



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



## **Bioativação superficial do PEUAPM com hidroxiapatita**

Bruna Gruber Fernandes  
00143164

Orientador:  
Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientadores:  
Antônio Shigueaki Takimi  
Eubirajara Bezerra de Medeiros

Dezembro, 2009

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| RESUMO .....   | 1  |
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 3  |
| 2. OBJETIVO .....  | 5  |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                       | 6  |
| 3.1. BIOMATERIAIS .....  | 6  |
| 3.1.1. CLASSIFICAÇÃO.....  | 8  |
| 3.1.2. APLICAÇÕES .....  | 11 |
| 3.2. BIOCERÂMICAS.....   | 12 |
| 3.2.1 FOSFATOS DE CÁLCIO .....                                       | 13 |
| 3.2.2 HIDROXIAPATITA.....  | 14 |
| 3.3 BIOPOLÍMEROS .....   | 17 |
| 3.3.1. POLIETILENO.....  | 17 |
| 3.3.2. PEUAPM .....  | 18 |
| 3.4. ASPERSÃO TÉRMICA.....   | 21 |
| 3.4.1. REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA .....                         | 24 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....                                    | 29 |
| 4.1. MATERIAIS.....  | 29 |
| 4.1.1. HIDROXIAPATITA .....  | 29 |
| 4.1.2. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR.....                 | 29 |
| 4.2. DEPOSIÇÃO DA HIDROXIAPATITA .....                               | 29 |
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO.....   | 30 |
| 4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....                                      | 30 |
| 4.3.3. MEV .....   | 31 |
| 4.3.4. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)..... | 31 |
| 4.4. BIOCMPATIBILIDADE .....   | 32 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....                       | 32 |
| 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....  | 32 |
| 5.2. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA .....                      | 33 |
| 5.3. AVALIAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS.....                            | 34 |
| 5.4. BIOCMPATIBILIDADE .....   | 38 |
| 6. CONCLUSÕES .....  | 42 |
| 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....                            | 43 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                  | 44 |

## RESUMO

A motivação do desenvolvimento do trabalho foi a melhora da fixação ao tecido ósseo do componente craniano de uma prótese de articulação temporomandibular. Esta peça é produzida em polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) devido as suas características tribológicas. Na prótese em questão, o PEUAPM faz par tribológico com um liga de cromo-cobalto, apresentando baixo coeficiente de atrito.

Este trabalho tem o objetivo de desenvolver uma técnica de bioativação superficial de um material biotolerável. Através da aspensão térmica hipersônica de hidroxiapatita buscou-se melhorar as características de biocompatibilidade do PEUAPM.

O substrato de PEUAPM foi aspergido com partículas de hidroxiapatita e o depósito foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS). Obteve-se uma superfície com partículas de hidroxiapatita incrustadas.

Foram observados dois comportamentos de fixação das partículas ao substrato devido aos diferentes tamanhos de partículas presentes no pó. Partículas pequenas, menores de 10  $\mu\text{m}$ , foram fundidas na chama e se aderiam ao substrato formando partículas esféricas. As partículas maiores, de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , só foram fundidas externamente e se incrustaram ao substrato por deformação devido à alta energia de impacto. Devido à grande força de impulsão estas partículas sofreram fratura ao impactarem no substrato.

A avaliação da biocompatibilidade foi feita com ensaio de imersão em fluido corporal simulado (SBF) por 48 horas. Nas amostras sem aspensão de hidroxiapatita não houve precipitação de apatita, demonstrando sua não bioatividade. As amostras que sofreram aspensão de hidroxiapatita tiveram um melhor desempenho em relação a bioatividade pois ocorreu precipitação de apatita na superfície.

A técnica desenvolvida demonstrou ser aplicável no alcance do objetivo. É uma abordagem diferente no que diz respeito das características do revestimento. Não se buscou uma camada continua de hidroxiapatita, mas sim uma incrustação

de partículas que fossem firmemente aderidas ao substrato. Mesmo sem formar uma camada contínua as partículas de hidroxiapatita presentes no PEUAPM melhoram a biocompatibilidade do implante.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde muito tempo o homem utiliza materiais naturais ou sintéticos na tentativa de substituir órgãos ou tecidos perdidos ou deteriorados na intenção de melhorar a qualidade de vida ou aumentar a longevidade. Existem relatos da procura de soluções para perda de dentes utilizando vários tipos de materiais como marfim e ouro. A partir da II Guerra Mundial se iniciou uma investigação e desenvolvimento de novos materiais que tiveram reflexos na evolução das soluções terapêuticas.

Recentemente pesquisadores começaram a desenvolver pesquisas com a finalidade de conceber materiais com características adequadas para restauração e substituição de tecidos ou órgãos. As pesquisas começaram com materiais de origem biológica, como enxertos ósseos que podem ser autógenos, o material é removido do mesmo indivíduo em que o enxerto será usado; alógenos, tecido removido do cadáver de um indivíduo da mesma espécie; e xenógenos, tecido retirado de um doador de uma espécie diferente do receptor.

Atualmente pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de desenvolver, investigar ou aprimorar materiais com características mecânicas e biológicas compatíveis com a aplicação a que se destina com um desempenho satisfatório. Ou seja, esses materiais devem apresentar biocompatibilidade (capacidade de funcionar com uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica), biofuncionalidade (capacidade de desempenhar uma função desejada, semelhante ao qual está substituindo) e processabilidade.

Para alcançar as propriedades desejadas em um implante, muitas vezes é necessária a combinação de diferentes biomateriais. A hidroxiapatita é um material que apresenta alta biocompatibilidade devido à semelhança com a fase mineral dos tecidos ósseos. Porém, seu uso é restrito devido às pobres propriedades mecânicas que impedem o uso em aplicações que envolvam carregamentos mecânicos. Já os metais possuem características mecânicas compatíveis com carregamentos mecânicos, mas nem sempre apresentam boa biocompatibilidade, podendo sofrer corrosão, fadiga entre outros danos. Materiais poliméricos pode ser uma alternativa para alguns implantes, pois suas propriedades mecânicas podem ser facilmente

ajustadas às necessidades de aplicações específicas. Além disso, algumas etapas de processamento, como usinagem, são facilitadas em comparação com materiais metálicos como aço inoxidável e titânio.

Buscando aumentar a biocompatibilidade de implantes metálicos e poliméricos, muitas técnicas foram desenvolvidas para se produzir revestimentos com materiais bioativos como biovidros e cerâmicas de fosfato de cálcio.

Diversos tipos de implantes e próteses foram desenvolvidos nos últimos anos para melhorar a qualidade de vida de uma população com cada vez maior expectativa de vida. Próteses totais de quadril, próteses de joelho e próteses da articulação temporomandibular fazem uso da combinação de materiais para atender as solicitações mecânicas de carregamento e condições de desgaste abrasivo.

A prótese da articulação temporomandibular é formada por dois componentes: componente mandibular e componente craniano. O componente mandibular é feito de titânio e fixado à mandíbula por parafusos. O componente craniano é uma peça de polietileno de ultra alto peso molecular, para atender às necessidades tribológicas de uma prótese articulada, porém, a fixação ao crânio feita com o uso de parafusos de titânio pode ser melhorada. Uma opção é a bioativação da superfície que faz contato com o osso. Esta bioativação pode ser feita com o revestimento da parte de interesse da prótese com hidroxiapatita.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma nova metodologia para deposição de materiais bioativos sobre a superfície de implantes de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) de forma a melhorar a osseointegração deste tipo de material. Procurou-se investigar a viabilidade da obtenção de uma superfície bioativa através da deposição de um revestimento descontínuo de hidroxiapatita, empregando equipamentos e materiais convencionais, porém adotando uma metodologia de deposição diferente dos métodos de deposição convencionais, onde as partículas de hidroxiapatita ficam aprisionadas na superfície do PEUAPM devido à elevada velocidade de impacto impostas a elas.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. BIOMATERIAIS**

Atualmente, a definição mais aceita de biomateriais é a definida pela Conferência de Consenso em Biomateriais para aplicações clínicas de 1982. Definiu-se biomaterial como “Toda substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregado como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais” (WILLIAMS, 1987). Outras definições também são dadas, biomateriais são tudo que, de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo que esteja localizado fora do corpo. (PARK, 1979). De forma abrangente, na categoria de biomateriais, são incluídos os materiais utilizados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia. A Figura 3.1 mostra exemplos de biomateriais e suas aplicações no corpo humano.



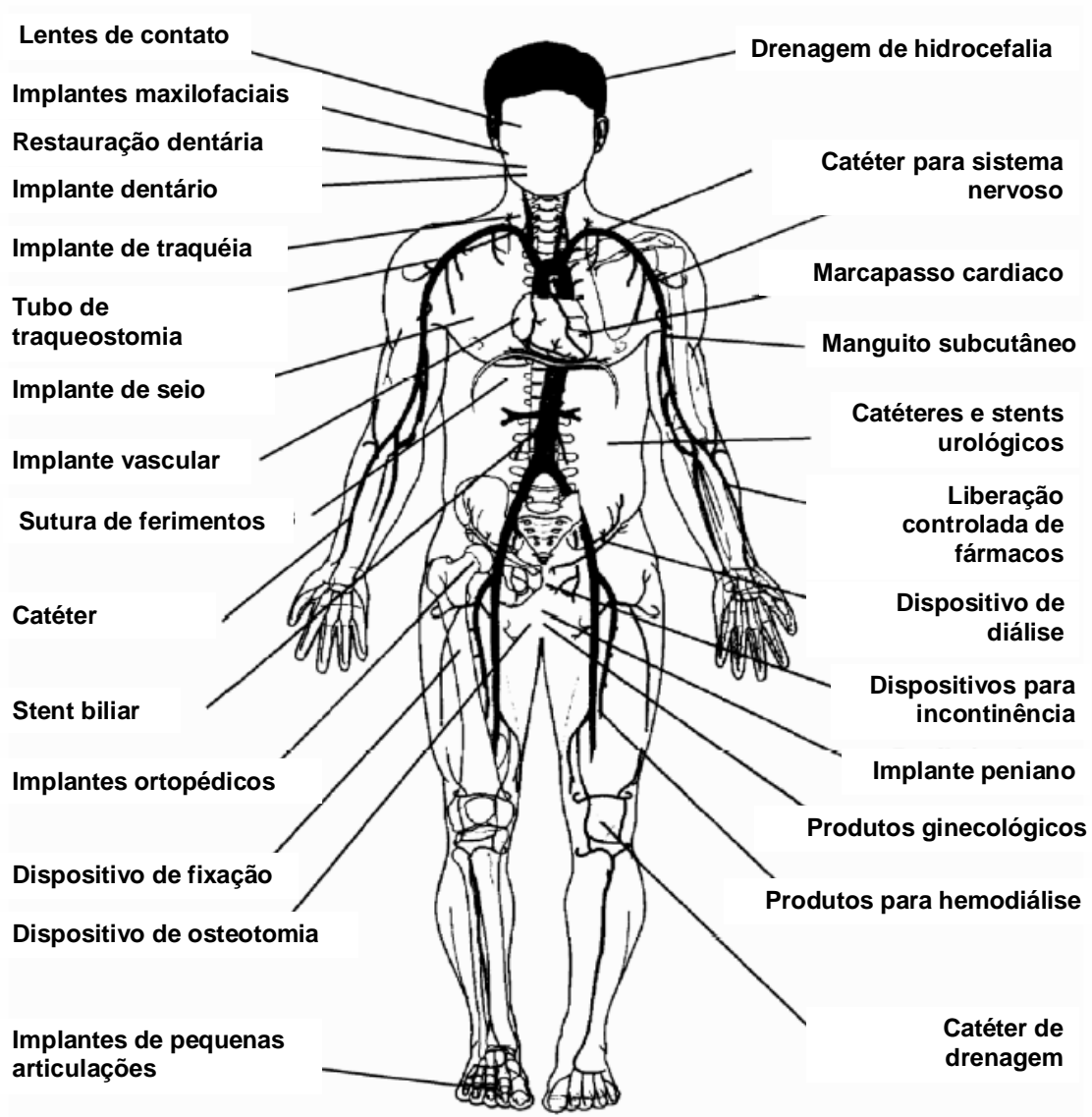


Figura 3.1 – Ilustrações de vários implantes e dispositivos utilizados para substituir ou melhorar a função dos tecidos doentes ou órgãos perdidos. (Adaptação de HILL, 1998).

Biomateriais devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros. Quando ocorre uma resposta adequada dos tecidos hospedeiros o material é considerado biocompatível. Biocompatibilidade é a habilidade de um material cumprir, com uma resposta apropriada, uma aplicação específica. Um material é biocompatível quando o próprio material e seus possíveis produtos de degradação são tolerados pelos tecidos envoltórios e não causa danos ao organismo em qualquer tempo. Um material implantado tem biocompatibilidade ótima quando ocorre a formação de tecido normal na superfície e quando se

estabelece uma interface continua com o meio biológico capaz de suportar as solicitações impostas.

Para que o material seja implantável deve atender alguns requisitos (RAVAGLIOLI, 1992):

- O material deve ser biocompatível, ou seja, sua presença não deve causar efeitos nocivos no local do implante ou no sistema biológico;
- Os tecidos não devem causar a degradação do material, como por exemplo, corrosão em metais, ou pelo menos de forma tolerável;
- O material deve ser bifuncional, ou seja, deve ter as características mecânicas adequadas para cumprir a função desejada, pelo tempo desejado;
- O material deve ser esterilizável.

Além de ser biocompatível o implante deve ser biofuncional, ou seja, desempenhar de imediato e com êxito sua função específica da parte do corpo que está sendo substituída. Mesmo materiais considerados quimicamente inertes podem apresentar degradação quando implantados, considerando-se que o meio fisiológico pode ser bastante agressivo. Esses problemas também são abordados no estudo da biofuncionalidade (HENCH, 1999).

### 3.1.1. CLASSIFICAÇÃO

O corpo humano pode reagir de diferentes formas quando entra em contato com um implante. A reação do organismo pode variar podendo depender do material utilizado e da carga aplicada. Nenhum material de implante é sempre inerte quando em contato com os fluidos corpóreos, sendo que todos causam um tipo de resposta no tecido hospedeiro (WILSON, 1997). Os biomateriais podem ser classificados de acordo com seu comportamento em meio fisiológico em (HENCH, 1999):

- **Biotoleráveis:** materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo separados do tecido hospedeiro pela formação de um envoltório de tecido fibroso. Esta camada é induzida pela liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. A espessura da camada e sua

composição dependem do tipo de material usado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formado, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a maioria dos metais.

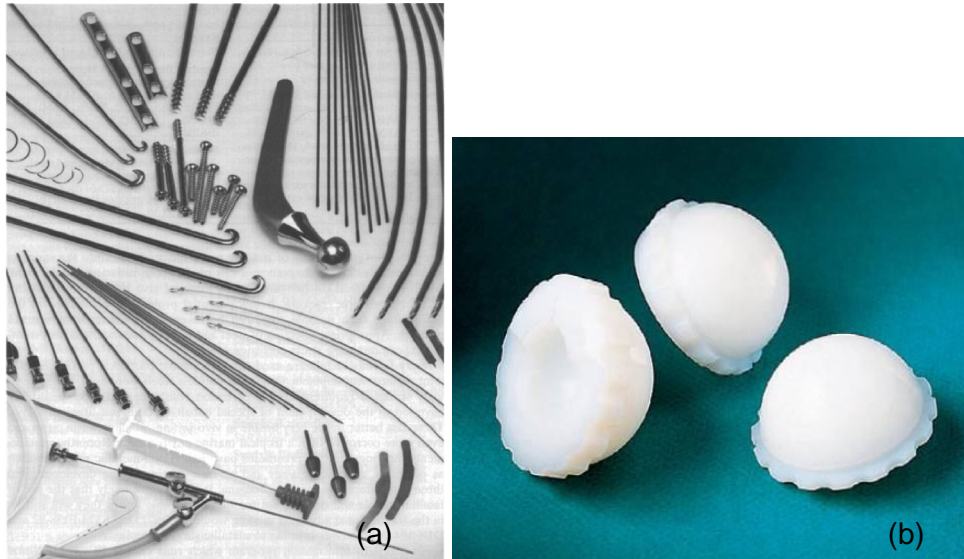


Figura 3.2 – Exemplos de materiais biotoleráveis: (a) aço inoxidável (b) acetábulo de polietileno para prótese total de quadril.

- **Bioinertes:** são biomateriais também tolerados pelo organismo, mas não ocorrem reações químicas entre o material e o tecido. A formação de envoltório fibroso é mínima. O material não libera nenhum tipo de componente ou então em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima. A resposta fagocitária será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.



Figura 3.3 – Placas de titânio para fixação de fragmentos ósseos.

- **Bioativos:** esta classe de biomateriais tem a capacidade de realizar ligações químicas com o tecido ósseo, um fenômeno chamado de osteointegração. Em função da similaridade química entre esses materiais e a parte mineral óssea, os tecidos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

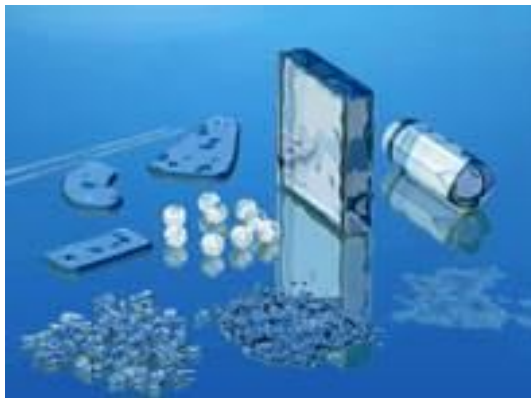


Figura 3.4 – Produtos de biovidro em diferentes formas de apresentação: pó, granulado, blocos e placas.

- **Reabsorvíveis:** materiais que após certo período de tempo em contato com os tecidos acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Lentamente, esses materiais são substituídos pelo tecido hospedeiro. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função

de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos destes materiais são: o fosfato tricálcico (TCP) e o ácido poliláctico.



Figura 3.5 – Implantes poliméricos reabsorvíveis.

### 3.1.2. APLICAÇÕES

Os avanços da medicina e a melhor qualidade de vida aumentaram a expectativa de vida do homem. Este fato gera uma maior preocupação com as doenças relacionadas à velhice, como a osteoporose. Problemas ósseos também atingem os jovens devido a acidentes ou malformações. É grande o número de pesquisas em busca de alternativas para solução destes problemas de saúde.

A pesquisa de materiais e técnicas para tratamentos de tecidos duros tem sido mais desenvolvida que a de tecidos moles. Biomateriais usados na reposição de tecidos moles são muito diferentes daqueles usados na substituição de tecidos duros.

A ampla faixa de composição, as diferentes aplicações dos biomateriais e a variação das formas em que são utilizados, fazem da pesquisa um trabalho interdisciplinar devido aos fatores analisados, como: rotas de síntese, variadas formas de processamento, qualidade de esterilidade química e resposta do tecido hospedeiro (KAWACHI, 2000).

A Tabela 3.1 mostra os principais biomateriais, suas vantagens, desvantagens e exemplos.

Tabela 3.1 – Classes de biomateriais, vantagens, desvantagens e exemplos de uso (PARK, 1979).

| Material   | Vantagens  | Desvantagens  | Exemplos  |
|--|--|---|---|
| <b>Polímeros</b><br>Poliétileno<br>PTFE<br>Poliéster<br>Poliuretano<br>PMMA<br>Silicone                            | Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade, resiliência   | Baixa resistência mecânica, pode ser degradável, deformação com o tempo | Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial; oftalmologia |
| <b>Metais e ligas</b><br>Aço inoxidável<br>Ligas de titânio<br>Ligas de cromo-cobalto                              | Resistência mecânica, resistência ao desgaste, tenacidade  | Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, alta densidade  | Fixação ortopédica (pinos, parafusos, placas, fios, hastes); implantes dentários  |
| <b>Cerâmicas e Vidros</b><br>Alumina<br>Zircônia<br>Carbono<br>Fosfatos de cálcio<br>Porcelana<br>Vidros bioativos | Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, resistência a compressão                    | Fragilidade, baixa tenacidade, baixa resistência mecânica à tensão      | Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, traquéias artificiais   |
| <b>Compósitos</b><br>Fibras de carbono e polímero<br>Carbono-carbono<br>Fosfato de cálcio e colágeno               | Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta resistência mecânica, feito sob medida | Difícil fabricação  | Válvula cardíaca, implantes de articulações, cimento ósseo, resinas dentárias   |

### 3.2. BIOCERÂMICAS

Em 1894, Dreesman relatou o uso de gesso como um possível substituto para osso (DREESMAN, 1894). A alumina ( $Al_2O_3-\alpha$ ) foi a primeira biocerâmica com uso mais difundido, devido a sua biocompatibilidade, elevada resistência mecânica e alta resistência ao desgaste (HULBERT, 1970). Atualmente a alumina é empregada em próteses totais de quadril na substituição da cabeça do fêmur e na substituição de dentes.

Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia ( $ZrO_2$ ), o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente.

O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no revestimento de próteses ou na associação com outros materiais. Uma classificação agrupa as biocerâmicas em quatro grupos, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Classificação das biocerâmicas, tipo de interação com tecido e exemplos (HENCH, 1998).

| <b>Tipo de biocerâmica</b> | <b>Interações com os tecidos</b>                           | <b>Exemplos</b>                             |
|----------------------------|--|---|
| Inertes                    | Não há interações químicas nem biológicas                  | Alumina                                     |
| Porosas                    | Ocorre o crescimento interno dos tecidos através dos poros | Aluminatos e hidroxiapatita porosos         |
| Bioativas                  | Ocorre uma forte ligação na interface osso-implante        | Biovidros, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas |
| Reabsorvíveis              | O material é degradado e substituído pelos tecidos         | Gesso e fosfato tricálcico                  |

Uma das desvantagens apresentadas pelas biocerâmicas é a reduzida resistência mecânica, que restringe seu uso às regiões que não com baixa sollicitação mecânica. Uma forma de contornar tal restrição é a utilização de materiais revestidos com cerâmicas.

### 3.2.1 FOSFATOS DE CÁLCIO

As biocerâmicas de fosfato de cálcio têm destaque por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de respostas a corpos estranhos e inflamações, e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Tais características positivas podem ser explicadas pela natureza química destes materiais que por serem formados basicamente de íons cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (KAWACHI *et al.*, 2000).

Os fosfatos de cálcio costumam ser classificados conforme sua razão molar Ca/P. A Tabela 3.3 mostra compostos de fosfato de cálcio

Tabela 3.3 - Classificação e algumas propriedades dos principais compostos de fosfato de cálcio (HENCH, 1999).

| Composto                           | Sigla | Fórmula química  | Ca/P | Resposta biológica          |
|------------------------------------|-------|--|------|-----------------------------|
| Metafosfato de Cálcio              | CMP   | $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$                                       | 0,5  | Forte atividade macrofágica |
| Piroforfato de Cálcio              | CPP   | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                | 1    | Forte atividade macrofágica |
| Fosfato Dicálcico Anidro           | DCP   | $\text{CaHPO}_4$   | 1    | Fraca atividade macrofágica |
| Fosfato Dicálcico Dihidratado      | DCPD  | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       | 1    | Fraca atividade macrofágica |
| Fosfato Octacálcico Pentahidratado | OCP   | $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1,33 | Absorvível                  |
| Fosfato Tricálcico                 | TCP   | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                     | 1,5  | Absorvível                  |
| Hidroxiapatita                     | HA    | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$                     | 1,67 | Ativo biologicamente        |
| Fosfato Tetracálcico               | TeCP  | $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$                             | 2    | Sem relevância clínica      |

Os fosfatos de cálcio são reabsorvidos e dependem do produto de solubilidade do material e do pH local no meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, como a fagocitose, a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local.

A velocidade de reabsorção pode aumentar com o aumento da área superficial, com o decréscimo da cristalinidade e, no caso da hidroxiapatita, pela substituição de  $\text{CO}_3^{-2}$  nos sítios de fosfato e por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  nos sítios de cálcio.

### 3.2.2 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HA) é um fosfato de cálcio hidratado ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), componente majoritário (cerca de 95%) da fase mineral dos ossos e dentes humanos. A hidroxiapatita é o principal componente inorgânico do osso, atuando como reserva de cálcio e fósforo. A hidroxiapatita biológica pode apresentar íons como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2+}$ .



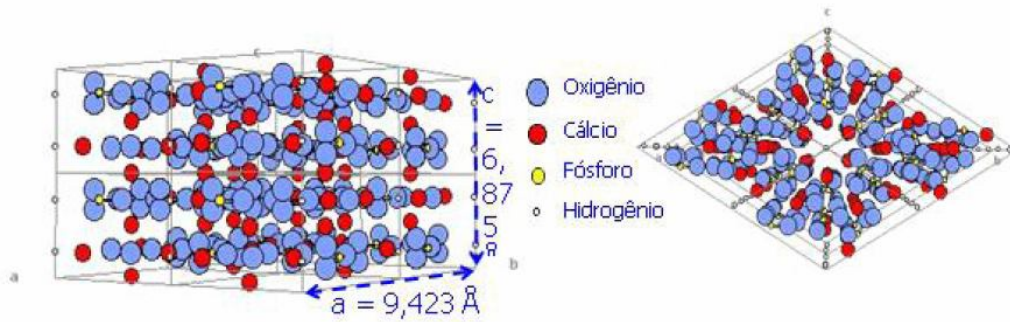


Figura 3.6 – Estrutura cristalina da hidroxiapatita (AOKI, 1991).

A hidroxiapatita é um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos devido à similaridade com a fase mineral dos tecidos ósseos. Apresenta osteocondutividade, favorecimento do crescimento ósseo, estabelecendo ligações químicas com o tecido ósseo. Células como fibroblastos e osteoblastos não distinguem a hidroxiapatita e a superfície óssea.

A HA pode ser sintetizada e usada para produzir várias formas de implante (sólidos ou porosos) ou como revestimento em outros implantes.

A solubilidade da hidroxiapatita sintética é extremamente baixa, sendo que para hidroxiapatita sinterizada a taxa de solubilidade em tecido subcutâneo é cerca de 0,1 mg/ano. Entretanto a hidroxiapatita pode apresentar-se em diferentes formas, porosidade, cristalinidade, defeitos cristalinos, entre outros, o que interfere diretamente na solubilidade e capacidade de absorção pelo organismo do material. Assim, é possível obter-se hidroxiapatita desde praticamente não absorvível até totalmente absorvível em meio fisiológico em função dos diferentes métodos e condições de obtenção.

Existe uma ampla faixa de propriedades mecânicas das HAs produzidas sinteticamente, conforme mostra a Tabela 3.4. As variações são conseqüências da variação da estrutura cristalina devido às diferenças nos processos de produção. (PARK, 1979).

Tabela 3.4 – Propriedades físicas da hidroxiapatita sintética

| Propriedades                            | Valor  |
|---|--------|
| Módulo de Elasticidade (GPa)            | 40-117 |
| Resistência à compressão (MPa)          | 294    |
| Resistência à flexão                    | 147    |
| Dureza (Vickers, GPa)                   | 3,34   |
| Coefficiente de Poisson                 | 0,27   |
| Densidade (teórica, g/cm <sup>3</sup> ) | 3,16   |

Existem diversos métodos de obtenção de hidroxiapatita, o mais divulgado é o método via úmida. Outros métodos são via seca, método hidrotermal e método dos alcóxicos, mecanossíntese. Controles rigorosos de síntese devem ser utilizados para que a hidroxiapatita produzida tenha propriedades compatíveis. Partindo de diferentes pós é possível a obtenção de diferentes morfologias e formas que incluem técnicas de processamento tradicionais e avançados.

O método por **via úmida** satisfaz as propriedades de biocompatibilidade. A desvantagem é a obtenção de pós com partículas aglomeradas que formam grânulos quando consolidadas. Este método produz pós com baixa ou nenhuma cristalinidade.

O processamento por via úmida apresenta-se de duas formas: uma delas envolve reações de neutralização de soluções ácidas e alcalinas e a outra envolve reações entre sais de fosfato de cálcio.

A técnica de reação ácido-base gera partículas pequenas, menores de 1µm e com baixa cristalinidade. É o método mais apropriado para produção industrial, pois o subproduto de reação é a água. A reação envolvendo ácido fosfórico e hidróxido de cálcio é muito utilizada pela comunidade científica. O método por reações de sais produz partículas menores de 10 µm e com baixa cristalinidade.

O pó obtido pelo método de **via seca** tem uma estequiometria heterogênea, mas sem a presença de aglomerados. É um método utilizado para produção de hidroxiapatita com partículas muito finas e excelente cristalinidade.

O método **hidrotermal** faz uso de temperatura e pressão. A hidroxiapatita é obtida com maior tamanho de cristalito e poucos defeitos na rede cristalina.

Filmes finos de hidroxiapatita podem ser produzidos pelo **método dos alcóxidos**.

Monocristais de apatita são obtidos pelo método por fluxo, porém o produto não é puro.

3.3 Produtos em nível comercial podem ser obtidos pelo método da **mecanosíntese** com um bom controle da microestrutura resultante. Reações de estado sólido são promovidas em moinhos de alta energia.

### **3.3 BIOPOLÍMEROS**

Materiais poliméricos apresentam uma grande variedade de aplicações para a implantação, uma vez que pode ser facilmente fabricados em muitas formas: fibras, tecidos, filmes, hastes e líquidos viscosos. Polímeros são muito semelhantes aos componentes do tecido poliméricos naturais como o colágeno. Em alguns casos é possível conseguir uma ligação entre polímeros sintéticos e polímeros de tecidos naturais. Exemplos incluem a ligação da proteína heparina na superfície de polímeros (silicone, borrachas de uretano, etc.) para a prevenção da coagulação do sangue, e o uso de cianoacrilatos como adesivos de tecidos.

Polímeros adesivos podem ser usados para fecharem feridas ou ajustar implantes ortopédicos no lugar. Sempre que possível, devem ser usadas as normas ASTM para as especificações e os testes para obter resultados melhores e mais uniformes.

#### **3.3.1. POLIETILENO**

Polietileno e polipropileno e seus copolímeros são chamados de poliolefinas. Eles são termoplásticos lineares. O polietileno é disponível comercialmente em cinco principais grades: i) baixa densidade (PEBD); ii) alta densidade (PEAD); iii) linear de baixa densidade (PELBD); iv) muito baixa densidade (PEMBD); e v) ultra alto peso molecular (UHMWPE). Polietileno pode ser facilmente cristalizado. É quase impossível produzir polietileno não cristalino devido aos pequenos grupos de hidrogênio, que causam alta mobilidade das cadeias. O polietileno tem a seguinte estrutura repetitiva:

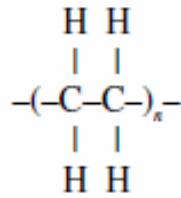


Figura 3.9 – Monômero do polietileno.

O primeiro polietileno foi sintetizado por reação com etileno em altas pressões (100-300 MPa) na presença de catalisador (peróxido) para iniciar a polimerização. O processo produziu polietileno de baixa densidade. Com o uso de catalisador de Ziegler (estereoespecífico), polietileno de alta densidade pode ser produzido em baixas pressões (10MPa). Ao contrário do polietileno de baixa densidade, o polietileno de alta densidade não contém ramificações. O resultado é um melhor empacotamento das cadeias, o que aumenta a densidade e a cristalinidade. A cristalinidade do PE de baixa densidade é em torno de 50 a 70% e a cristalinidade do PE de alta densidade é em torno de 70 a 80%.

### 3.3.2. PEUAPM

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polietileno linear com peso molecular extremamente elevado. Seu peso molecular médio pelo peso,  $M_p$ , é de aproximadamente  $4 \times 10^6$ g/mol. (CALLISTER, 1999).

Algumas características do PEUAPM são:

- Resistência ao impacto extremamente elevada;
- Alta resistência ao desgaste e a abrasão;
- Baixo coeficiente de atrito;
- Superfície autolubrificante e não aderente;
- Boa resistência química aos solventes normalmente encontrados;
- Excelentes propriedades a baixas temperaturas;
- Características excepcionais de absorção de energia;

- Isolante elétrico.

O PEUAPM é usado para fabricação de implantes ortopédicos, especialmente para superfícies de carga como articulação total do quadril e joelho. Um PEUAPM foi introduzido pela DuPont apresenta um acréscimo na cristalinidade. Uma vez que as cadeias são mais entrelaçadas, e região amorfa é reduzida, assim reduzindo a possibilidade de uma reação do meio (normalmente corrosão). O PE mais cristalino também apresenta melhores propriedades mecânicas (maior dureza, módulo de elasticidade, tensão de ruptura). Além disso, propriedades de fluência são superiores, fator importante para produção de próteses articuladas. Extrusão convencional ou processo de modelagem são difíceis de serem empregados devido à alta viscosidade do fundido.

O PEUAPM é utilizado para produzir o componente acetabular de próteses totais de quadril. Outra aplicação é no componente craniano de prótese total de articulação temporomandibular.

O uso do PEUAPM é amplo em próteses articuladas devido as características tribológicas do material, ou seja, o baixo índice de fricção. Isso retarda o desgaste devido aos esforços que sofre uma prótese articulada.

Uma desvantagem deste material é a ausência de bioatividade, ele é um material biotolerável. O PEUAPM não é capaz de fazer ligação com o tecido ósseo, dificultando a fixação do mesmo. Alguns acetábulos de prótese total de quadril possuem uma casca metálica ou utilizam parafusos para melhorar a fixação. Para melhorar a fixação de componentes cranianos de próteses temporomandibulares, além de parafusos, uma malha de titânio é aplicada por prensagem à quente.



Figura 3.10 – Componente craniano prótese total de articulação temporomandibular.

Polietileno pode ser usado na forma sólida ou porosa. Testes de biocompatibilidade para materiais não porosos (F981) e porosos (F639 e 755) são orientados por normas ASTM.

As propriedades típicas médias do polietileno de alta densidade (PEAD) e do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) são dados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Propriedades do PEAD e PEUAPM (EDIDIN, 2000).

| Propriedade                                     | PEAD        | PEUAPM            |
|---|-------------|-------------------|
| Peso Molecular ( $10^6$ g/mol)                  | 0,05-0,25   | 3,5-7,5           |
| Temperatura de fusão ( $^{\circ}$ C)            | 130-137     | 132-138           |
| Coeficiente de Poisson                          | 0,40        | 0,46              |
| Densidade específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 0,952-0,965 | 0,925-0,945       |
| Módulo de elasticidade (GPa)                    | 0,4-4,0     | 0,5-0,8           |
| Resistência a tração (MPa)                      | 26-33       | 21-28             |
| Tensão de ruptura (MPa)                         | 22-31       | 39-48             |
| Alongamento (%)                                 | 10-1200     | 350-525           |
| Resistência ao impacto, Izod                    | 21-214      | >1070 (não rompe) |
| Grau de cristalinidade (%)                      | 60-80       | 38-75             |

### 3.4. ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica é o termo usado para definir um grupo de processos utilizados para a deposição de revestimentos em vários tipos de substratos, que podem ser desde aços até polímeros.

Nesses processos o material do revestimento, na forma de pó ou arame, é fundido por uma fonte de calor química ou elétrica e impulsionado por ar comprimido ou outros gases de encontro a um substrato, causando um impacto de alta energia, resfriando rapidamente levando a formação de um revestimento de estrutura lamelar (Figura 3.11) (AMERICAN WELDING SOCIETY).

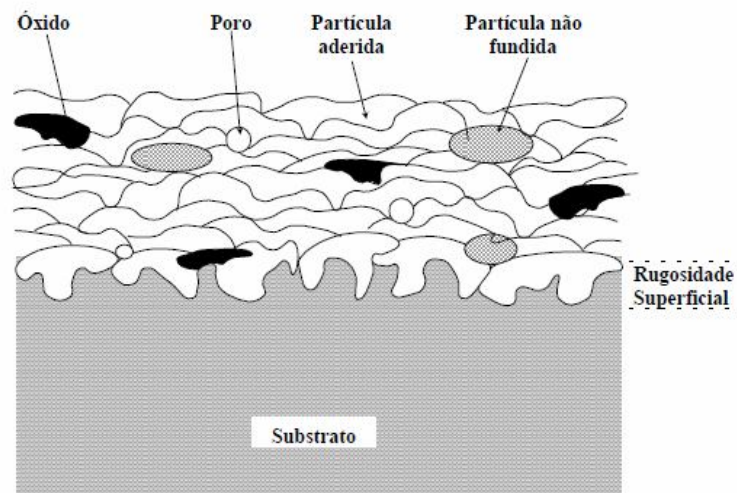


Figura 3.11 – Desenho esquemático da seção transversal típico de um revestimento aspergido termicamente.

A ligação ou adesão entre o revestimento e substrato pode ser mecânica, química ou metalúrgica ou uma combinação destas. A adesão é afetada por fatores como material do revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, antes e durante o processo e velocidade de impacto das partículas.

A complexidade do processo de aspersão acarreta um grande número de parâmetros de processamento. Os parâmetros controlados costumam ser as condições de natureza física do pó, o substrato e as variáveis do equipamento que podem ser reguladas (LIMA, 1995).

O principal controle quanto ao pó é o tamanho e a distribuição granulométrica. A distribuição deve ser a mais homogênea possível para que todas

as partículas tenham a mesma energia térmica para seu aquecimento e colisão e a camada depositada seja uniforme e densa.

A distribuição do tamanho de partículas afeta a fluidez do pó, fator importante na alimentação da pistola de aspersão (POECH *et al.*, 1993).

Os diferentes processos de aspersão se diferenciam em relação à forma de alimentação do revestimento (fio ou pó), fonte de calor e a velocidade de aspersão.

Plasma-*spray* é um processo em que a fonte de calor tem origem na reação de gases altamente energéticos. É uma técnica na qual um arco elétrico de corrente contínua é formado entre dois eletrodos, enquanto um fluxo de gases passa através desse arco. Um gás inerte, geralmente o argônio, mistura-se com o gás hidrogênio e esse fluxo passa através do espaço entre os eletrodos e é ionizado para formar um plasma (HERMÁN, 1988). Na técnica de plasma spray são atingidas temperaturas de 13.000K a 30.000K

A técnica é muito versátil e pode ser usada em diversas aplicações podendo ser usada como barreira térmica, restauração dimensional, proteção contra o desgaste, proteção contra a corrosão, obtenção de superfícies com propriedades elétricas especiais, revestimentos lubrificantes, implantes médicos e revestimentos decorativos (BERGMANN, 1993).

Os revestimentos obtidos por plasma spray apresentam porosidade residual que é afetada pelos parâmetros de operação. A porosidade e a presença de trincas modificam as propriedades elásticas e condutoras do revestimento (SEVOSTIANOV *et al.* 2004). Além de alterações na microestrutura, podem ocorrer modificações na estrutura cristalina do revestimento. Essas modificações são causadas pela alta temperatura e pelos gases usados para produzir o plasma.

Na aspersão térmica por chama o revestimento é atomizado utilizando um fluxo de ar comprimido junto com o efeito do fluxo de gás de aquecimento. O gás utilizado na chama costuma ser o oxiacetileno ou oxipropileno, atingindo temperaturas de 3200°C e 2800°C, respectivamente. O material do revestimento é alimentado na forma de pó ou arame.

A aspersão térmica por arco elétrico utiliza um arco voltaico de corrente contínua para fundir o material de revestimento. O revestimento é alimentado na forma de arame e aspergido sobre o substrato através de ar comprimido. Este



processo é muito utilizado para aspersão de alumínio e zinco em grandes estruturas metálicas, mas pode ser utilizada para depositar uma ampla gama de metais e ligas metálicas.

A aspersão hipersônica (*High Velocity Oxi-Fuel* – HVOF) combina temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 3000°C) com uma velocidade de aspersão extremamente alta (até 2000m/s). Um diagrama esquemático mostra um equipamento de aspersão térmica por HVOF (Figura 3.12). Esta alta velocidade produz revestimentos com baixa porosidade, alta força de adesão em comparação com outros processos de aspersão e baixa tensão residual na camada do revestimento (FILLION, 1995). A Figura 3.13 mostra um esquema de um equipamento de HVOF. O material de alimentação injetado na chama encontra-se na forma de pó. A queima do combustível com oxigênio ocorre dentro de uma câmara na pistola de aspersão. Os combustíveis usados são querosene e hidrogênio, propileno, propano, acetileno, metil-acetileno, propadieno e gás natural.

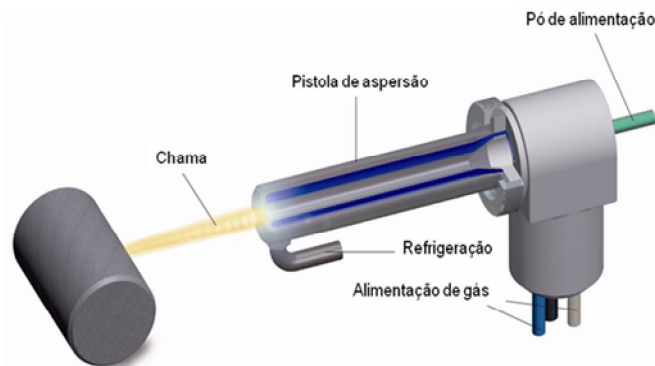


Figura 3.12 – Diagrama esquemático do funcionamento de um equipamento de HVOF.

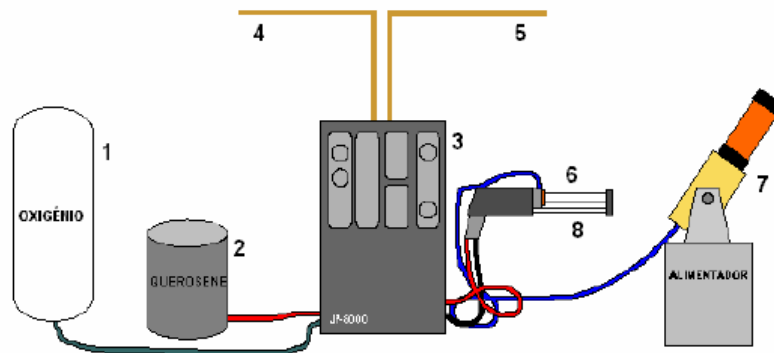


Figura 3.13 – Equipamento de HVOF. (1 e 2) Tanque de oxigênio (gás comburente) e tanque de querosene (combustível); (3) Painel de operação (partida do equipamento e controle da pistola de aspersão); (4 e 5) entrada e saída da água de refrigeração; (6) Pistola de aspersão; (7) Alimentador; (8) Camisa refrigeradora no bico da pistola.

Características do pó afetam a qualidade do revestimento por afetarem o aquecimento e a aceleração das partículas. Existe um tamanho máximo de partícula que se fundem completamente no processo, isto devido às moderadas temperaturas de operação.

A técnica de HVOF é amplamente utilizada na melhora da resistência ao desgaste, resistência corrosão, restauração dimensional, barreira térmica e contra a radiação, condutores térmicos e elétricos e isolantes. Diversas áreas da indústria fazem uso da técnica, como aeroespacial, implementos agrícolas, automotiva, mineração, papel, produção de óleo e gás, produtos químicos e próteses e implantes.

### 3.4.1. REVESTIMENTOS DE HIDROXIAPATITA

As propriedades mecânicas da hidroxiapatita, como resistência mecânica e tenacidade à fratura, são baixas. Apesar da alta biocompatibilidade essas características impedem seu uso em situações de alta sollicitação mecânica, como próteses de articulações e implantes dentários. Os metais e polímeros possuem melhores propriedades para estas aplicações.



Figura 3.7 – Haste femoral de prótese total de quadril revestida com hidroxiapatita.

O uso de hidroxiapatita como revestimento em outros materiais combina as melhores propriedades individuais dos materiais. Os revestimentos são usados para melhorar propriedades desejadas ou ativas propriedades que o substrato não possui. A hidroxiapatita aumenta a biocompatibilidade e acelera a estabilização da prótese ou implante no tecido hospedeiro. A constituição mineral similar ao osso da hidroxiapatita favorece a resposta do tecido por promover o crescimento ósseo e induzir uma ligação direta entre o implante e os tecidos duro sem a interação do tecido mole produzindo uma forte ligação entre o implante o osso (KHUR & CHEANG, 1993).

Diversas técnicas revestem substratos metálicos, como titânio e suas ligas, aço inoxidável e ligas de Cr-Co com hidroxiapatita. Alguns trabalhos investigam a formação de filmes de hidroxiapatita em substratos poliméricos, como politetrafluoretileno (PTFE), poliimida, silicone e politereftalato de etileno (PET) (HONTSU, 1996).

As técnicas de revestimento com hidroxiapatita mais utilizadas são plasma spray, HVOF, deposição eletroforética, sputtering por feixe de íons, método sol-gel, biomiméticos e prensagem isostática a quente (ONOKI *et al.*, 2006).

Alguns fatores devem ser considerados para garantir a qualidade do revestimento obtido pelo método adotado. A técnica não deve alterar

irreversivelmente as propriedades químicas e estruturais da camada formada durante o processo de revestimento. As propriedades mecânicas do substrato não devem ser afetadas pela operação de revestimento. A aderência entre a cerâmica bioativa e o substrato deve ser suficiente para assegurar a integridade da camada formada durante o tempo de vida do implante.

O revestimento de hidroxiapatita deve possuir uma porosidade que permitirá o crescimento do tecido ósseo para que ocorra uma eficiente fixação do material. O sucesso do revestimento por aspersão térmica depende dos parâmetros da aspersão para que mantenha a integridade da camada revestida e da adesão revestimento/substrato para que consiga suportar a carga sobre o implante (FILIAGGI e PILLAR, 1991).

Na aspersão térmica alguns fatores que afetam a formação de poros durante a deposição como a velocidade com que as partículas incidentes atingem o substrato, o estado de fusão destas partículas e a estrutura inicial das partículas.

A hidroxiapatita em temperaturas elevadas pode transformar-se em fosfato de tricálcio- $\alpha$  e o aquecimento ainda promove a transformação em fosfato de tricálcio e óxido de cálcio. Esses materiais possuem propriedades mecânicas e solubilidade diferente da hidroxiapatita sinterizada. Em aplicações odontológicas a alteração dessas propriedades mecânicas, solubilidade, cristalinidade e densidade do revestimento podem afetar a estabilização dos implantes (HAMAN *et al.*, 1995).

Devido às condições de processamento do HVOF ocorre a formação de fases metaestáveis de fosfatos de cálcio, o que leva a uma composição heterogênea. As fases presentes no revestimento possuem diferentes solubilidades e terão diferentes comportamentos quando implantados.

Os principais estudos envolvendo a melhoria da biocompatibilidade de implantes e próteses investigam a formação de uma camada contínua de materiais bioativos como biovidros e fosfatos de cálcio. Uma abordagem diferente é a implantação de partículas de hidroxiapatita, mas sem a formação de uma camada contínua.

A incrustação de particulados em substratos pode ser feita com a aspersão de pós, mesmo em baixas temperaturas, desde que a velocidade de aspersão esteja acima de um valor crítico. Alguns fatores afetam o mecanismo de adesão

destes particulados, como: velocidade de impacto da partícula (dependente das condições de aspersão), diâmetro da partícula e localização da partícula no jato de aspersão (GUETTA, 2009).

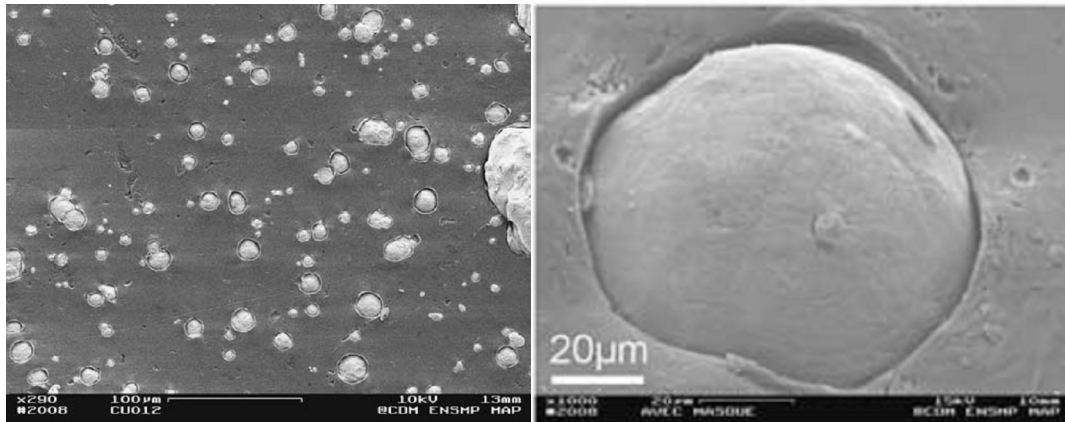


Figura 3.8 – Micrografia de partículas de cobre incrustadas em um substrato de alumínio (GUETTA, 2009).

Uma superfície com partículas de hidroxiapatita incrustadas, mesmo sem formar um revestimento contínuo, pode ser capaz de melhorar a bioatividade de materiais bioinertes ou biotoleráveis. É importante que estas partículas estejam fortemente aderidas ao substrato para que não se desprendam da prótese após sua implantação, podendo causar reações adversas.

Inicialmente, partículas de hidroxiapatita não podem ser facilmente incrustadas em substratos metálicos devido a tendência a estas partículas de se fragmentarem no momento do impacto com a superfície. Em uma das raras referências ao uso desta técnica na área de biomateriais, Shukla et. AL (2001) utilizam um novo método de deposição, denominado de deposição hipercinética, para depositar um compósito de Ti-25%hidroxiapatita sobre superfícies de Ti. Neste caso, a hidroxiapatita está misturada mecanicamente com o Ti, possibilitando a fixação destas partículas de material compósito na superfície metálica.

Em uma metodologia inédita até então, propõe-se a deposição de partículas aglomeradas de hidroxiapatita, para formação de um revestimento descontínuo sobre superfícies de PEUAPM, através da projeção em altíssimas velocidades com o emprego de equipamentos convencionais de aspersão térmica HVOF.

Através da técnica de deposição HVOF é possível projetar partículas em altíssimas velocidades (até 1000m/s) sem que as partículas sejam completamente

fundidas na chama (LI *et.al*, 2009). Como o substrato utilizado neste estudo é um polímero de baixa dureza relativa, espera-se que as partículas de hidroxiapatita possam vir a ficar incrustadas na superfície, sem que haja fragmentação significativa destas. Desta forma, espera-se criar uma superfície com bioatividade superior ao do PEUAPM sem tratamento algum, permitindo que as próteses construídas com este tipo de revestimento apresentem osseointegração mais rápida.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita utilizada neste trabalho foi cedida pelo Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos, coordenador do Laboratório de Biomaterias, DEMAT, UFRGS.

O pó foi obtido por reação via úmida ácido base. A suspensão obtida pela reação de  $H_3PO_4$  (ácido fosfórico) e  $Ca(OH)_2$  (hidróxido de cálcio) é seca em estufa e depois calcinada a  $1200^\circ C$  (VOLKMER, 2006). O pó calcinado foi moído até ser passante na peneira #100.

#### 4.1.2. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

Chapas de espessura de 10mm de PEUAPM de uso industrial foram cortadas em amostras de  $60 \times 60 \times 10 \text{mm}^3$ . As propriedades nominais fornecidas pelo fabricante estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades nominais do PEUAPM.

| Propriedade          | Valor                           |
|----------------------|---------------------------------|
| Peso molecular médio | $3,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ |
| Densidade            | $0,925 \text{ g/cm}^3$          |
| Tensão de escoamento | $>17 \text{ MPa}$               |
| Tensão de Ruptura    | $>30 \text{ MPa}$               |
| Alongamento          | 350-400%                        |
| Temperatura de fusão | $133^\circ C$                   |

### 4.2. DEPOSIÇÃO DA HIDROXIAPATITA

A deposição da hidroxiapatita foi realizada empregando um equipamento de aspersão térmica HVOF (*High Velocity Oxy Fuel*) modelo HP/HVOF JP-5000, fabricado pela Tafa Inc., divisão da Praxair Surface Technologies Inc., USA. Este

equipamento gera uma chama de altíssima velocidade (até 2000m/s) e temperaturas relativamente baixa (até 2800°C) através da combustão de uma mistura de oxigênio e querosene.

A hidroxiapatita foi depositada sobre substratos de PEUAPM de 60x60x10mm. A superfície do substrato foi preparada com lixamento em disco rotativo nas lixas de gramatura 400, 600 e 1200. Na Tabela 4.1, estão listados os parâmetros de deposição utilizados na aspersão por HVOF.

Tabela 4.2 – Parâmetros de deposição utilizados na aspersão.

| Parâmetro              | Valor  |
|------------------------|--|
| Fluxo de oxigênio      | 0,015m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>               |
| Fluxo de combustível   | 6,11 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |
| Distância de deposição | 370 mm   |

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A avaliação da composição mineralógica foi realizada através de um difratômetro de raios X marca comercial PHILLIPS®, modelo X'Pert MPD. O limite mínimo de detecção de fases cristalinas dispersas capazes de serem detectadas no equipamento utilizado está na faixa de 4%. Para a realização da análise utilizou-se um programa com um intervalo de varredura angular de 20 a 50°, com avanço gradual de 0,02° a cada intervalo de tempo de 1s. A configuração do aparelho contou com uma máscara com abertura de 15mm na saída do tubo, uma corrente no filamento de 40mA e uma tensão de aceleração dos elétrons de 40kV.

#### 4.3.2. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Para um controle do processo de beneficiamento da matéria-prima determinou-se a distribuição do tamanho das partículas (DTP) do pó sintetizado para frações volumétricas da amostra de 10%, 50% e 90%. Avaliaram-se também



através desta mesma técnica os respectivos tamanhos médios de partículas (TMP) dos demais componentes utilizados.

O tamanho médio de partícula é calculado com relação a todo o intervalo de tamanhos de partículas medido no granulômetro, diferente da distribuição que demonstra as faixas de concentração de certos tamanhos de partícula.

Para a distribuição do tamanho das partículas foi usado o método de espalhamento de radiação laser num granulômetro de marca comercial CILAS®, modelo 1180. O método experimental escolhido foi a úmido, no qual a amostra fica suspensa em um fluido durante as medidas de distribuição de partículas. Tal método é preferencialmente usado, por eliminar as chances de que duas partículas passem ao mesmo tempo pelo detector, provocando erro nos resultados.

Para se garantir uma análise com alto grau de confiabilidade foi realizada previamente a “medição do branco”, que é a análise da água pura. Com este procedimento podem-se determinar possíveis partículas misturadas à água, que se não identificadas previamente, podem ocasionar erros nos resultados. Usando a teoria de difração de Fraunhofer, os valores de intensidade foram então usados para determinar a distribuição e o tamanho médio de partículas das amostras.

#### **4.3.3. MEV**

A análise por microscopia teve como objetivo auxiliar as investigações das características microestruturais dos materiais investigados. A microestrutura pode ser considerada uma ponte entre o processamento cerâmico e as propriedades tecnológicas de interesse presentes no corpo cerâmico. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um equipamento marca JEOL®, modelo JSM-5800. As amostras analisadas sofreram a aplicação de uma camada fina de platina via *sputtering* para que a superfície se torne condutora.

#### **4.3.4. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)**

Para identificar os elementos constituintes, as amostras com e sem aspersão foram expostas aos raios-X com energia dispersiva. O equipamento utilizado, conforme item foi um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo, acoplado

com sistema para micro-análise química por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica, UFRGS. As amostras analisadas foram sofreram a aplicação de uma camada fina de platina via *sputtering* para que a superfície se torne condutora.

#### 4.4. BIOCOMPATIBILIDADE

A capacidade de adesão de um de um material ao osso geralmente é avaliado através da análise da capacidade de formação de apatita na sua superfície em um fluido corporal simulado (SBF) com concentrações de íons quase iguais aos do plasma de sangue humano. A análise da formação de apatita sobre um material em SBF é útil para predizer a bioatividade no osso *in vivo* de um material (KOKUBO, 2006).

O ensaio em SBF foi realizado para comparar a bioatividade da superfície do PEUAPM nas aspergido com o PEUAPM aspergido. Os ensaios *in vitro* foram feitos por imersão em SBF. Foram produzidos 3 corpos de prova de PEUAPM aspergidos com hidroxiapatita e 3 corpos de prova de PEUAPM sem aspersão. Os corpos de prova foram mantidos por 48 horas em SBF na temperatura de 37°C. Depois do período de imersão as amostras foram lavadas com água destilada e secas. A composição do SBF se encontra na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição iônica do SBF.

| Concentração de íons (mM) |                 |                |                  |                  |                 |                               |                                |                               |
|---------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|                           | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| <b>SBF</b>                | 142,0           | 5,0            | 1,5              | 2,5              | 147,8           | 4,2                           | 1,0                            | 0,5                           |

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O ensaio de difração de raios X (DRX) mostrou que o pó utilizado na aspersão é composto por hidroxiapatita e  $\beta$ -TCP. Os picos assinalados

correspondem à ficha número 24-0033 (hidroxiapatita) e 42-0578 ( $\beta$ -TCP) do ICDD (*International Comitee for Diffraction Data*).

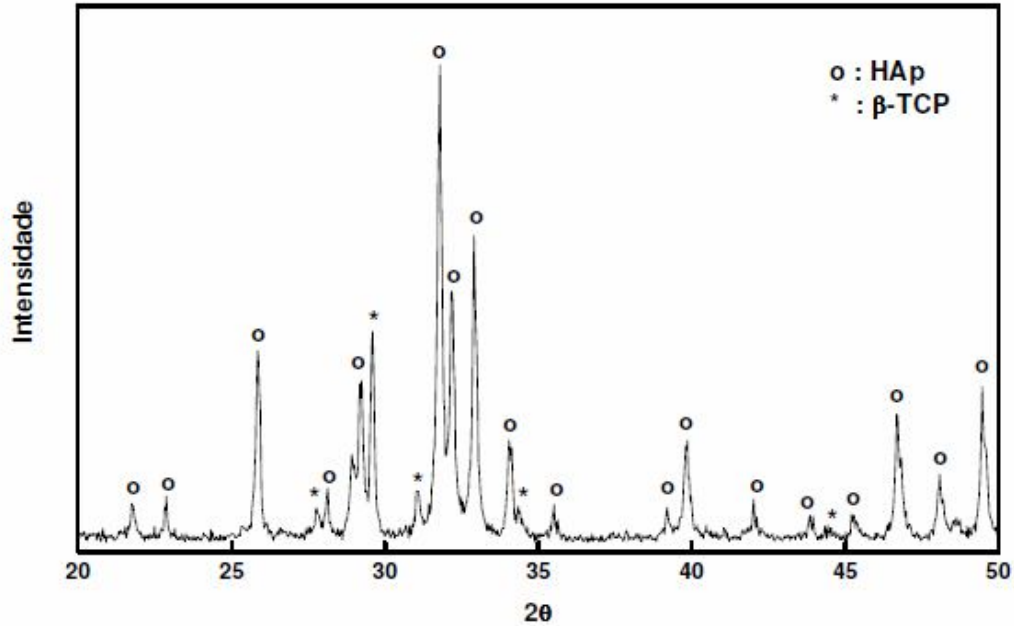


Figura 5.1 – Difratoograma de raios X para o pó de hidroxiapatita.

## 5.2. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

A análise de granulometria apresentou uma distribuição bimodal, com diâmetro médio de 31,94  $\mu\text{m}$  e com picos de distribuição em 2  $\mu\text{m}$  e e 70  $\mu\text{m}$ . A Figura 5.2 mostra a distribuição do tamanho de partículas da hidroxiapatita usada na aspersão.

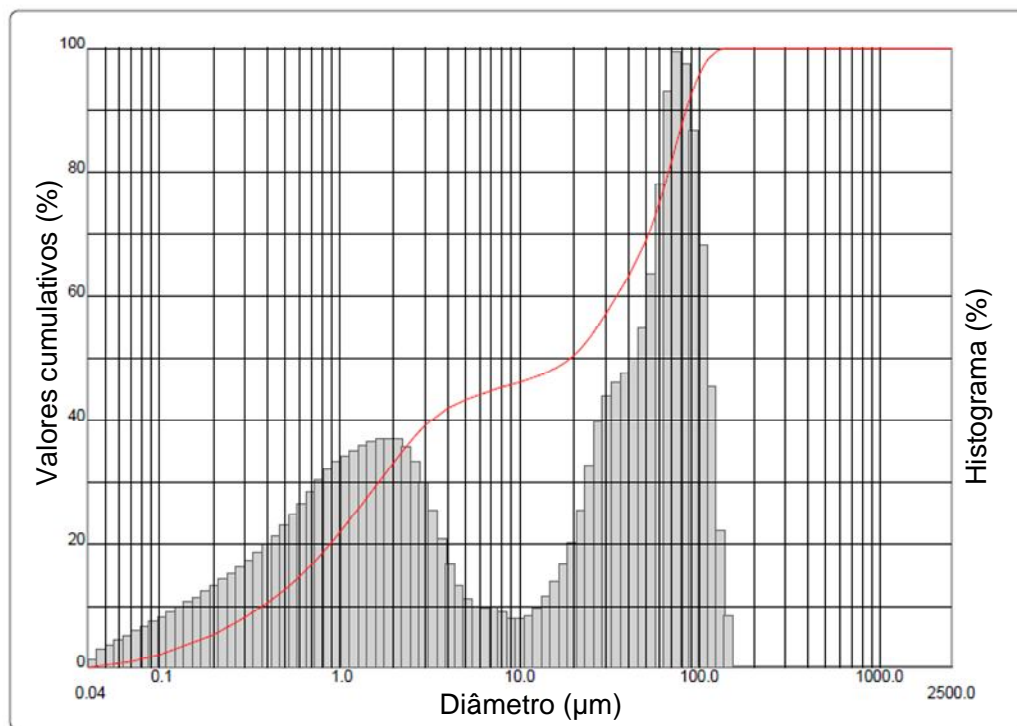


Figura 5.2 - Histograma da distribuição do tamanho de partícula para a hidroxiapatita.

### 5.3. AVALIAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS

A superfície aspergida foi observada por microscopia eletrônica de varredura e microssonda EDS para verificação da composição química do depósito.

A observação de uma micrografia de um aumento de 120X mostra uma superfície irregular com partículas incrustadas de diferentes tamanhos (Figura 5.3).

O pó usado na aspersão possuía uma distribuição de partículas bimodal. Devido a esta característica foi observado dois tipos de comportamento das partículas na aspersão. As partículas menores ( $<10\mu\text{m}$ ) sofreram fusão durante o processo de aspersão e ficaram incrustadas na superfície do PEUAPM (Figura 5.4). A morfologia destas partículas, essencialmente esféricas e com a superfície lisa, indica que estas sofreram fusão durante a rápida passagem pela chama da pistola de HVOF. Além disso, podemos observar a presença de muitas partículas de tamanho reduzido ( $\sim 2\mu\text{m}$ ) que aparentemente também sofreram fusão na passagem pela chama. A presença de uma grande quantidade de partículas com

diâmetro próximo de 2  $\mu\text{m}$  é coerente com a distribuição granulométrica a laser do pó de partida.

As partículas maiores ( $\sim 70 \mu\text{m}$ ) não sofreram fusão e se fixaram ao substrato devido a deformação da superfície (Figura 5.5). A alta energia de impacto das partículas permite a deformação do substrato e o ancoramento mecânico da mesma. Devido a fragilidade característica dos materiais cerâmicos as partículas de maior tamanho sofreram fratura com o impacto, sendo visível a superfície irregular de fratura na Figura 5.5.

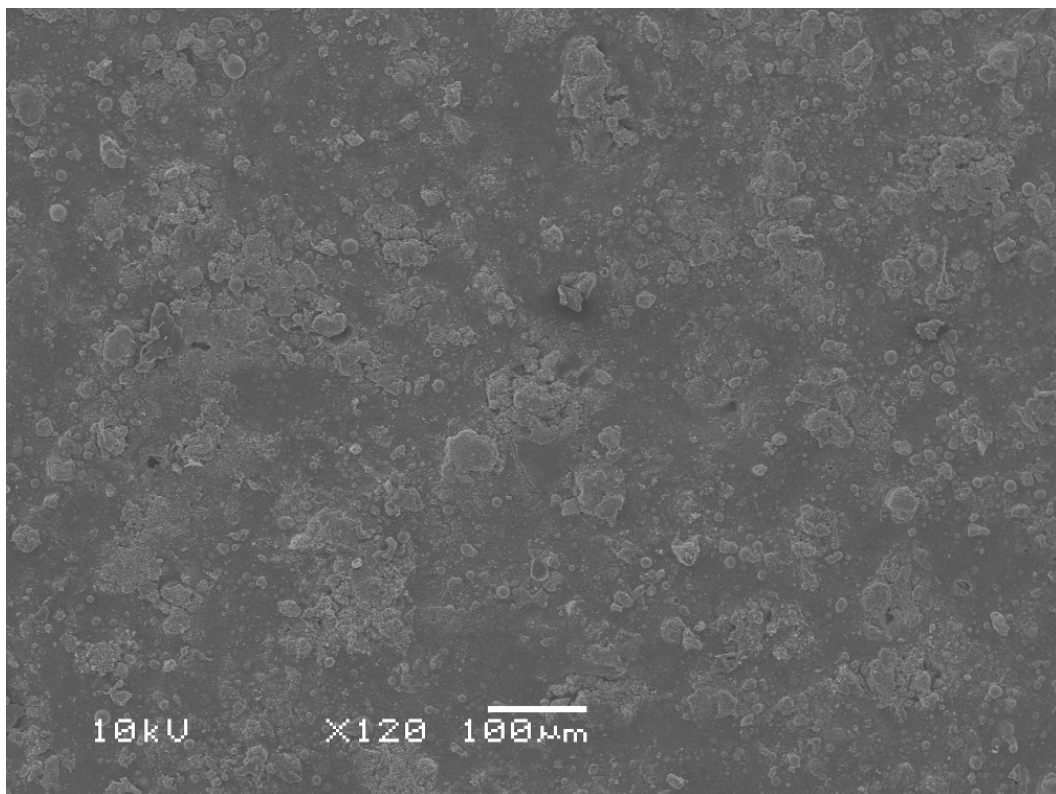


Figura 5.3 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície aspergida.

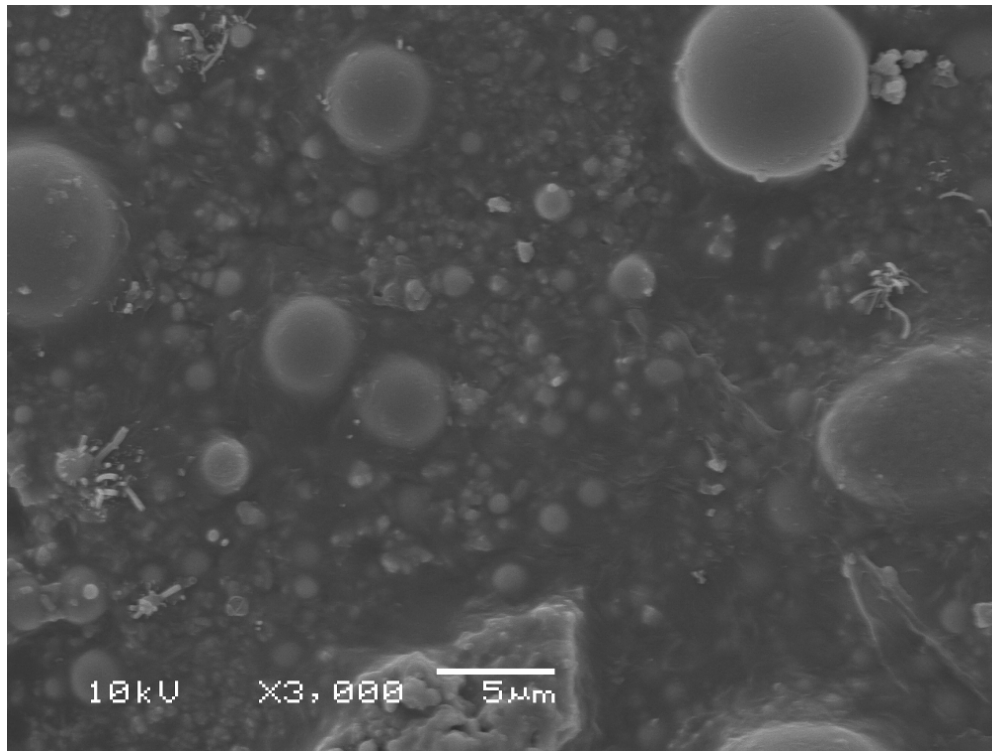


Figura 5.4 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando partículas de tamanho médio de 2 µm aderidas ao substrato.

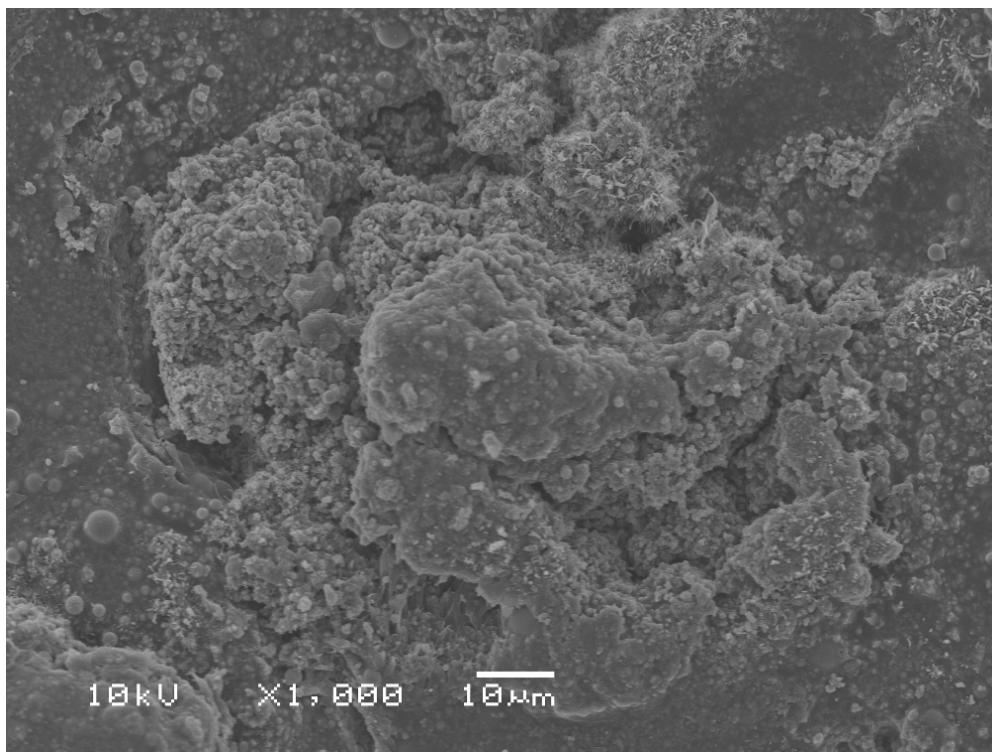


Figura 5.5 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura indicando partícula de tamanho médio de 70 µm incrustada no substrato.

Uma análise por microsonda EDS foi realizada para averiguar o recobrimento do substrato e identificar os elementos presentes (Figura 5.6).

Nos três pontos analisados foram detectados os elementos cálcio e fósforo provenientes das partículas depositadas por aspersão térmica HVOF. O pico do elemento fósforo apresentou uma intensidade relativa mais elevada do que deveria ser esperado, devido a sobreposição com o pico do elemento platina utilizado no recobrimento das amostras. O elemento carbono, formador do substrato de PEUAPM, foi identificado pela análise por microsonda.

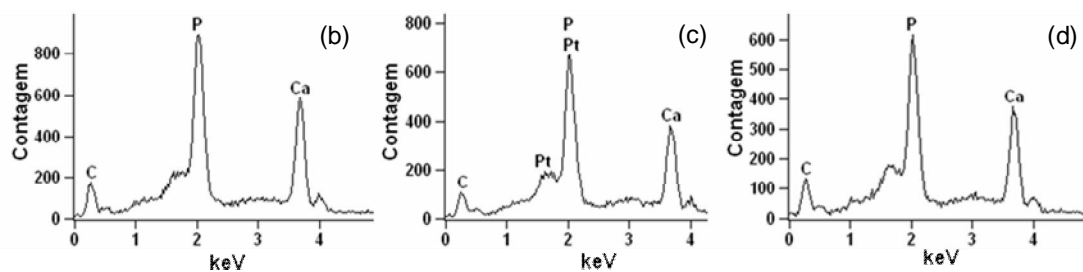
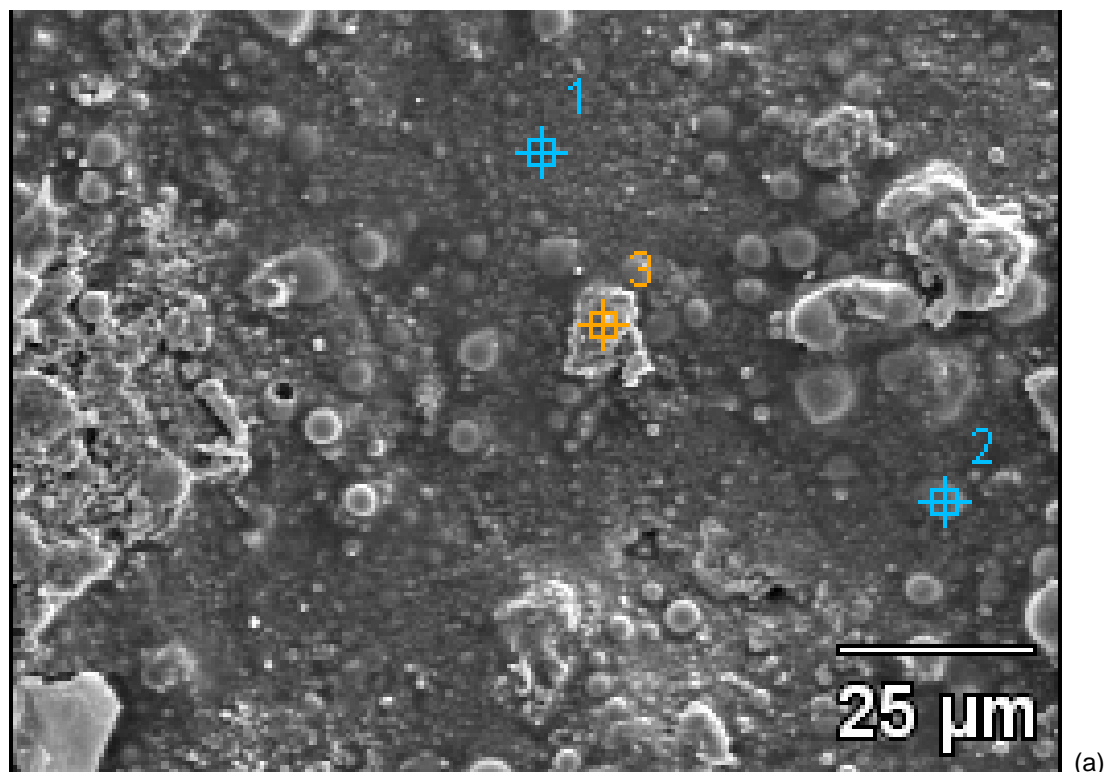


Figura 5.6 – Análise com microsonda EDS das regiões indicadas na micrografia com aumento de 1000X (a). (b) região 1; (c) região 2; (d) região 3.

#### 5.4. BIOCOMPATIBILIDADE

A Figura 5.7 exibe a superfície de PEUAM sem aspensão de hidroxiapatita antes e após a imersão em SBF por 48 horas. Não foi identificada nenhuma alteração superficial, o que mostra que o PEUAPM é um material inerte, não apresentando bioatividade.

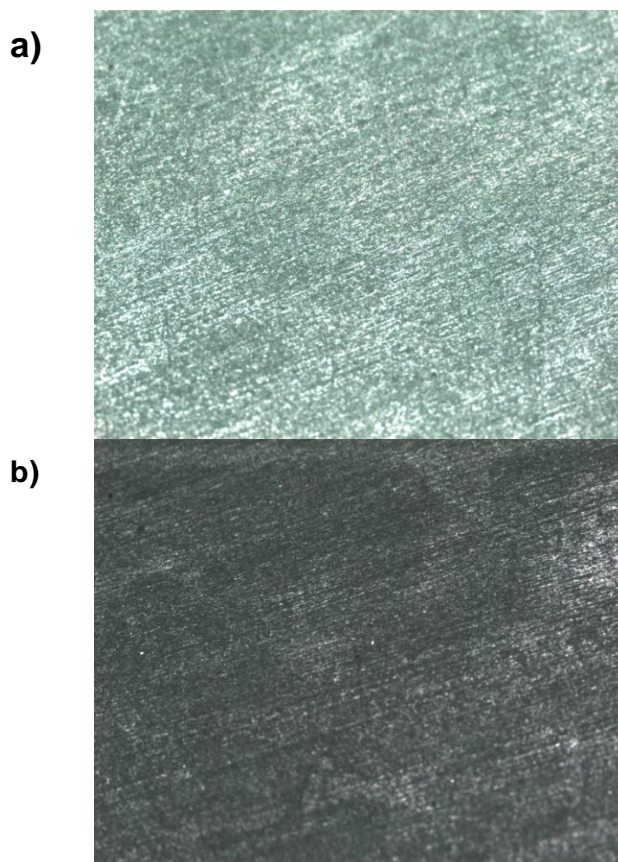


Figura 5.7 – (a) superfície sem aspensão antes da imersão em SBF (b) superfície sem aspensão após imersão por 48 horas em SBF.

A amostra imersa em SBF foi analisada com MEV/EDS para verificação da presença dos elementos cálcio e fósforo na superfície, que seriam indicativos da precipitação de uma camada de apatita (Figura 5.8). O resultado da análise por EDS comprova a ausência da camada de apatita devido a não identificação dos elementos cálcio e fósforo. Foram identificados os elementos platina e carbono. A platina é proveniente da deposição para realização do MEV.



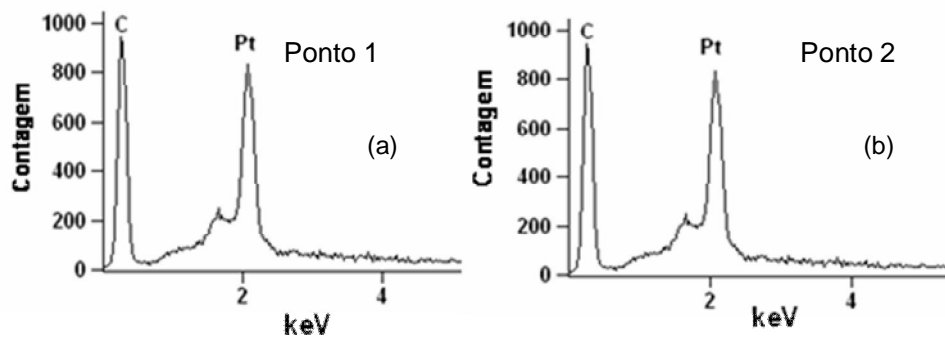
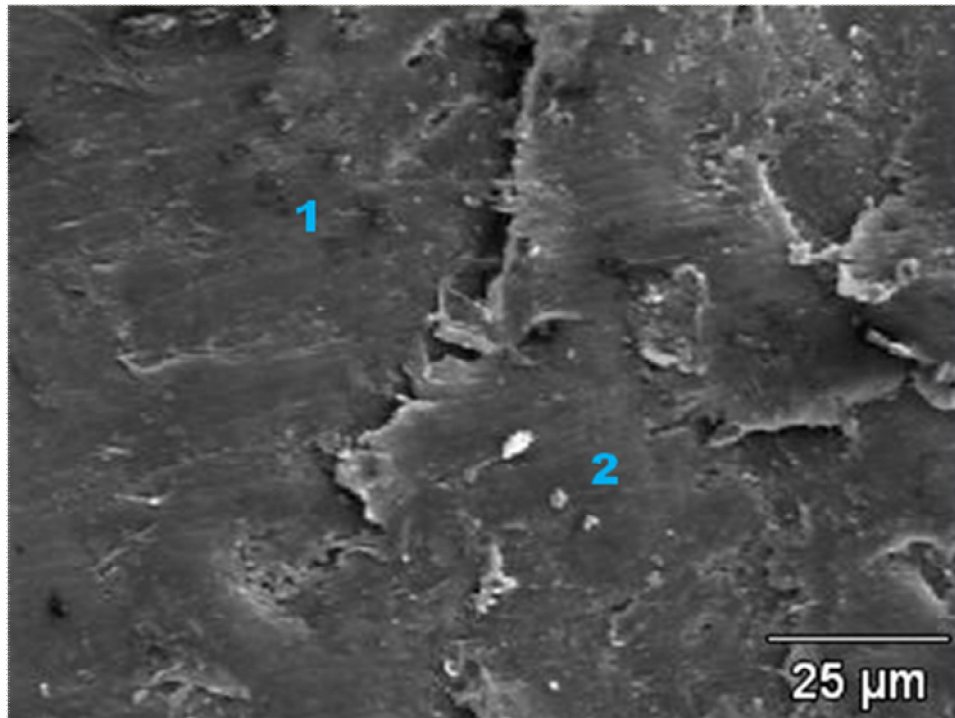


Figura 5.8 – Micrografia da amostra de PEUAPM sem aspersão após imersão em SBF por 48 horas, aumento de 1000X. (a) e (b) Microanálise por EDS das regiões indicadas na micrografia pelos pontos 1 e 2.

A análise por EDS foi utilizada para caracterizar os elementos químicos presentes na superfície da amostra e determinar a razão de cálcio e fósforo da amostra. A Figura 5.9 mostra a análise por microsonda EDS da região identificada na micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra aspergida com hidroxiapatita antes da imersão em SBF. A razão molar de Ca/P encontrada foi de 1,64, próxima de 1,67 da hidroxiapatita.

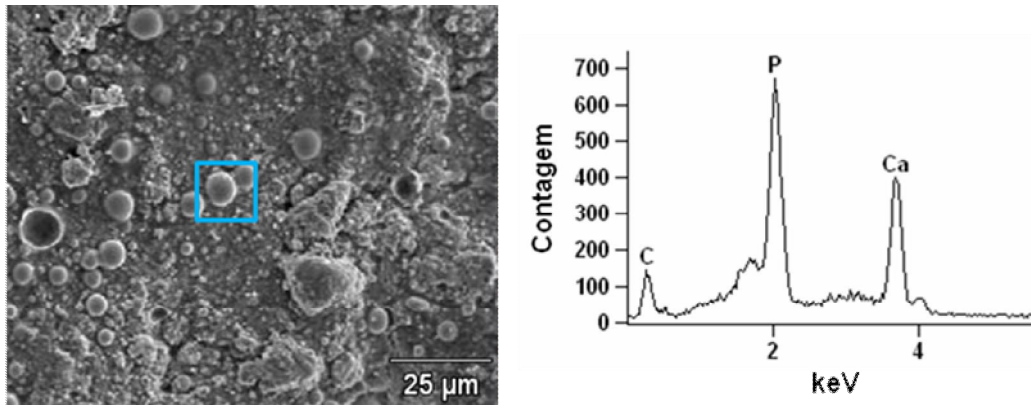


Figura 5.9 – Análise com microsonda EDS da região identificada na micrografia de microscopia eletrônica de varredura referente à amostra antes da imersão em SBF (Aumento: 1000x).

Na Figura 5.10, é apresentada a superfície da amostra aspergida com hidroxiapatita após a imersão por 48 horas em SBF. É possível perceber uma certa suavização da superfície devido a precipitação de apatita. Além disso, pode-se observar o início da formação de pequenas agulhas que possuem na sua composição Ca e P, um indício de que ocorreu a precipitação de fosfatos de cálcio durante o período de imersão na solução de SBF. O aumento na intensidade dos picos dos elementos característicos da apatita, cálcio e fósforo, também é um indício qualitativo da precipitação da mesma. A redução na intensidade do pico do carbono, proveniente do substrato, também indica um aumento qualitativo da espessura da camada depositada devido a precipitação da apatita.

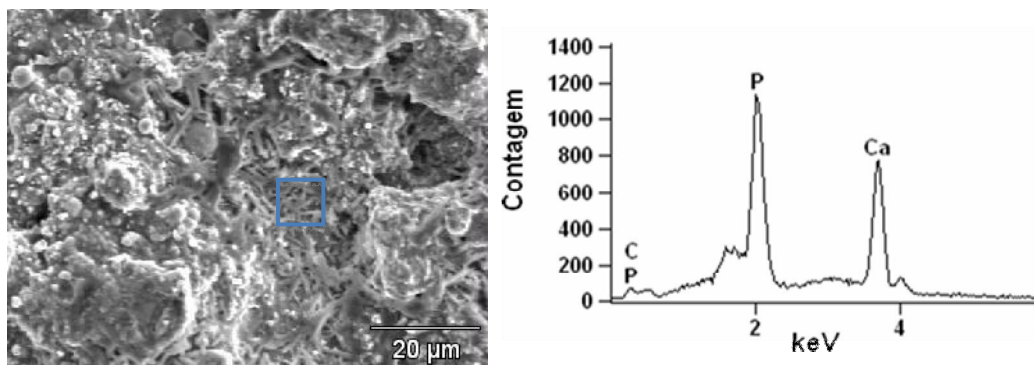


Figura 5.10 – Análise com microsonda EDS da região identificada na micrografia de microscopia eletrônica de varredura referente à amostra após a imersão por 48 horas em SBF (Aumento: 1000x).

O ensaio em SBF mostrou uma alteração no comportamento em meio fisiológico do ao PEUAPM aspergido com hidroxiapatita em relação PEUAPM sem alteração superficial. Isto indica que a superfície do material deixou de ser biotolerável e se tornou bioativa. A bioatividade permite a osteointegração, ou seja, uma ligação direta entre o implante e o osso, melhorando a fixação do mesmo devido à osteocondução, recobrimento do implante por células ósseas.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível inferir as seguintes conclusões::

- É possível depositar hidroxiapatita por aspensão térmica hipersônica no substrato de PEUAPM;
- A granulometria da hidroxiapatita utilizada na aspensão afeta a microestrutura do depósito obtido;
- A estrutura obtida é heterogênea quanto à morfologia, sendo formada por partículas pequenas (~2  $\mu\text{m}$ ) fundidas e aderidas e partículas grandes (~70  $\mu\text{m}$ ) incrustadas e fraturadas;
- Não houve precipitação de apatita na amostra de PEUAPM, demonstrando a ausência de bioatividade;
- A deposição da camada de hidroxiapatita conferiu bioatividade à superfície do PEUAPM;
- Para resultados quantitativos da bioatividade é necessário ensaios mais longos de imersão em SBF;
- São necessários ensaios *in vivo* para avaliação de viabilidade celular.

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Após a realização deste trabalho é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Investigação dos parâmetros de aspersão de hidroxiapatita por HVOF;
- Efeito da variação na granulometria da hidroxiapatita na aspersão por HVOF;
- Obtenção de revestimentos de hidroxiapatita em diversos substratos por jateamento de partículas;
- Realizar ensaios em SBF com maiores tempos de imersão e controle de variáveis;
- Realizar ensaios *in vitro* de viabilidade celular e ensaios *in vivo*;
- Verificar a aderência do depósito de hidroxiapatita;
- Averiguar a influencia da rugosidade do substrato na obtenção do depósito de hidroxiapatita.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American welding society. Thermal spraying technology. Miami, 1985.
- Aoki, H. Science and medical applications of hydroxyapatite. 1 ed. Tokyo: 1991
- Browning, J. A., 1999, Viewing the future of high-velocity oxifuel and high-velocity air fuel thermal spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 8, n. 3, pp.351-356.
- Callister JR., W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 5ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 871p, 1999.
- Dreesman, H.; *Beitr. Klin. Chir.* 1894, 9, 804.
- Edidin AA, Kurtz SM. The influence of mechanical behavior on the wear of four clinically relevant polymeric biomaterials in a hip simulator. *J Arthroplasty* 2000;15:321–31.
- Filiaggi, M J. & Pilliar, R.M. Mechanical Testing of Plasma-Sprayed Ceramic Coating on Metal Substrates: Interfacial Fracture Toughness and Tensile Bond Strength. *J Mater. Sci*, 26(19):5383-95, 1991.
- Fillion, G. Applying nickel-based alloys by HVOF. *Welding Journal*, p. 12, 1995.
- Guetta, S. Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats: *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009.
- H. Li, K.A. Khor, and P. Cheang, Titanium Dioxide Reinforced Hydroxyapatite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-fuel (HVOF) Spray, *Biomaterials*, 2002, **23**, p 85-91
- Haman, J.D., Boulware, A.A.; Crawmer, D E High-Velocity Oxyfuel Thermal Spray Coatings for Biomedical Applications. *J. Therm. Spray Techno.* 4(2): 179-84, 1995.
- Hench, L. L. e Ethridge, E. C.; In *Biomaterials: an interfacial approach*; Noordergraaf, Ed.; Academic Press; New York, 1982; p 3. (tabela biocerâmicas)
- Hench, L. L.; WILSON, J. *An Introduction to Bioceramics*. Singapore: World Scientific Publish Co. Ptde. Ltd., 1999.
- Herman, H. Plasma-sprayed Coatings. *Sci. Ant*, Sept.: 78-83, 1988.
- Hill D. 1998. *Design engineering of biomaterials for medical devices*. New York: Wiley.
- Hontsu S, Nakamori M, Tabata H, Ishii J, Kawai T. Pulsed laser deposition of bioceramic hydroxyapatite thin films on polymer materials. *Jpn J Appl Phys Part 1—Regul Pap Short Notes Rev Pap* 1996;35:L1208–10.

- Hulbert, S. F.; Cooke, F. W.; Biomed. Mater. Symp. 1970, 4, 1.
- Kawachi, E. Y.; Bertran, C.A.; Reis, R.; Alves, O.L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Química Nova, v. 23, p. 518-522, 2000.
- Kawachi, Elizabete Y. et al . Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Quím. Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, Aug. 2000 .
- Khur, K.A. & Cheang, P. Characterization of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Powders and Coatings. In: Thermal spray coatings: research, desing and applications, June 7-11, 1993 Anaheim. Proceedings of the S" National Thermal Spray Conference. California, 1993, p.347-52
- Kokubo, T.; Takadama, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? Biomaterials, v. 27, p. 2907-2915, 2006.
- Lima, R S. Microestruturas de Aluminas Processadas por Aspersão Térmica, Porto Alegre: 1995. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Onoki, T., Hashida T. New method for hydroxyapatite coating titanium by the hydrothermal hot isostatic pressing technique. Surface and Coating Technology, v. 200, p. 6801-6807, 2006.
- Park, J. B. Biomaterials, an introduction. New York: Plenum Press, 1979.
- Poehch, M.H.; Isfahani, H.; Opielka, H. Size Distribution Analysis of Powders Used for Thermal Spraying. Powder Metal. Int, 25(5):233-37, 1993.
- Ravaglioli, A., Krajewski, A. Bioceramics: Materials, Properties, Applications. Chapman & Hall, New York, USA, 1992
- Sevostianov, I. *et al.* Quantitative characterization of microstructures of plasma sprayed coatings and their conductive and elastic properties. Mater. Sci. Eng. A, v. 386, p. 164 – 174, 2004.
- V. Shukla, G. S. Elliott, B. H. Kear and L. E. McCandlish. Hyperkinetic deposition of nanopowders by supersonic rectangular jet impingement Scripta Materialia Volume 44, Issues 8-9, 18 May 2001, Pages 2179-2182
- Volkmer, T. M. Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gel casting de espumas para uso como implantes, 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil
- Williams, D. F. Definitions in Biocompatibility. Amsterdam: CRC Press, v. 1, 1987.
- Wilson, J. Biocompatibility and Tissue Response to Implants: Análises de Química. Journal of the Spain Royal of Chemistry, v. 93, n. 1, p., 1997.