

PRÓTESE ORTOPÉDICA FORMADA POR RESÍDUOS DO MÁRMORE BEGE BAHIA E POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

Data de aceite: 02/12/2023

Manuella de Lima Ribeiro

Roberto Carlos Da Conceição Ribeiro

RESUMO: Cerca de 980 milhões de pessoas no mundo apresentam algum tipo de doença física e necessitam utilizar algum tipo de prótese. No entanto, os custos de produção dessas peças são tão elevados que boa parte dessas pessoas não apresenta condição financeira de adquiri-las e vivem em condições degradantes. Dessa forma, tentar criar novos materiais de alta resistência e menor custo poderá facilitar a vida dessas pessoas. O objetivo deste trabalho é a geração de próteses ortopédicas utilizando polietileno de alta densidade (PEAD) reforçado com resíduos do beneficiamento do Mármore Bege Bahia por meio de impressão 3D. Para tal, previamente, o resíduo foi avaliado segundo critérios de toxicidade, periculosidade e inércia. Posteriormente, geraram-se compósitos, por meio de extrusão e injeção, formados por PEAD e resíduos de rochas ornamentais nas proporções de 10, 30 e 50%, em massa de resíduo, utilizando-se

como compatibilizante o ácido esteárico ou o anidrido maléico. Os compósitos foram avaliados mecanicamente por meio de impacto e flexão, antes e após a ação de agentes intempéricos (produtos químicos, SO₂ e névoa salina). Os resultados indicaram que o resíduo não apresenta toxicidade e é inerte. A aplicação de apenas 10% de resíduo na matriz polimérica foi capaz de aumentar a resistência ao impacto de 5 J/m para valores em torno de 40 J/m. A ação dos agentes de intemperismo reduziu a resistência para aproximadamente 30 J/m, porém os valores ainda são adequados se comparados à resistência do polímero puro. Tais resultados foram obtidos quando se utilizou o compatibilizante PE-MA. Dessa forma, conclui-se que a incorporação de apenas 10% de resíduo na matriz do PEAD, em presença de PE-MA como compatibilizante, permite a formação de um compósito que pode ser utilizado em impressoras 3D para geração de próteses com resistência mecânica requerida e baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: resíduos de rochas, próteses ortopédicas, impressão 3D.

ABSTRACT: About 980 million people in the world have some kind of physical illness and need to use some type of prosthesis. However, the production costs of such parts are so high that many of these people do not have financial condition to acquire them and living in degrading conditions. In this way, trying to create new materials of high resistance and lower cost could make life easier for these people. The objective of this work is the generation of orthopedic prostheses using high density polyethylene (HDPE) reinforced with residues generated in the cutting and processing of limestone ornamental rocks through 3D printing. To do it, previously, the waste was evaluated according to toxicity and inertia criteria. Afterwards, composites were generated by means of extrusion and injection, formed by HDPE and rock residues in the following proportions: 10, 30 and 50% by mass, using stearic acid or maleic anhydride as the compatibilizer. The composites were evaluated mechanically by means of impact and flexion, before and after the action of weathering agents (chemicals, SO₂ and salt spray). The results indicated that the residue is non-toxic and inert. The application of only 10% of residue in the polymer matrix was able to increase the impact resistance of 5 J.m⁻¹ to values around 40 J.m⁻¹. The action of the weathering agents reduced the resistance to values around 30 J.m⁻¹, but the values are still adequate when compared to the resistance of the pure polymer. These results were obtained when the compatibilizer PE-MA was used. In this way, it is concluded that with the incorporation of only 10% of the residual in the HDPE matrix, in the presence of PE-MA as compatibilizer, it allows the formation of a composite that can be used in 3D printers for the generation of mechanical strength required and low cost.

KEYWORDS: dimension stones waste, orthopedical prosthetics, 3D print.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2015), 978 milhões de pessoas no mundo sofrem com algum tipo de deficiência física. A grande maioria dessas pessoas não possui estrutura e nem mesmo condições financeiras para superar as dificuldades que a deficiência impõe e, conseqüentemente, se inserirem na sociedade. Desta forma, muitos acabam não podendo usufruir dos benefícios de uma prótese que, geralmente, são formadas por silicone e titânio e vendidas no mercado por mais de 50 mil dólares, dependendo do tipo de prótese (mão, dedos, pés, clavículas...).

Na tentativa de minimizar esse problema social, o setor polimérico vem tentando produzir materiais economicamente viáveis por meio do processamento em impressão 3D. No entanto, as próteses geradas por essa técnica não apresentam resistência mecânica mínima requerida. Dessa forma, torna-se necessária a inclusão de cargas minerais na matriz do polímero como agente reforçante.

O Brasil é o terceiro maior exportador mundial de rochas ornamentais (ABIROCHAS, 2015), setor que gera, durante seus processos de extração e beneficiamento, mais de 80% de resíduos sólidos. Tais resíduos, com composições químicas e mineralógicas conhecidas, podem ser aplicados em diversos setores industriais, como, por exemplo, o setor polimérico.

2. OBJETIVO

Gerar próteses ortopédicas por meio de impressão 3D, utilizando resíduo de calcário branco ornamental como carga na matriz do polietileno de alta densidade (PEAD).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais Utilizados

O resíduo é proveniente do corte do Mármore Bege Bahiae foi utilizado na granulometria inferior a 0,053 mm. O polímero utilizado foi o PEAD fornecido pela BRASKEM HA7260, com índice de fluidez 20g/10min e densidade 0,955 g/cm³. Já os compatibilizantes utilizados foram o polietileno enxertado com 0,26% de anidrido maleico (PE-MA) com índice de fluidez 1,5g/10min, e o ácido esteárico.

3.2 Caracterização do resíduo

3.2.1 Avaliação Química e Mineralógica

A determinação da composição química e mineralógica do resíduo foi realizada pela Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) do CETEM por meio das técnicas de FRX e DRX.

3.2.2 Classificação do resíduo e Avaliação Ecotoxicológica

O resíduo foi caracterizado segundo a Norma ABNT NBR 10.004:2004 quanto a classificação de resíduos sólidos (perigoso ou não perigoso/inerte e não inerte). A avaliação ecotoxicológica foi realizada segundo as metodologias descritas em ASTM E1676-04, ABNT-12648/2011 e ABNT-NBR 12713/2009.

3.3 Processamento dos compósitos

Foram processados compósitos de PEAD com 10, 30 e 50%, em massa, de resíduo e também com 5; 7,5 e 10% em massa de compatibilizante, alternando entre o PE-MA e o ácido esteárico, como indicado na Tabela 1. Cada composição foi processada primeiramente na extrusora dupla rosca da marca Brasil, com L/D=26, a velocidade de rotação de 67 r.p.m. e perfil de temperatura de 80-180°C. A velocidade do granulador foi de 50,2 r.p.m. e do dosador de 11,3 r.p.m. Posteriormente, os compósitos foram moídos e injetados em uma injetora modelo *Battenfeld Plus 35* a 190°C, produzindo corpos de prova para posteriores testes físicos.

Tabela 1: Composição dos compósitos

Corpo de prova	Resíduo (%)	Ácido esteárico (%)	PE-MA (%)
C1	10	5,0	0
C3	30	7,5	0
C4	50	5	0
C6	10	0	5,0
C8	30	0	7,5
C9	50	0	5,0

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.4.1 Ensaio Mecânicos de Flexão e Impacto Izod

O ensaio de flexão seguiu o procedimento descrito na norma ASTM D 790 e o ensaio de resistência ao impacto foi realizado segundo a norma ASTM D256.

3.4.2 Ensaio de Alterabilidade

Os corpos de prova foram expostos em câmaras de exposição ao SO₂ (ABNT NBR 8096), câmaras de névoa salina (ABNT NBR 8094) e ao ataque de produtos químicos (ABNT/NBR 13.818/1997). Após o período de ataque em cada ensaio, os corpos de prova foram avaliados novamente segundo ensaios mecânicos de flexão e impacto.

3.5 GERAÇÃO DA PRÓTESE

Após a determinação dos melhores teores de resíduo e compatibilizante na matriz polimérica, processou-se uma prótese humana (mão ou pé) utilizando o compósito como carga na impressora 3D da Divisão de Desenho Industrial (DvDI) do INT.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Resíduo

4.1.1 Análise Química e Mineralógica

A análise química do resíduo por meio da FRX apresentou teores de 18,8% de MgO, 32,7% de CaO, 1,1% de , 0,16% de e ainda 46,2% de perda por calcinação. Os baixos teores de óxidos de silício e ferro concluem menor abrasão e menos impurezas, facilitando o processamento dos compósitos. A análise mineralógica do resíduo por meio da DRX indicou a presença de picos característicos de dolomita e calcita, corroborando os resultados de FRX.

4.1.2 Classificação do resíduo e Avaliação Ecotoxicológica

Segundo os preceitos descritos na NBR 10.004, o resíduo pode ser classificado como inerte e não perigoso. Os resultados ecotoxicológicos indicaram que as amostras de *Daphnia* que estiveram em contato com o resíduo não sofreram alterações, classificando o resíduo como não tóxico. Os resíduos que ficaram em presença de algas não apresentaram toxicidade em boa parte das diluições, observando-se apenas uma tendência levemente tóxica em 100%.

4.2 Caracterização Mecânica

Na Figura 1, são apresentados os resultados de resistência ao impacto nos compósitos antes e após os ensaios de alterabilidade. Pode-se observar que a adição de carga mineral é responsável pelo aumento da resistência mecânica, uma vez que, sem carga, o polímero puro apresenta valores em torno de 5,0 J/m (MuLinari *et al*, 2009). Pode-se verificar nas barras azuis, que após a inserção gradativa de carga, chega-se a 35 J/m, como observado nos materiais C1 a C4. Verifica-se também, que o mesmo comportamento é observado nos materiais C6 a C8, chegando, porém, a valores em torno de 40 J/m devido ao maior efeito de interação que o PE-MA exerce no compósito.

Após a ação dos agentes de alterabilidade, verifica-se que há uma queda nos valores de resistência ao impacto em todos os corpos de prova. Os reagentes NH_4Cl , NaClO , ácido láctico, ácido cítrico e HCl , reduzem a resistência de cerca de 35 J/m para valores em torno de 20 J/m nos compósitos que apresentam ácido esteárico como compatibilizante (C1 a C4). Já os corpos de prova os que apresentavam PE-MA apresentam uma redução para valores em torno de 25 J/m, comprovando mais uma vez o melhor efeito desse compatibilizante. Em relação à exposição ao SO_2 e à névoa salina, verifica-se uma queda mais significativa em todos os corpos de prova para valores em torno de 15 J/m (C1 a C4) e de cerca de 20 J/m (C6 a C9), indicando maior efeito desses poluentes na estrutura dos compósitos. No entanto, vale ressaltar que todos os valores encontrados são superiores aos valores do polímero isento de carga (cerca de 5J/m), caracterizando que o reforço mecânico ainda é adequado.

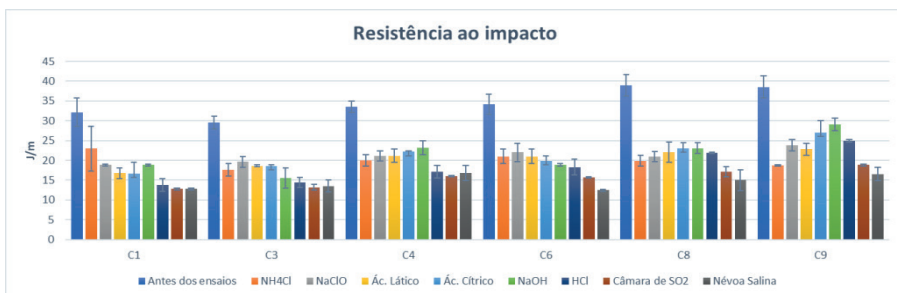


Figura 1 – Resistência ao impacto Izod (J/m).

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a aplicação de resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais calcárias na matriz do PEAD é tecnicamente viável, uma vez que o resíduo apresenta composição química (>50% CaO e MgO) e mineralógica (essencialmente calcita) homogênea, granulometria adequada (0,053 mm), é classificado como inerte e não perigoso, não apresenta toxicidade e proporcionou aumento da resistência mecânica do polímero, mesmo após a ação de agentes de intemperismo. Além disso, conclui-se que o compatibilizante PE-MA favorece com mais eficácia a interação entre o polímero e a carga mineral. Dessa forma, é possível a geração de próteses ortopédicas, utilizando-se o método de impressão 3D, uma vez que com a adição de apenas 10% de carga, o reforço mecânico já foi satisfatório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.648. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094/83: Ensaio de Corrosão por Exposição à Névoa Salina. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8095/83: Ensaio de Corrosão por Exposição à Umidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM. D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Philadelphia: ASMT, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Filadélfia: ASTM, 1984.

LIMA, A. B. T., Aplicações de Cargas Minerais em polímeros. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil), 2007.

LACERDA, G. F., Produção de próteses médicas a partir de compósitos poliméricos formados com resíduos de rochas e PLA. In: XXII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CETEM. Rio de Janeiro (Brasil), 2016.

MULLINARI, D. R., HERMAN J. C., VOORWALD, MARIA ODILA H. CIOFFI, MARIA LÚCIA C. P. DA SILVA, GEORGE J. M. Rocha, Resistência ao impacto dos compósitos pead reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar, Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.