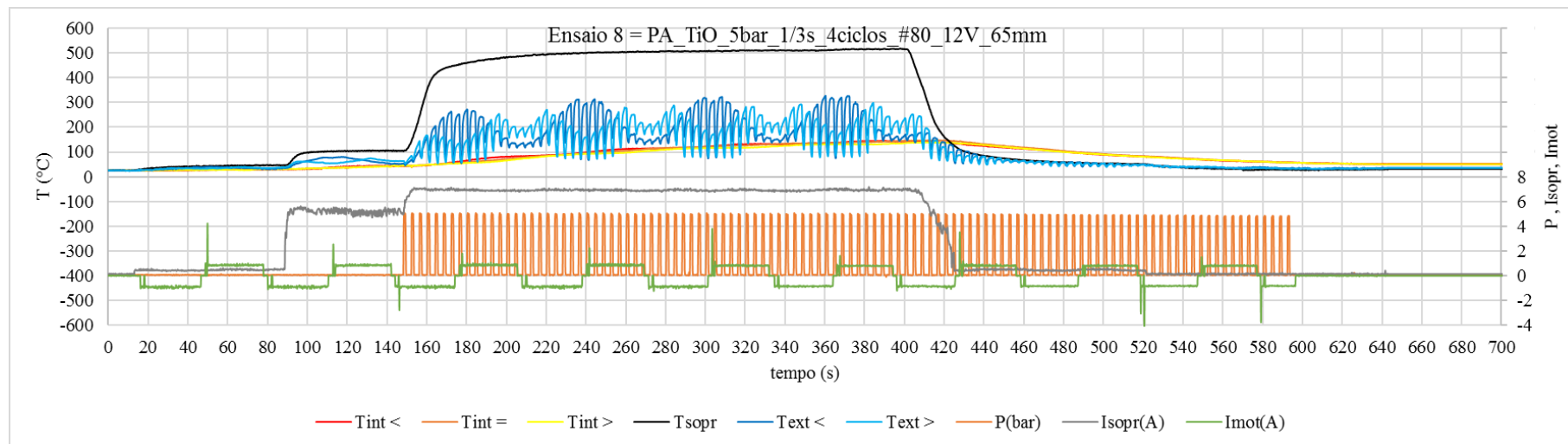


Figura 7.2.8 – Temperatura e dados de controle do ensaio de jateamento 8.

7.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA PELOS MAPAS DE EDS

Tabela 7.3.1 – Percentuais mássicos obtidos para par de amostras examinados sem limpeza por ultrassom.

ENSAIO	Sem US				Peça				Média
	P	Ca	Ti	SOMA	P	Ca	Ti	SOMA	
1	1.89	4.6	15.55	22.0	0.28	0.59	0.68	1.6	11.8
2	0.4	1.02	8.95	10.4	0.4	1.04	8.63	10.1	10.2
3	1.34	2.65	0.08	4.1	2.27	4.28	0.02	6.6	5.3
4	1.88	3.8	0.02	5.7	1.15	2.36	0.01	3.5	4.6
5	2.58	4.53	7.21	14.3	1.29	2.57	5.05	8.9	11.6
6	2.77	5.04	5.77	13.6	2.24	3.95	7.2	13.4	13.5
7	4.64	9.52	-0.01	14.2	4.16	8.26	0.02	12.4	13.3
8	4.1	7.88	0.04	12.0	4.23	8.99	0.02	13.2	12.6

Tabela 7.3.2 – Percentuais mássicos obtidos para par de amostras examinados com limpeza por ultrassom.

ENSAIO	US		Peça	C	US		Peça	D	Média
	P	Ca	Ti	SOMA	P	Ca	Ti	SOMA	
1	0.56	1.23	7.68	9.5	0.74	1.44	5.05	7.2	8.4
2	1.49	2.79	6.94	11.2	1.23	2.35	8.79	12.4	11.8
3	2.3	4.19	0.16	6.7	1.21	2.16	0.1	3.5	5.1
4	4.77	9.03	0.02	13.8	2.7	5.01	0.03	7.7	10.8
5	2.04	3.72	7.67	13.4	2.32	4.39	7.24	14.0	13.7
6	1.62	3.04	9.12	13.8	3.1	5.83	5.17	14.1	13.9
7	4.89	9.92	0	14.8	4.82	10.04	0.03	14.9	14.9
8	4.92	9.39	0.04	14.4	4.72	9.07	0.04	13.8	14.1

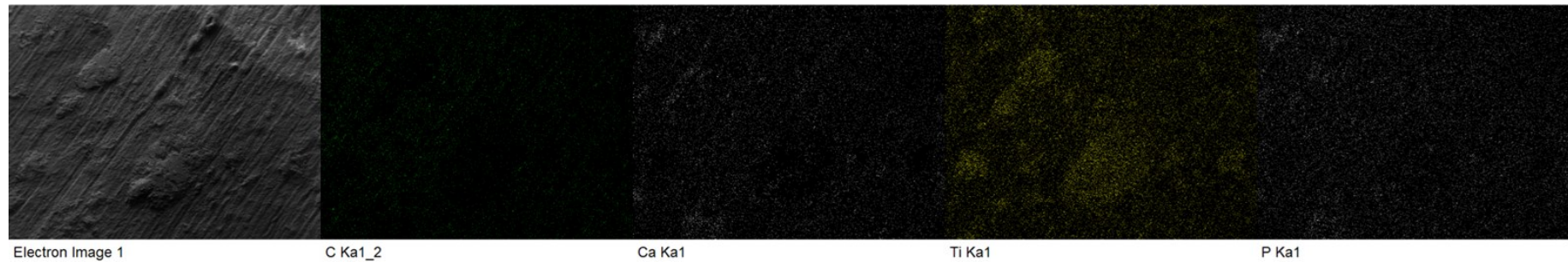


Figura 7.3.1 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 1 (sem limpeza ultrassom).



Figura 7.3.2 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 1 (com limpeza ultrassom).

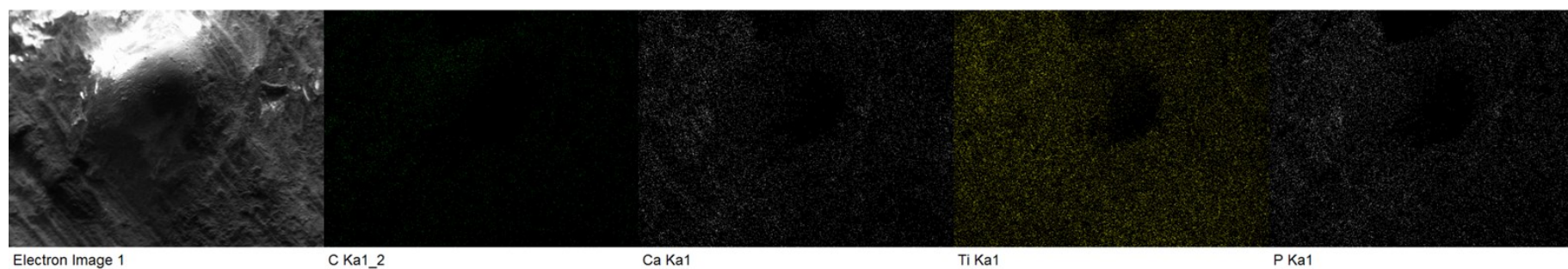


Figura 7.3.3 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 2 (sem limpeza ultrassom).



Figura 7.3.4 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 2 (com limpeza ultrassom).



Figura 7.3.5 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 3 (sem limpeza ultrassom).

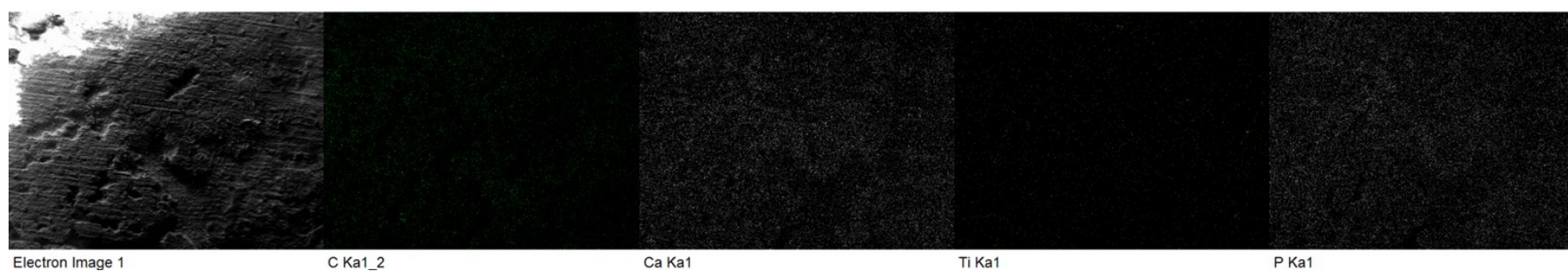


Figura 7.3.6 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 3 (com limpeza ultrassom).

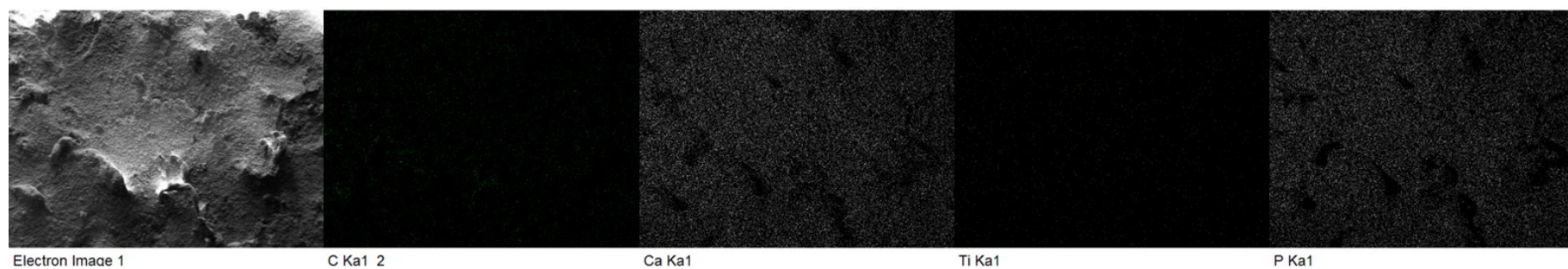


Figura 7.3.7 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 4 (sem limpeza ultrassom).

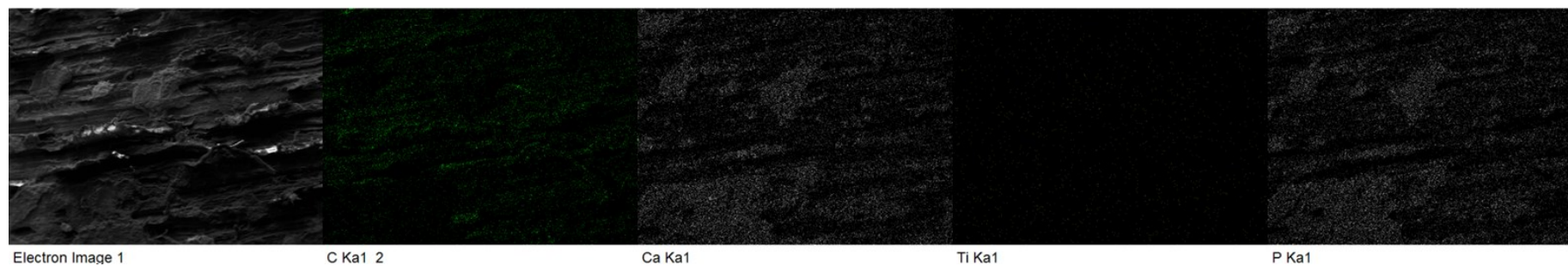


Figura 7.3.8 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 4 (com limpeza ultrassom).



Figura 7.3.9 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 5 (sem limpeza ultrassom).



Figura 7.3.10 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 5 (com limpeza ultrassom).



Figura 7.3.11 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 6 (sem limpeza ultrassom).

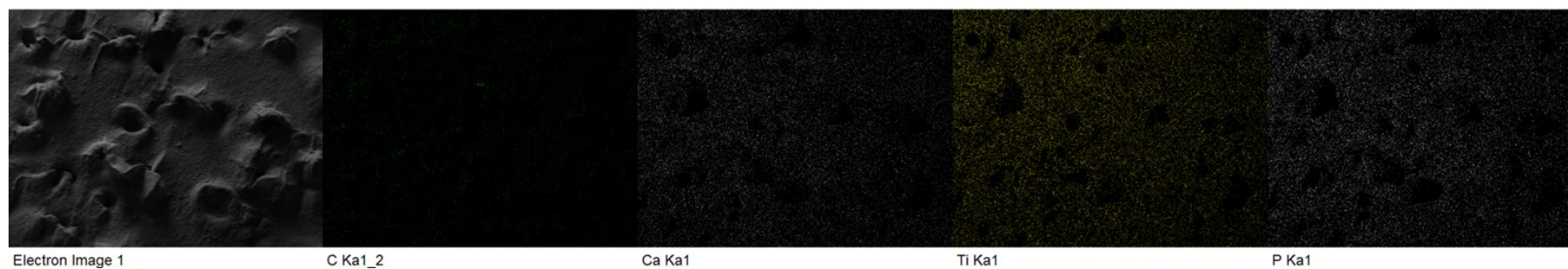


Figura 7.3.12 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 6 (com limpeza ultrassom).



Figura 7.3.13 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 7 (sem limpeza ultrassom).



Figura 7.3.14 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 7 (com limpeza ultrassom).

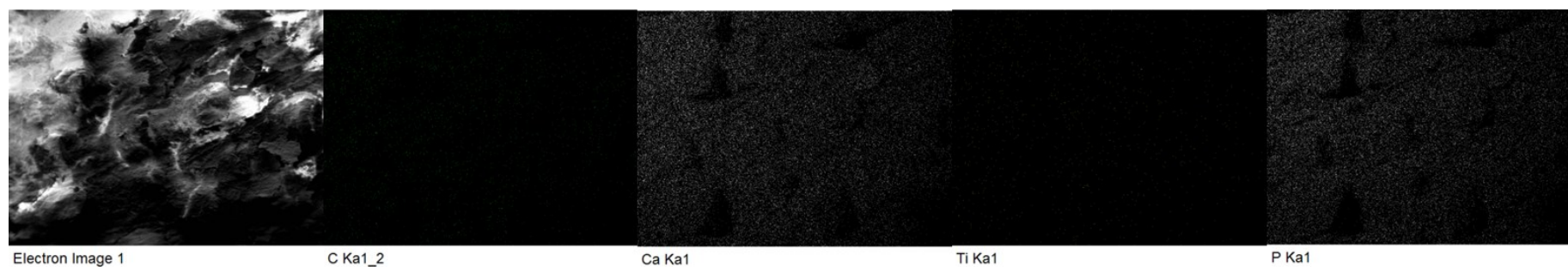


Figura 7.3.15 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 8 (sem limpeza ultrassom).



Figura 7.3.16 – Distribuição dos principais elementos químicos em amostra do Ensaio 8 (com limpeza ultrassom).

7.4. TOPOGRAFIA

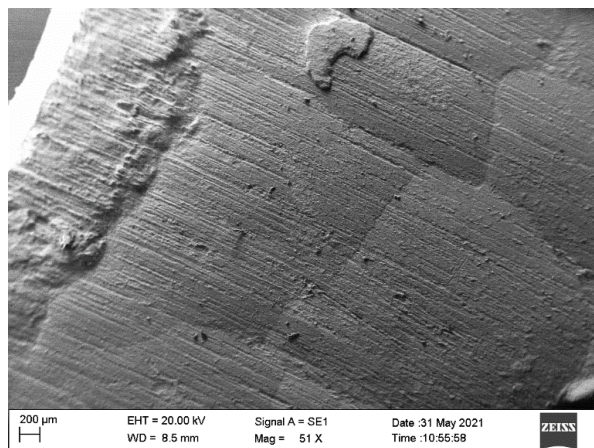


Figura 7.4.1 – Amostra de PC do Ensaio 3, sem limpeza por US.

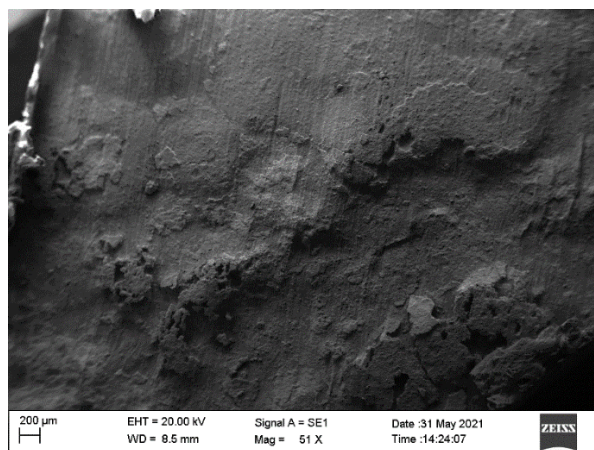


Figura 7.4.2 – Amostra de PC do Ensaio 3, com limpeza por US.

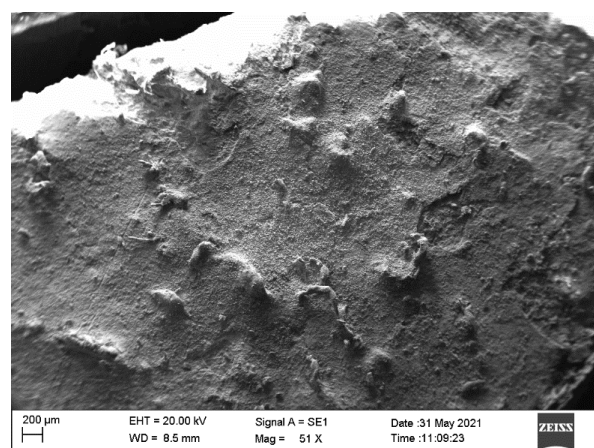


Figura 7.4.3 – Amostra de PC do Ensaio 4, sem limpeza por US.

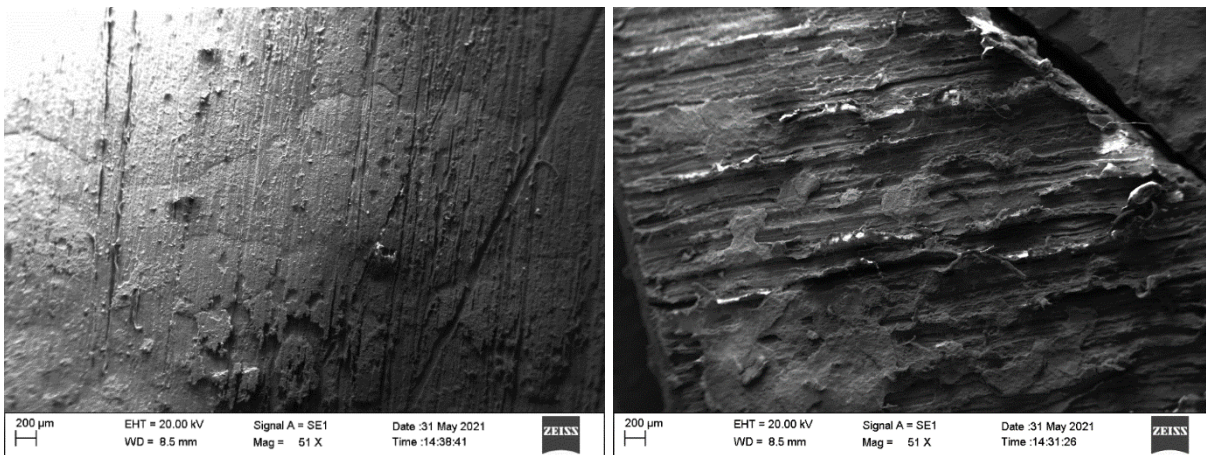


Figura 7.4.4 – Amostras de PC do Ensaio 4, com limpeza por US.

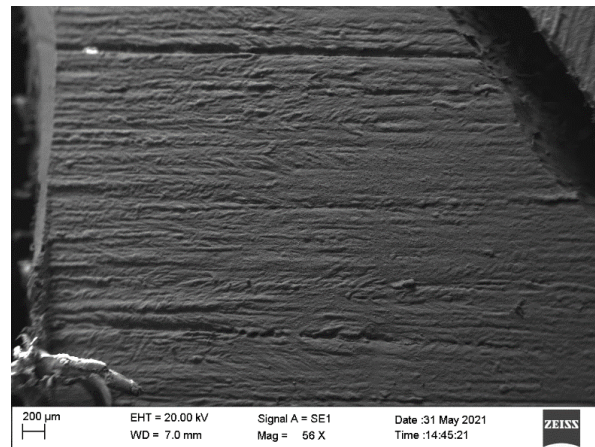


Figura 7.4.5 – Amostras de PA do Ensaio 5, com limpeza por US.

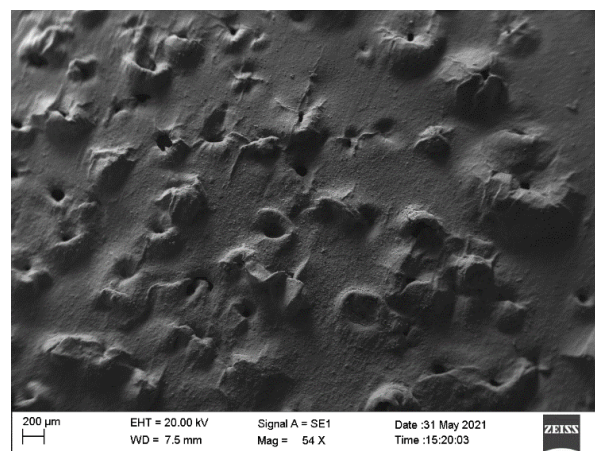


Figura 7.4.6 – Amostras de PA do Ensaio 6, com limpeza por US.

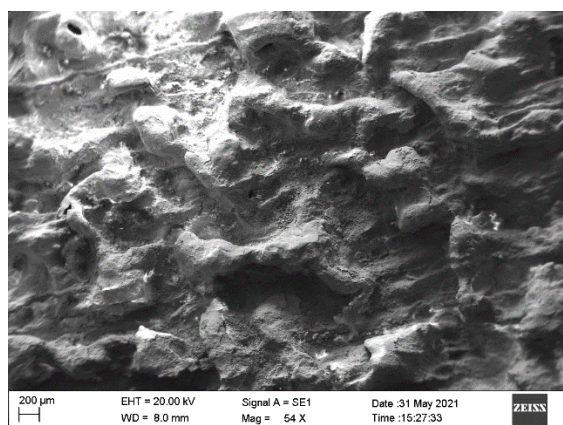


Figura 7.4.7 – Amostras de PA do Ensaio 7, com limpeza por US.

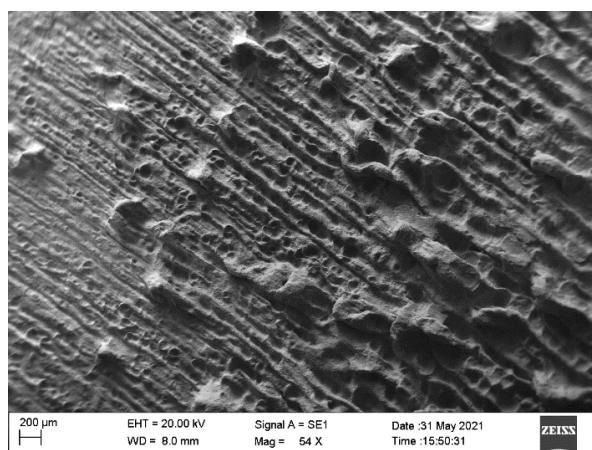


Figura 7.4.8 – Amostras de PA do Ensaio 8, com limpeza por US.

7.5. RUGOSIDADE

Tabela 7.5.1 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Ra.

ANOVA; Var.:Ra (μm); R-sqr=.98079; Adj.:.86552 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=4.598873 DV: Ra (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	59,4080	1	59,4080	12,91795	0,172757
(2)Partic.	25,4026	1	25,4026	5,52366	0,256101
(3)Pressão	0,0883	1	0,0883	0,01920	0,912336
(4)Intermit	16,3290	1	16,3290	3,55066	0,310608
(5)Tempo	16,4754	1	16,4754	3,58249	0,309433
(6)Lixa	117,0790	1	117,0790	25,45819	0,124559
Error	4,5989	1	4,5989		
Total SS	239,3813	7			

Tabela 7.5.2 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Ra.

ANOVA; Var.:Ra (μm); R-sqr=.48909; Adj.:.40394 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=20.38371 DV: Ra (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(6)Lixa	117,0790	1	117,0790	5,743752	0,053541
Error	122,3023	6	20,3837		
Total SS	239,3813	7			

Tabela 7.5.3 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rq.

ANOVA; Var.:Rq (μm); R-sqr=.97035; Adj.:.79244 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=11.03878 DV: Rq (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	75,8133	1	75,8133	6,86791	0,232066
(2)Partic.	22,2690	1	22,2690	2,01734	0,390532
(3)Pressão	0,1122	1	0,1122	0,01016	0,936038
(4)Intermit	38,3366	1	38,3366	3,47290	0,313535
(5)Tempo	38,9286	1	38,9286	3,52653	0,311507
(6)Lixa	185,7883	1	185,7883	16,83051	0,152210
Error	11,0388	1	11,0388		
Total SS	372,2868	7			

Tabela 7.5.4 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rq.

ANOVA; Var.:Rq (μm); R-sqr=.49905; Adj.:.41555 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=31.08308 DV: Rq (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(6)Lixa	185,7883	1	185,7883	5,977153	0,050142
Error	186,4985	6	31,0831		
Total SS	372,2868	7			

Tabela 7.5.5 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rku.

ANOVA; Var.:Rku; R-sqr=.87101; Adj.:.0971 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=.383907 DV: Rku					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	0,240645	1	0,240645	0,626830	0,573671
(2)Partic.	0,503757	1	0,503757	1,312185	0,456891
(3)Pressão	0,003101	1	0,003101	0,008077	0,942939
(4)Intermit	0,030938	1	0,030938	0,080588	0,823909
(5)Tempo	1,359188	1	1,359188	3,540410	0,310989
(6)Lixa	0,454820	1	0,454820	1,184713	0,473055
Error	0,383907	1	0,383907		
Total SS	2,976355	7			

Tabela 7.5.6 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rku.

ANOVA; Var.:Rku; R-sqr=.45666; Adj:.36611 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=.2695279 DV: Rku					
Factor	SS	df	MS	F	p
(5)Tempo	1,359188	1	1,359188	5,042849	0,065836
Error	1,617167	6	0,269528		
Total SS	2,976355	7			

Tabela 7.5.7 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rp.

ANOVA; Var.:Rp (μm); R-sqr=.98316; Adj:.88211 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=34.89121 DV: Rp (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	377,330	1	377,330	10,81448	0,187931
(2)Partic.	15,283	1	15,283	0,43801	0,627806
(3)Pressão	0,021	1	0,021	0,00060	0,984463
(4)Intermit	152,756	1	152,756	4,37807	0,283825
(5)Tempo	475,741	1	475,741	13,63497	0,168368
(6)Lixa	1015,716	1	1015,716	29,11094	0,116668
Error	34,891	1	34,891		
Total SS	2071,738	7			

Tabela 7.5.8 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rp.

ANOVA; Var.:Rp (μm); R-sqr=.49027; Adj:.40532 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=176.0036 DV: Rp (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(6)Lixa	1015,716	1	1015,716	5,770996	0,053129
Error	1056,022	6	176,004		
Total SS	2071,738	7			

Tabela 7.5.9 – Análise de variância considerando os efeitos de todos os fatores em Rv.

ANOVA; Var.:Rv (μm); R-sqr=.96911; Adj:.78374 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at tw o levels; MS Residual=38.2795 DV: Rv (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Polím.	175,965	1	175,9650	4,59685	0,277832
(2)Partic.	69,323	1	69,3230	1,81097	0,406843
(3)Pressão	9,330	1	9,3303	0,24374	0,708048
(4)Intermit	305,173	1	305,1735	7,97224	0,216695
(5)Tempo	51,357	1	51,3571	1,34163	0,453394
(6)Lixa	589,625	1	589,6247	15,40314	0,158830
Error	38,280	1	38,2795		
Total SS	1239,053	7			

Tabela 7.5.10 – Análise de variância considerando apenas o fator mais próximo do limite de significância para Rv.

ANOVA; Var.:Rv (μm); R-sqr=.47587; Adj.:38851 (ANOVA_tabela dados.sta) 6 factors at two levels; MS Residual=108.2381 DV: Rv (μm)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(6)Lixa	589,625	1	589,6247	5,447480	0,058322
Error	649,428	6	108,2381		
Total SS	1239,053	7			