Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Físico-Química

Pós - Graduação em Química

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA PELO MÉTODO BIOMIMÉTICO NA SUPERFÍCIE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

MARCUS VINICIUS LIA FOOK

Tese de Doutorado

2005

MARCUS VINÍCIUS LIA FOOK

DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA PELO MÉTODO BIOMIMÉTICO NA SUPERFÍCIE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi

Araraquara, 2005.

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Marcus Vinicius Lia Fook

Filiação: Antonio Lia Fook e Sônia Maria Lia Fook

Nascimento: 29/09/1960, Campina Grande/PB - Brasil

Carteira de identidade: 587.851 **/** SSP / SP – 03/08/1978

CPF: 218.951.554-87

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2002 – 2005 Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo – Brasil

Título**:** Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial

Orientador: Antonio Carlos Guastaldi

Bolsista: CAPES / PICDT

1995 – 1997 Mestrado em Química

Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Paraíba – Brasil

Título: Estudo comparativo das propriedades de polietileno de alta densidade pós-consumo utilizados no processo de injeção

Orientador: Antonio Gouveia de Sousa

Bolsista: CAPES / PICDT

1979 – 1983 Graduação em Engenharia Química

Universidade Federal da Paraíba, UFPB / CCT, Campina Grande – PB / Brasil

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Participações e trabalhos submetidos a Congressos Científicos:

Estudo comparativo das propriedades de polietileno de alta densidade pós-consumo utilizados no processo de injeção, **M.V. LIA FOOK; A.G. SOUZA; T.L.G.BUENO, 2° Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul – Sulmat, 14 a 17 de setembro de 2004, Joinville - SC. Apresentação Pôster.**

Avaliação das fases da liga Ti-Nb obtidas por plasma-skull em variadas concentrações**, APARECIDA, A. H., FOOK, M.V.L., OLIVEIRA, L.C., GUASTALDI, A.C., BUENO, T.L.G., 2° Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul – Sulmat, 14 a 17 de setembro de 2004, Joinville - SC. Apresentação Oral.**

Influência da ozonização do PEUAPM na formação de filmes de hidroxiapatita pelo método biomimético, APARECIDA, A. H., FOOK, M.V.L., GUASTALDI, A.C., XVI Cbecimat, Porto Alegre – RS, 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004. Apresentação Pôster.

Estudo da Influência dos Íons K^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-} e HCO_3^- na Formação de Apatitas Biomiméticas, APARECIDA, A. H., FOOK, M.V.L., SILVA, L.A.F., SANTOS, M.L., GUASTALDI, A.C., 15° Encontro Regional de Química da Secretaria Regional Araraquara-Ribeirão Preto e São Carlos- SBQ-ARPSC , 10 a 11 de Outubro de 2005, Ribeirão Preto – SP. Apresentação Pôster.

3.2 Artigos em Revistas Científicas:

Recobrimento de apatitas "in vitro" sobre titânio – Influência do tratamento térmico. L. C. de O. Vercik ; C. M. de Assis ; M. V. L. Fook ; M. L. dos Santos ; A. C. Guastaldi. Revista Eclética Química, V. 28, n. 1, 2003.

Comparative study of the properties of post-consuption high density polyethylene used in the injection process. M. V. L. Fook, A. G. Souza, M. F. S. Trindade, M. M. Conceição, J. C. O. Santos, S. Prasad, V. J. Fernandes Jr., S. C. L. Crispim. J. of Thermal Analysis Calorimetry, v. 75, 2004.

Influência dos íons K^+ e Mg^{2+} na obtenção de apatitas biomiméticas. Anahí H. Aparecida, Marcus V. L. Fook, Márcio L. dos Santos, Antonio C. Guastaldi. Revista Eclética Química (aceito).

Síntese de hidroxiapatita pelo método Sol-Gel utilizando-se precursores alternativos: Nitrato de Cálcio e Ácido Fosfórico. M. L. dos Santos, A. Florentino, M. J. Saeki, A. H. Aparecida, M. V. L. Fook, A.C. Guastaldi. Revista Eclética Química, V. 30, n. 3, 2005.

Avaliação de variáveis climáticas sobre blendas de polietilenos reciclados pós-consumo sobre as propriedades mecânicas. M. V. L. Fook , A. G. de Souza , S. Prasad, A. H. Aparecida. Revista Ibero-Americana de Polímeros (aceito).

Influência dos íons K^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-} e HCO_3^- na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP). A. H. A, M. V. L. Fook, M. L. dos Santos, A. C. Guastaldi. Revista Química Nova (submetido).

3.3 Atividades Acadêmicas:

Curso **"Reciclagem de Materiais"**, carga horária: 30 horas. Ministrado no Programa de Pós-Graduação do curso de Química do Centro Universitário Diocesano do Oeste do Paraná, Janeiro/2004.

Curso **“Química de Polímeros”**, carga horária: 30 horas. Ministrado no Programa de Pós-Graduação do curso de Química do Centro Universitário Diocesano do Oeste do Paraná, Setembro/2005.

Curso **“Biopolímeros”**, carga horária: 6 horas. Ministrado no Programa de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Setembro/2005.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, cuja manifestação na minha vida ocorreu pelas mãos e orações das Irmãs Clarissas. Sempre nas minhas ações pedi e recebi as bênçãos de Deus por intercessão de Santa Clara e São Francisco numa proporção maior que a merecida. Esta manifestação se expressa na terra através de uma serva de Deus que tenho permanentemente comigo...Irmã Anunciada.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi, pelo convite para realização deste trabalho. Pela orientação acadêmica e de vida, amizade e dedicação, permanentes em todo o período do trabalho.

A minha esposa e aos meus filhos que aceitaram deixar o convívio dos amigos e parentes e, certamente, aos projetos pessoais para me acompanhar em mais um desafio profissional.

Aos meus irmãos e irmãs, pais, sogra, cunhados, sobrinhos e afilhados pela convivência e carinho.

Ao meu irmão Alexandre, meu sogro “seu” Carvalho e ao prof Rossini, pela convivência e exemplos deixados para nós.

À minha querida e inesquecível tia Nevinha. Sua perene presença e manifestação de carinho e amor sem e nunca pedir e, lamentavelmente, pouco recebido de mim, têm sido os alicerces da minha caminhada.

Aos meus amigos no Grupo: Ivan, Anahí, Luci, Lucina, Márcio, Hewerson e Heloísa. Foram com estes amigos que iniciei minha “alfabetização” em Biomateriais. Não esquecerei nossas longas conversas sobre os conceitos de química.

A Regina pelo desprendimento no atendimento a todos em todo tempo, muito obrigado.

Ao Prof. Raúl Garcia Carrodéguas, pela amizade e cooperação nas etapas iniciais deste trabalho.

À Bernadete Bittencourt do Laboratório de Tecnologia e Informação da BRASKEN S/A que gentilmente cedeu o material polimérico para realização desta pesquisa. Sua presteza e cordialidade foram fundamentais.

Ao prof. Sinezio do Departamento de Engenharia Química da UNICAMP que possibilitou a realização dos ensaios de tensão superficial.

Aos colegas da Associação de Pós-graduandos, nossa convivência possibilitou-me a saudável e rica convivência proporcionada pela vida acadêmica.

À Seção de Pós-Graduação pela presteza, dedicação e zelo com as tarefas. Meu fraterno abraço a d. Izolina, Wilma, Sandra, Célia e Patrícia. Às coordenadoras no Programa de Pós-Graduação em Química profas Maysa Furlan e Valnice Boldrin, meu agradecimento pela rica convivência no Conselho.

Aos meus alunos do Curso de Engenharia de Materiais que sempre foram solidários e que contribuíram para que esse trabalho fosse realizado. Os seus gestos de carinho e solidariedade serão sempre perenes no meu coração e são motivos de alegria e satisfação para que continue meu trabalho.

RESUMO

As cirurgias de quadril têm-se tornado bastantes comuns no mundo, principalmente devido ao aumento da expectativa de vida e pelo sucesso do procedimento cirúrgico. Nos Estados Unidos são mais de 500.000 procedimentos cirúrgicos por ano com estimativas de que este número seja o dobro, 1.000.000, para o mundo. O desafio de substituir tecidos rígidos deve se basear no princípio de que se devem desenvolver materiais que mais se aproximem das propriedades do tecido natural em relação às propriedades mecânicas e possuam adequada interação biológica. Dentre os materiais desenvolvidos para serem aplicados por longo tempo, apenas um pequeno grupo tem aplicação industrial; cromo-cobalto, titânio e suas ligas, platina, alumina, hidroxiapatita, silicone, politetrafluoretileno, poliéster, polietileno e polimetilmetacrilato. Estes materiais apresentam, dentre os materiais de suas respectivas classes, as melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão ou degradação.

Com uma extensa variedade de materiais, métodos de obtenção e combinações, os procedimentos de colocação do implante ocorrem de duas maneiras: com uso de cimento a base de polimetilmetacrilato - PMMA e sem o uso de cimento. No caso das próteses cimentadas, o desgaste do PMMA e a liberação de monômeros de MMA, combinado com o efeito térmico provocado pela reação de polimerização ocorrida no local estão associados ao elevado percentual de revisão das cirurgias (80%).

Esta investigação científica foi concebida a partir desta limitação clínica. No estágio tecnológico atual a substituição da cabeça do fêmur é feita com polietileno de ultra-alto peso molecular – PEUAPM. O polímero, por sua vez, é preso ao osso do quadril através de parafusos e cimentos ósseos (à base de metacrilato). Estes cimentos são indesejáveis por não serem osteointegrados e pela potencialidade nociva dos resíduos que são liberados. A necessidade

crescente de cirurgias para colocação de próteses de quadril para reparar traumas ou doenças em jovens, adultos e, particularmente, nas pessoas da terceira idade demonstra a contribuição social desta pesquisa. Embora o PEUAPM apresente vantagens por possuir excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, sua inércia química, constitui contudo, fator limitante para o recobrimento com filme de uma biocerâmica (apatitas) como substituinte dos cimentos ósseos. Assim, desenvolver técnicas e procedimentos que alterem a polaridade da superfície e, conseqüentemente a tensão superficial, possibilitando condições para a formação do filme cerâmico foram os objetivos desta pesquisa.

Os trabalhos desenvolvidos inicialmente na fase exploratória e, a seguir, na fase investigativa demonstraram a efetiva mudança química na superfície do PEUAPM comprovada pelos ensaios de ângulo de contato e espectroscopia na região do infravermelho. Em relação ao recobrimento obtido pelo método biomimético, a caracterização morfológica por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura e a caracterização por espectroscopia por energia dispersiva demonstraram a formação de filme cerâmico de apatitas com variada morfologia. A avaliação da influência da rugosidade através do lixamento da superfície demonstrou uma tendência de aumento da relação Ca/P do filme cerâmico com o aumento da rugosidade. A realização dos ensaios de tensão superficial pelo método de ângulo de contato no filme cerâmico, além de revelar a significativa diferença ocorrida na tensão superficial em relação ao material base, indica uma promissora alternativa para caracterização de apatitas.

Palavras-Chave: Biomateriais, Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular, Apatitas, Método Biomimético, Implante de Quadril.

ABSTRACT

The hip surgeries have become very usual around the world mainly due to the increase in the life expectation and the success in the surgical procedures. In the United States alone the number is over 500,00 surgical procedures per year and it is estimated double the number for the rest of the world. The challenge of substituting hard tissues should be based on the principle that it should be developed materials which are most similar to the properties of natural tissues concerning the mechanical properties and have adequate biological interaction. Among the materials developed to be applied for long time, only a small group has industrial application; chrome-cobalt, titanium and its alloys, platinum, alumina, hydroxyapatite, silicone, politetrafluoroethylene, polyesther, polyethylene and polymetylmethacrylate. Those materials show, among the materials of their respective categories, the best mechanical properties and resistance to corrosion or degradation.

With a large variety of materials and methods of obtaining and combinations, the procedures of inserting the implant occur in two ways: with the use of cement compounded by PMMA and without the use of cement. In the case of the cemented prostheses, the wear of PMMA and the liberation of monomers of MMA, combined with the thermal effect caused by the reaction of polymerization occurred in situ, are associated with the high percentage of surgery review (80%).

This scientific investigation was conceived from that clinical limitation. At the present technological stage the substitution of the femoral head is made with ultrahigh molecular weight polyethylene – UHMWPE. That polymer, consequently, is attached to the bone of the hip by screws and bone cements (compounded by methacrylates). Those cements are undesirable because they are not osseointegrated and because of the harmful potentiality of the residue that is liberated.

The growing necessity of surgeries for inserting hip prostheses to repair traumas or illnesses in young, adult, and particularly elderly persons shows the social contribution of this research. Although the UHMWPE shows advantages for having excellent tribologic, mechanical properties, its chemical inertia constitutes, nevertheless, a limiting factor for the coating with film of a bioceramic (apatite) as a substitute of bone cements. In this way, developing techniques and procedures which change the surface polarity and, consequently, the superficial tension making

possible the conditions for the formation of the ceramic film were the objectives of this research. The work developed, initially in the exploring phase, and then in the investigative phase, showed the effective chemical change in the surface of UHMWPE presented by the contact angle tests and infrared spectroscopy. In relation to the coating gotten by the biomimetic method, the morphological characterization using optical microscopy and scanning electronic microscopy and the characterization using energy dispersive spectroscopy demonstrated the formation of ceramic film of apatite with varied morphologies. The evaluation of the roughness influence through sanding the surface demonstrated a tendency of increase of the relation Ca/P of the ceramic film with roughness increase. The superficial tension tests carried out by the contact angle method in the ceramic film not only reveals the significant difference occurred in the superficial tension in relation to the base material (polymer), but also indicates a promising alternative to apatite characterization.

Key-words: Biomaterials, Ultra-high molecular weight polyethylene, Apatites, Biomimtic Method, Hip Implant.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I 19
1 INTRODUÇÃO 19
CAPÍTULO II 30
2 REVISÃO DA LITERATURA 30
Biomateriais, Biopolímeros, Biocerâmicas, Biocompósitos e Propriedades da Superfície e Adesão 30
2.1.Biomateriais 30
2.2.Biopolímeros 36
2.2.1.Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular 42
2.2.2.Polimetilmetacrilato 49
2.3.Biocerâmicas 51
2.3.1.Fosfatos de Cálcio 52
2.4.Biocompósitos 57
2.5. Propriedades da Superfície e Adesão 59
CAPÍTULO III 63
3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS 63
CAPÍTULO IV 65
4 MATERIAIS E METÓDOS 65
4.1 Materiais 65
4.1.1 Fase Polimérica 65
4.1.2 Fase Cerâmica 66
4.2 Métodos 68
4.2.1 Modificação da Superfície do Polímero 68
4.2.2 Recobrimento pelo Método Biomimético 69
4.2.3 Caracterização das Superfícies 70
4.2.3.1 Microscopia Óptica (MO) 70
4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 70
4.2.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raio X (EDS) 71
4.2.3.4 Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 72
4.2.3.5 Tensão Superficial (TS) 72
CAPÍTULO V 74
5 FLUXOGRAMA 74
CAPITULO VI 75
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES 75
6.1 Trabalho Exploratório 75
6.2 Trabalho Investigativo 82
6.2.1 Caracterização da superfície do PEUAPM 83
6.2.1.1 Microscopia Ótica 83
6.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura 84
6.2.1.3 Tensão Superficial 87
6.2.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier 88
6.2.2 Caracterização do Recobrimento Cerâmico 90
6.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura 91
6.2.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva 96

Capítulo I

Introdução

Desde quando o homem desenvolveu sinais rudimentares de comunicação e passou a utilizar o fogo, tornou-se evidente a busca para compreender, interagir e interferir no seu meio, ou seja, viver mais e melhor. Uma das conseqüências destas ações, dentre muitas outras, foi o aumento do tempo de vida. Os romanos, chineses e astecas, há aproximadamente 2000 anos, usaram ouro para substituir dentes, certamente por se tratar de uma das mais elementares necessidades de nossa espécie, a alimentação. Estimulados por estes significativos avanços e, na busca de melhores resultados, nossos ancestrais também utilizaram vidro e madeira para substituir os dentes. No final do século XIX na França, Plaster foi pioneiro no uso de materiais para substituir o osso, como o amálgama que foi a única alternativa para restaurações dentárias durante 150 anos. O uso de materiais sintéticos e a aplicação de estruturas de engenharia alcançaram significativo crescimento marcadamente a partir da segunda metade do século XX. As duas grandes guerras mundiais ofereceram importantes lições de compatibilidade de materiais com o corpo humano: polimetilmetacrilato e poliéster. No início da década de 60, Dr. John Charnley desenvolveu uma técnica cirúrgica para reparação de quadril que

incorporou o uso do polietileno. Desde então, esta técnica tem alcançado extraordinário crescimento incorporando uma grande variedade de novos materiais e formas e sendo aplicada em cirurgias de joelho, pé e mão.

Estes desenvolvimentos e o crescente emprego de novos materiais no corpo humano tornaram necessária a definição desta nova classe de materiais, os Biomateriais. No I Simpósio Internacional de Biomateriais, realizada na Universidade de Clemson, Carolina do Norte, 1967, parece ter surgido o primeiro conceito: materiais sintéticos utilizados no corpo. Posteriormente, a Conferência da Sociedade Européia de Biomateriais, realizada em março de 1987, em virtude do desenvolvimento de novos materiais e tecnologias que possibilitaram novas fronteiras de uso biológico, propôs um conceito que pudesse de forma ampla atender a estas novas possibilidades. Como resultado obteve-se o conceito de biomaterial como um material desenvolvido com o propósito de interagir com a interface de sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função no corpo humano, produzido ou modificado artificialmente. A condição fundamental para qualquer material sintético ser utilizado como biomaterial é não causar processos inflamatórios e, tampouco propiciar qualquer reação indesejável do corpo. Esta propriedade elementar é conhecida como biocompatibilidade. Adicionalmente, um biomaterial deve resistir/suportar solicitações químicas, térmicas e mecânicas sem substancial deterioração (reação, fratura, abrasão) e, também, não deve alterar o meio biológico nem reagir com o sangue (denaturação de proteínas), propriedade esta denominada de biofuncionalidade [HENCH, FINI, FÍSICA, INGHAN, NICHOLSON, DUCHEYNE, WILLIAMS].

O aumento da expectativa de vida e o atendimento de pacientes após tratamentos médicos devido a doenças sistêmicas ou tratamentos farmacológicos, têm demandado um crescimento na necessidade de biomateriais e de técnicas cirúrgicas para melhorar a qualidade de vida. Em

relação ao primeiro aspecto, a descoberta dos anti-sépticos, antibióticos, fornecimento de água tratada, normas de higiene e campanhas de vacinação, aumentou significativamente a expectativa de vida, a qual pode alcançar 80 anos em muitos países. Infelizmente, nesta fase da vida os tecidos conectivos ou órgãos já ultrapassaram o tempo de vida útil. Em relação aos ossos, este fenômeno é ocasionado principalmente pela osteoporose, que apresenta os seguintes dados: nos homens, entre 20 e 60 anos há perda de 25% do osso cortical, nas mulheres esta perda é de 35%. A perda na resistência dos ossos neste período é na ordem de 80-90% e, o risco de fratura depois dos 50 anos é de 13% para os homens e 40% para as mulheres. Como conseqüência, entre 80-90 anos de idade 17% dos homens e 33% das mulheres terá sofrido fratura de quadril. O impacto das doenças do sistema esqueleto/músculo tem sua importância aumentada devido à representação da população na faixa denominada terceira idade. Aproximadamente 25% da população depois dos 60 anos sofrerão de dor ou doenças nas juntas. Na Europa em 2010, a população com idade superior a 60 anos deverá ser maior que a com menos de 20 anos. O número de indivíduos com mais de 50 anos, entre 1990 e 2020, deverá duplicar. Este quadro foi suficiente para que a ONU declarasse, em 30 de novembro de 1999, a década de 2000 a 2010 como “A década do osso e das juntas”. O crescimento da demanda por biomateriais pode ser avaliado observando a figura 1, que apresenta a qualidade dos tecidos com o nível de expectativa de vida no intervalo de 100 anos, entre 1900 e 2000 [RATNER, HENCH, LIDGREN].

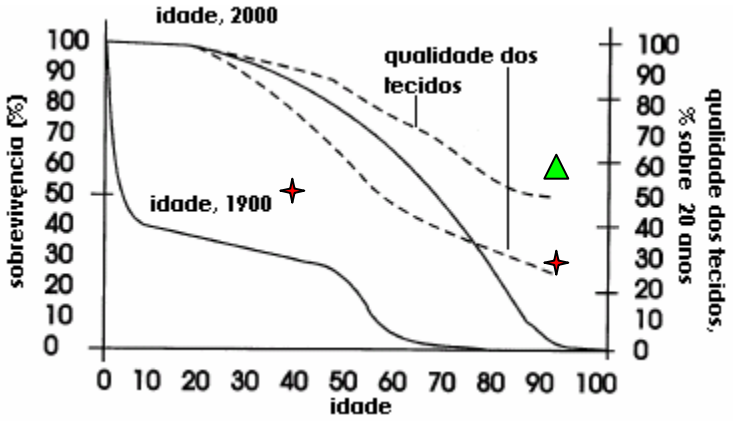


Figura 1: Qualidade dos tecidos vivos *versus* idade, no período de 1900 a 2000.
Fonte: Hench, L.L, 1998.

As alternativas para acompanhar este desenvolvimento e melhorar as condições de vida das pessoas são o transplante e o implante. Os transplantes, dependendo da sua origem, podem ser classificados como autógenos, homógenos e heterógenos ou xenógenos. Os autógenos, obtidos do próprio paciente, são considerados os materiais de referência (padrão ouro), mas têm importantes limitações: disponibilidade, morbidade, reabsorção e comprometimento das propriedades biomecânicas. Os materiais homógenos, obtidos de um doador humano vivo ou cadáver, apresentam as seguintes restrições: uso de drogas imunossupressoras para prevenir contaminação e limites éticos e religiosos em relação ao uso de órgãos. Os transplantes heterógenos, que são obtidos de outras espécies, apresentam importantes discussões sobre aspectos éticos.

As significativas vantagens dos implantes sobre os transplantes são: disponibilidade, reprodutibilidade e confiabilidade. Estas características devem ser garantidas por adequadas práticas de fabricação, normas internacionais, regras governamentais e testes de qualidade que assegurem probabilidade mínima de falha. Entretanto, a maioria dos implantes apresenta problemas tais como: estabilidade interfacial, diferenças do módulo elástico, desgaste com

liberação de partículas e suprimento de sangue estável. Além disto, os implantes atuais ainda carecem de duas das mais importantes características dos tecidos biológicos vivos: capacidade de auto-reparação e modificação de suas estruturas e propriedades para responder a estímulos externos tais como carga mecânica e fluxo de sangue. O desafio futuro é desenvolver novos biomateriais que sejam capazes de regenerar tecidos. A figura 2 apresenta a evolução dos biomateriais.

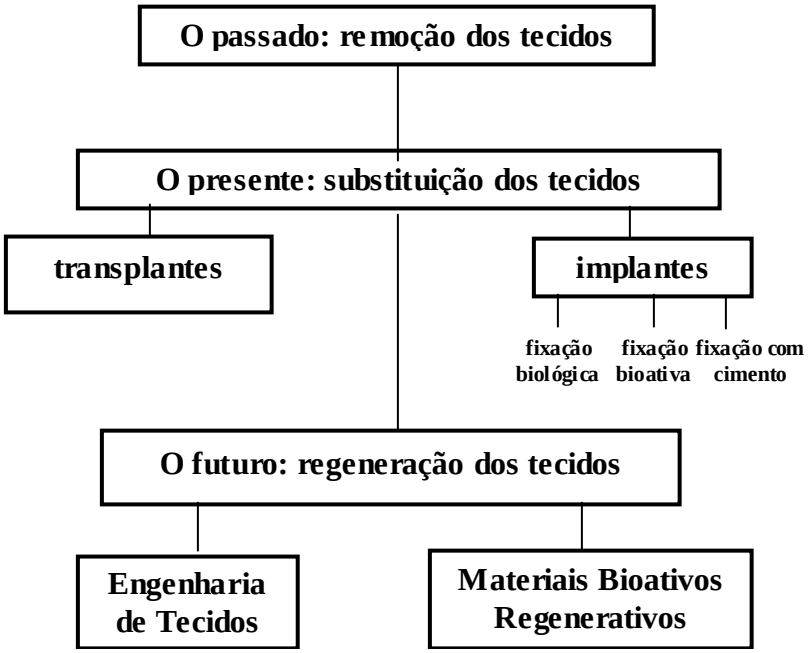


Figura 2: Evolução dos Biomateriais.

Fonte: Hench, 1998.

O quadro apresentado acima pode ser descrito no fato de que os implantes apresentam tempo de vida limitado. As recentes pesquisas e desenvolvimentos demonstram que implantes ortopédicos, cardiovasculares e odontológicos, têm apresentado vida útil em torno de 15 anos.

O conceito da interação do biomaterial com o meio biológico, biocompatibilidade, tem tido alterações nas últimas décadas, decorrentes das evoluções relacionadas aos tratamentos cirúrgicos. A forma, o tamanho e as propriedades física e química do biomaterial podem determinar variações na intensidade e no tempo do processo de inflamação ou cicatrização, decorrente das interações que ocorram entre o implante e o meio biológico, e deste com o implante. A seqüência de eventos locais que ocorrem relativos à reposta do meio biológico quando da realização do implante, estão descritos na figura 3.

Fibrose

Figura 3: Seqüência dos eventos locais ocorridos após a colocação de implante.

Fonte: Ratner, 1996.

Imediatamente ao ferimento realizado para colocação do implante, o organismo reage desenvolvendo um processo inflamatório que pode ser definido como uma reação de vascularização do tecido biológico no local do ferimento. Esta reação ocorre para conter, neutralizar, diluir, ou bloquear os agentes ou órgãos que foram feridos e/ou ao efeito do implante. A inflamação aguda ocorre nos minutos iniciais até alguns dias, dependendo da extensão do ferimento, tem como principais características a exudação de fluido e plasma e a emigração de leucócitos (predominantemente neutrófilos). A inflamação crônica, do ponto vista histológico, é menos uniforme que a inflamação aguda. Geralmente, é caracterizada pela presença de macrófagos, monócitos e linfócitos com proliferação de vaso sanguíneo e tecido conectivo. A inflamação crônica é de curta duração e pode ocorrer em torno do implante (peri-implantite). As chamadas reações de corpo estranho ao biomaterial, ocorrem pela formação de células gigantes e tecidos de granulação. Este é composto por macrófagos, fibroblastos e capilares em variadas quantidades que podem estar presentes dependendo das interações hospedeiro X implante. A biocompatibilidade de um material pode ser avaliada pela ocorrência destas reações. Materiais com grande área superficial ou porosa apresentarão

predominantemente macrófagos e células gigantes, enquanto materiais lisos apresentam fibrose com predominância. A última etapa no processo da biocompatibilidade meio biológico e implante, é a fibrose ou encapsulamento fibroso. Dois efeitos locais estão associados ao implante: regeneração que compreende a substituição do tecido lesionado por células parenquimais do mesmo tipo e, substituição por tecido conectivo que constitui a cápsula fibrosa.

De maneira geral, quando qualquer material é implantado no corpo ocorrerá reação do meio a esta "invasão". Da interação implante x hospedeiro podem ocorrer quatro situações:

1- *necrose* (lise celular), que ocasiona a morte dos tecidos;
2- biologicamente inerte, com formação de uma cápsula fibrosa não aderente em torno do implante;
3- bioativa, levando a formação de uma ligação química na superfície do implante e dissolução/absorção deste;
4- dissolução do implante conduzindo a formação de tecidos na área anteriormente ocupada pelo implante.

Nos últimos 15 anos, foco especial tem sido dado às pesquisas com fixação bioativa dos implantes. Esta fixação ocorre pela formação de uma ligação interfacial entre o implante e o tecido vivo através da formação de uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa na superfície do implante. Uma vantagem importante desta fixação bioativa é que a resistência na área interfacial é equivalente ou maior que a do osso no período de 3-6 meses no caso dos tecidos duros. No caso dos tecidos moles, a resistência da ligação de fibrilas de colágeno com o implante

é superior à ligação coesiva das fibras do colágeno. O aumento da resistência da ligação interfacial em relação ao material biológico pode ser atribuído ao desenvolvimento de uma camada densa, em escala nanométrica de hidroxiapatita carbonatada (HCA). Os mecanismos físico-químico e celular envolvidos na formação da ligação interfacial para os biovidros estão estabelecidos e podem ser representados em 11 etapas que ocorrem seqüencialmente, como mostra a tabela 1. As etapas de 1-5 estão relacionadas aos mecanismos físico-químicos, as etapas 6-11 correspondem aos eventos celulares e formação da ligação bioatva.

Tabela 1: Mecanismos de formação da ligação interfacial entre hidroxiapatita carbonatada e biovidros.

Etapas	Eventos Ocorridos
11	Cristalização da matriz óssea
10	Formação da matriz óssea
9	Diferenciação das novas células
8	Fixação de novas células
7	Ação dos macrófagos
6	Adsorção de fração biológica na camada de HCA
5	Cristalização de Apatita carbonatada (HCA)
4	Adsorção de íons Ca^{2+}, PO_4^{3-} e CO_3^{2-}
3	Reação de condensação SiOH+SiOH
1,2	Formação de ligação SiOH

Fonte: Hench, 1998.

A bioatividade dos materiais pode ser quantificada pelo índice de bioatividade (I_b) que pode ser descrito como o tempo necessário para ocorrer 50% de ligação na interface na superfície do osso.

$$\mathbf{I_b = 100 / t_{0,5bb}} \qquad \textbf{Equação 1}$$

De acordo com o índice de bioatividade, os materiais podem ser classificados em três tipos. Materiais que apresentam índice maior que oito são designados de classe A. Nestes materiais uma resposta extra e intracelular ocorre na interface, estes materiais são osteoindutores e osteocondutores. Os materiais com índice menor que oito e maior que zero são classificados

como de classe B, estes materiais são osteocondutores, ou seja, apresentam a característica de apresentar somente ligação e crescimento com o osso na superfície. A terceira classe compreende os materiais denominados bioinertes, cujo índice de bioatividade é zero. A tabela 2 apresenta o índice de bioatividade de diferentes biomateriais, bem como suas respectivas classificações [HENCH].

Tabela 2: Índice de bioatividade (I_b) e classe de diferentes biomateriais.

Biomaterial	I_b	Classe de bioatividade	Ligação com osso	Ligação com tecido mole
Vidro bioativo, 4555	12,5	A	Sim	Sim
Vidro bioativo, 5254,6	10,5	A	Sim	Sim
A/W, cerâmica bioativa	6,0	B	Sim	Não
Ceravital, vitro-cerâmica	5,6	B	Sim	Não
Vidro bioativo, 5554,3	3,7	B	Sim	Não
HA, sintética	3,1	B	Sim	Não
Ceravital K6X. K6X’	2,3	B	Sim	Não
Alumina	Zero	Zero	Não	Não

Fonte: Hench, 1998.

No estágio atual, as próteses de quadril possuem dois componentes principais: haste e copo acetabular. As hastes atualmente disponíveis são metálicas, fabricadas com ligas de cromo-cobalto ou titânio-alumínio-vanádio, por exemplo. O copo acetabular é fabricado com polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). O uso deste polímero, que substituiu o

politetrafluoretileno (TEFLON), deve-se ao fato de seu baixíssimo coeficiente de fricção e inércia química. Estas características são bastante desejáveis para a superfície do componente em contato com a haste, onde ocorrem os movimentos nas diversas direções e sentidos e cargas de maneira dinâmica que podem ser acentuadas pela forma de andar. Contudo, a inércia química se constitui num aspecto bastante desfavorável na superfície oposta, onde a peça deve ficar fixa. Os recursos atualmente utilizados são a aplicação de cimento acrílico à base de polimetilmetacrilato (PMMA) e a fixação com pinos metálicos. Estes cimentos conferem uma forte fixação do osso ao implante, entretanto, seu uso está relacionado a dois problemas: liberação de monômeros residuais que são tóxicos e a alta temperatura da reação de polimerização (cura) que causa a morte de tecidos (necrose).

Capítulo II

Revisão da literatura

Biomateriais, Biopolímeros, Biocerâmicas, Biocompósitos e Propriedades da Superfície e Adesão.

2.1 Biomateriais [ANDERSON, DAVIES, LIU, RIGO, POMPE, NOVET, WEST, SUCHANEK]

O desenvolvimento dos biomateriais foi originalmente para aplicações clínicas, motivado por trauma, cirurgias ou desgaste com o propósito de auxiliar ou restaurar funções do corpo humano. Desenvolvimentos científicos e tecnológicos mais recentes expandiram esta fronteira para o uso destes materiais para cultura de células, dispositivos para manipular proteínas em laboratório, fertilidade de animais (bovinos), cultura de ostras e, mais recentemente, a possibilidade do desenvolvimento de dispositivos capazes de realizar a interação de células com o computador (biochips). De forma direta, podemos enfatizar que a interação entre materiais sintéticos e o meio biológico compreende o campo de estudo e aplicação da ciência dos biomateriais. Neste contexto equipamentos de hemodiálise (rins artificiais) são classificados como biomateriais. Contudo, braços ou pernas artificiais, dispositivos para aumentar a audição e próteses faciais, todos de uso externo, não são biomateriais ou implantes, são denominados órteses. Ainda no campo conceitual, destacamos o fato de que alguns campos da ciência como bioquímica e biofísica, por exemplo, cuja área de estudo é a dos materiais biológicos, não compreendem a área de estudo dos biomateriais.

Decorrente da compreensão de que o corpo humano possui em sua estrutura as diferentes classes de materiais e apresenta as mais diversas características e propriedades, as principais classes de materiais são aplicadas como biomateriais: metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos.. A tabela 3 apresenta alguns biomateriais sintéticos e relaciona algumas de suas aplicações.

Tabela 3: Aplicações clínicas dos biomateriais.

Biomaterial	**Vantagens**	**Desvantagens**	**Aplicações**
Polímeros Polietileno PTFE Poliéster Poliuretano PMMA	elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade.	baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	suturas, artérias, maxilofacial, cimento, tendão artificial, oftalmologia.
Metais e ligas Aço inoxidável Ligas de titânio Ligas de Co-Cr	alta força de tensão, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta.	baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda de propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade.	fixação ortopédica, implantes dentários.
Cerâmicas e vidros Alumina Zircônia Carbono Fosfatos de Cálcio Porcelana Vidros bioativos	boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão.	B baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.	ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sangüíneos e artérias artificiais.
Compósitos Fibra de carbono Resina termofixa Fibra de carbono termoplástico Fosfato de cálcio-colágeno	boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta força de tensão.	material de fabricação incompatível.	válvula cardíaca artificial, implantes de junta de joelho.

Fonte: Ratner, 1996.

Devemos destacar que muitos dos materiais utilizados para aplicação biológica foram desenvolvidos para outra aplicação e, posteriormente, foram aplicados como biomaterial. A Ciência dos Biomateriais tem alcançado significativos avanços e, devido ao seu caráter interdisciplinar, apresenta uma tendência de que os grupos de pesquisa sejam formados de pesquisadores de diversas especialidades.

Sob o aspecto da função e do risco de morte para os pacientes, os biomateriais podem ser classificados em três classes: I, II e III. Os materiais da classe I apresentam baixo risco. Estes biomateriais representam 40% deste mercado e apresentam mínimo potencial de dano ao paciente. Compreendem produtos de uso comum como gazes, esparadrapos e instrumental cirúrgico. Os materiais da classe II apresentam risco médio e representam 50% do biomateriais, incluem-se nesta classe lentes de contato, cama de hospital e próteses de cotovelo, por exemplo. Os biomateriais da classe III, que apresentam alto risco, representam 10% dos biomateriais aplicados. Trata-se de dispositivos cuja ação representa manter a vida ou apresentam potencial para conduzir à cicatrização. Compreende materiais como dilatadores coronários (stents), implantes de seios, aparelhos de marca-passo, etc. A figura 4 apresenta ilustração destes biomateriais e suas respectivas classes [ELLINGSEN].

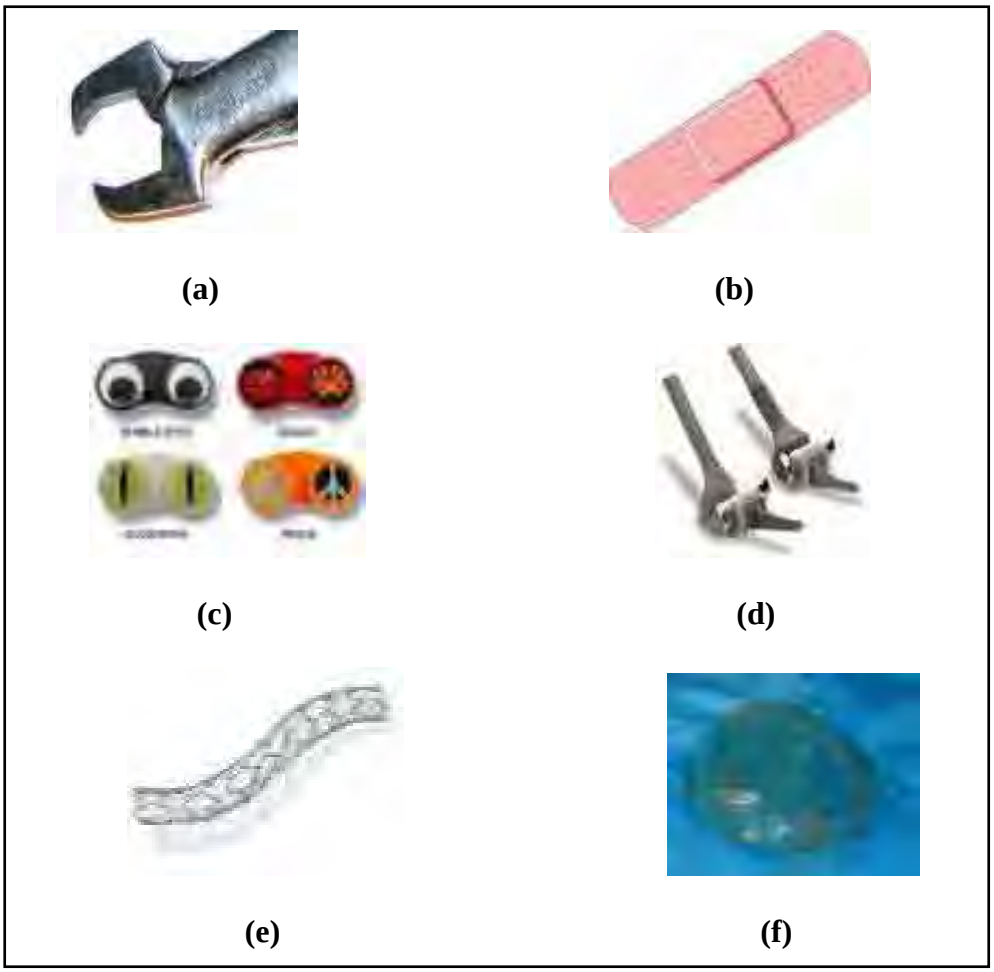


Figura 4: Exemplos de biomateriais e suas respectivas classes: classe I: a) pinça cirúrgica e b) curativo; classe II: c) lentes de contato e d) próteses de cotovelo; classe III: e) dilatador coronário e f) implante de seio.

Decorrente do fato de que as propriedades na superfície e no interior de um material são diferentes, o desenvolvimento de materiais compósitos tem sido conduzido de maneira a conjugar propriedades diferentes com o propósito de obter uma resposta adequada e específica do tecido hospedeiro. Mais recentemente, os pesquisadores ampliaram este conceito e distinguem a interação biomaterial e meio biológico entre a superfície e o interior do material (massa). Esta percepção conduziu ao desenvolvimento dos compósitos de superfície e, tem possibilitado a conjugação de propriedades das diversas classes de materiais. Desta forma, a superfície responde pela compatibilidade física, química e biológica, enquanto que o interior do material representa a

compatibilidade estrutural, ou seja, as propriedades mecânicas – módulo de elasticidade, características de deformação e transmissão de carga.

Assim, no desenvolvimento de um biomaterial deve ser avaliado desde a biocompatibilidade até o custo de fabricação. A tabela 4 apresenta alguns aspectos que devem ser considerados no desenvolvimento de um biomaterial [RAMAKRISHNA].

Tabela 4: Aspectos considerados no desenvolvimento de um biomaterial

Fatores	**Descrição**		
	características químicas/biológicas	**características físicas**	**características mecânicas/estruturais**
Propriedades dos Materiais - 1° nível	composição química: superfície e interior	densidade	módulos de elasticidade e cisalhamento; tensão de escoamento; resistência a tração/compressão
Propriedades dos Materiais - 1° nível	adesão	topologia da superfície, textura e rugosidade	dureza, módulo e resistência a flexão
Aspectos Funcionais específicos	biofuncional, bioinerte, bioativo, bioestável, biodegradável	forma e geometria, coeficiente de expansão térmica, condutividade elétrica, cor, índice de refração, opacidade ou translucidez	dureza, resistência a fadiga, resistência ao atrito, resistência a fricção e desgaste, resistência ao impacto, adesão, resistência a abrasão
Processo e Fabricação	reprodutibilidade, processamento posterior	qualidade, esterilizável, embalagem,	
Características do hospedeiro: tecido, órgão, espécie, idade, sexo, raça, condições de saúde, atividade e capacidade de resposta sistêmica.			
Procedimento médico/cirúrgico e período de aplicação/uso			
Custo			

Fonte: Ramakrishna, 2004.

2.2 Biopolímeros [BILLMEYER, BURG, ELIAS, PARK, ROSEN, SAWER, SOLOMONS, STEVENS]

Os polímeros são formados a partir da união de unidade simples que possuem a capacidade de se ligarem covalentemente depois de estabelecida condições de reação. A condição primária para que determinada molécula possa polimerizar é conhecida como funcionalidade, a qual deve ser igual ou superior a dois (pontos reativos ≥2). Durante o processo de polimerização as cadeias são produzidas com variado peso molecular. Assim, se refere ao peso molecular de um polímero como o peso molecular numérico médio (M_n) e peso molecular ponderado (M_w). Esta diferenciação é necessária para estabelecer a adequada técnica de caracterização do polímero.

A formação de um polímero sintético, denominada reação de polimerização, pode ser caracterizada sobre dois aspectos: quanto à cinética de polimerização e quanto à estrutura do polímero. Em relação à cinética, as reações podem ser classificadas como em cadeia e por etapas. Quanto à estrutura, podem ser de adição ou de condensação. Atualmente, a opção quanto à classificação tem sido dada de acordo com a cinética da reação. As principais diferenças entre os dois processos de polimerização estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Processos de polimerização.

Reação por etapas	Reação em cadeia
crescimento simultâneo por reação entre monômeros, oligômeros e polímeros	crescimento por adição de monômeros num limitado n° de cadeias
grau de polimerização de baixo a moderado	grau de polimerização alto
monômero consumido rapidamente, enquanto o peso molecular aumenta lentamente	monômero consumido lentamente, mas o peso molecular aumenta rapidamente
não requer iniciador, mesmo mecanismo em toda reação	mecanismos diferentes na iniciação e na propagação
não há de terminação, grupos finais ainda reativos	envolve a etapa de terminação
a taxa de polimerização diminui proporcionalmente com o consumo dos grupos funcionais	a taxa de polimerização aumenta de acordo com o n° de iniciadores gerados e permanece, relativamente, constante, mesmo com a redução dos monômeros

Fonte: Stevens, 1999.

Estabelecida as condições de polimerização, dois aspectos são importantes nas características e propriedades dos polímeros: a presença e localização de grupos substituintes nas unidades monoméricas, taticidade, e a constituição química destas unidades. Além disso, dependendo das condições de polimerização, há ocorrência de

ramificação na cadeia, que altera a densidade. Particularmente, no caso dos polietilenos, existem três tipos: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). As propriedades destes tipos de polietileno são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6: Propriedades dos polietilenos.

Propriedade	PEBD	PEAD	PEUAPM
Peso molecular (g/mol)	3~4 $x10^3$	$5x10^6$	$2x10^6$
Densidade (g/cm^3)	0,90 – 0,92	0,92 – 0,96	0,93 – 0,94
Resistência a tração (MPa)	7,6	23 – 40	> 30
Alongamento (%)	150	400 – 500	200 – 250
Módulo de elasticidade (MPa)	96 – 260	410 – 1240	> 2200
Cristalinidade (%)	50 – 70	70 – 80	> 80

Fonte: Park, 1992.

As cadeias poliméricas podem ser arranjadas de três maneiras: linear, ramificada e reticulada. Comparativamente, os polímeros não cristalizam na mesma intensidade que os metais porque as cadeias poliméricas são grandes e de tamanhos variados. Os grupos terminais atuam como imperfeições cristalinas. Geralmente, os polímeros são classificados como semicristalinos,

uma mistura de regiões cristalinas e amorfas. A representação destas regiões é mostrada na figura 5.

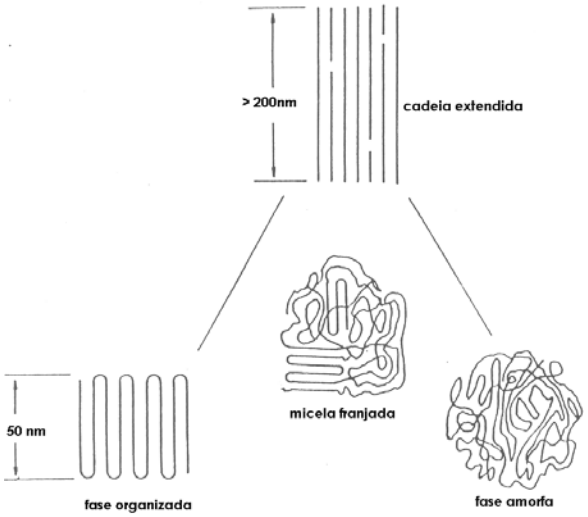


Figura 5: Regiões amorfa e cristalina dos polímeros semicristalinos.
Fonte: Park, 1984.

A cada uma destas regiões está associada uma temperatura de transição do estado sólido para o estado líquido. No caso da região amorfa, a mobilidade está restrita a vibrações de curta intensidade e é denominada temperatura de transição vítrea ou de segunda ordem (T_g). A fig 6 ilustra as regiões cristalinas e amorfas dos polímeros.

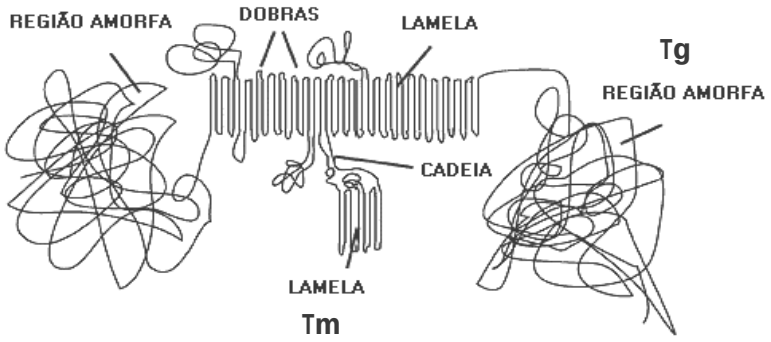


Figura 6: Estrutura morfológica de polímeros.

Fonte: Kurtz, 2004.

Estas diferentes morfologias têm diferentes vibrações e, provocam mudanças no volume específico que pode ser observada por dilatometria e, assim ser usada para determinação de T_g. A temperatura associada à fusão da fase cristalina é denominada temperatura de fusão cristalina (T_m). Estes casos compreendem os polímeros de cadeia linear e ramificada. No caso de polímeros de cadeia reticulada não ocorre a presença de estruturas cristalinas. Podem ser considerados como sendo estruturas amorfas randomicamente reticuladas, ou seja, conectadas por ligações covalentes, como mostra a figura 7.

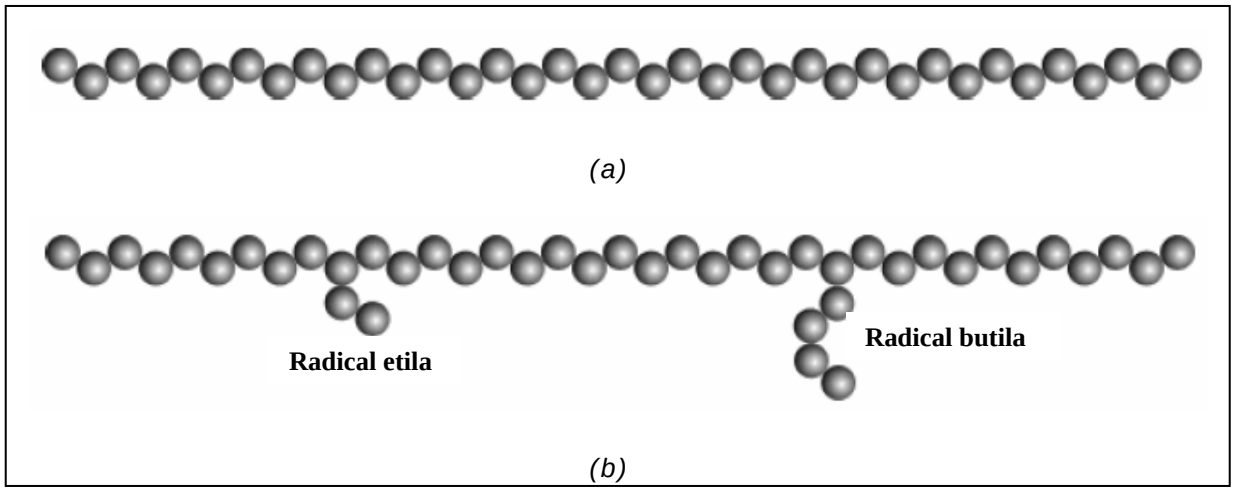


Figura 7: Representação das cadeias do polietileno: a) cadeia linear e b) cadeia ramificada.

Fonte: Park, 1984.

O aumento do tamanho da ramificação em polímeros lineares, como o polietileno, produzirá uma diminuição na temperatura de fusão cristalina, devido à redução da regularidade, ou seja, diminuição da cristalinidade. Contudo, a partir de certo tamanho este efeito não ocorre em função da forte restrição no movimento da cadeia provocada pelas ramificações, apresentado na tabela 7.

Tabela 7: Efeito da substituição da cadeia lateral na temperatura de fusão cristalina do polietileno.

Cadeia lateral	**T_m (ºC)**
— H	140
— CH_3	165
— CH_2CH_3	124
— $CH_2CH_2CH_3$	75

$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	- 55
$-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	196
$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2CH_3$	350

Fonte: Park, 1992.

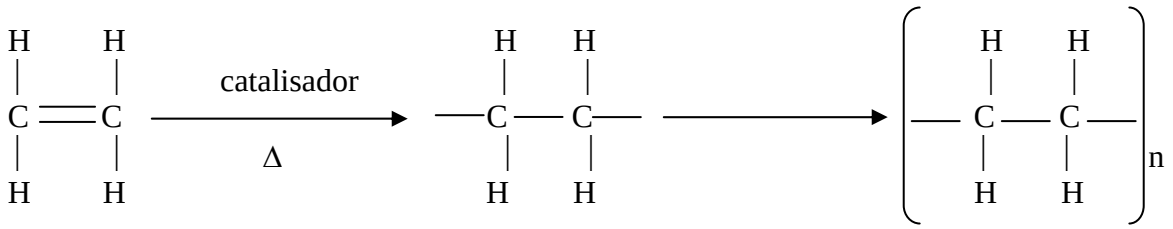
Os avanços tecnológicos possibilitaram o uso sistemático dos polímeros a partir de 1960. O uso de seringas e cateteres descartáveis de materiais plásticos reduziu significativamente o número de infecções decorrentes da reutilização de equipamentos com falhas de esterilização, produzidos com cerâmica ou metal. Atualmente, polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC), poliamidas, policarbonatos (PC), poliuretanos (PU) e silicones possuem ampla aplicação biomédica como bolsas de sangue, fios de sutura, válvula cardíaca, lentes de contato, membranas, restauração de dentes e implantes ortopédicos. O uso de polímeros como implantes ortopédicos, objeto de estudo desta pesquisa, quando comparado com cerâmicas ou metais oferece as seguintes vantagens: fabricação de formas variadas e complexas, custo razoável e variadas propriedades físicas e mecânicas. Para algumas aplicações as propriedades dos polímeros são mais próximas do osso que os metais e as cerâmicas.

Adequada resistência e dureza, biocompatibilidade e estabilidade a longo prazo, constituem aspectos importantes dos polímeros e que tem tornado

seu uso cada vez mais amplo. Devido a sua processabilidade, os materiais poliméricos desenvolvidos para implantes podem apresentar variadas formas: fibras, tecidos, filmes e sólidos. Contudo, na seleção de um material polimérico para aplicação biológica algumas restrições devem ser consideradas: redução das propriedades mecânicas em uso, absorção de líquidos e inchamento e liberação de partículas (monômeros, cargas, plastificantes e antioxidantes). Além disso, o processo de esterilização (autoclave, óxido de etileno e irradiação com elétrons ou cobalto) pode afetar as propriedades desses materiais.

2.2.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular ***[BAYRAKTAR, BUFORD, BUCHANAN, CHO, GU, ESCHBACH, FENG, JOSEPH, JOO, KURTZ, KU, OLLEY, PRUIT, SETHI, SHACKELFORD, UJVÁRI, VALENZA, WOODWARD, PARK, RENO]***

Os polietilenos pertencem, dentre os materiais poliméricos, à classe das poliolefinas. Compreendem a mais simples estrutura de cadeias poliméricas. O polietileno é formado a partir do eteno, que possui peso molecular 28 g/mol. O processo simplificado de polimerização está representado na figura 8.

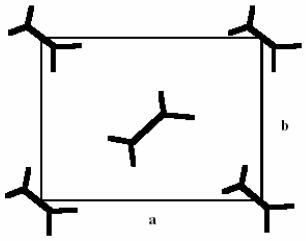


molécula ***monômero*** ***polímero***

Figura 8: Polimerização do polietileno.

Fonte: Solomons, 1994.

O elevado grau de polimerização do PEUAPM, obtido pelo processo Ziegler usando compostos de coordenação como catalisador, possibilita a obtenção de cadeias que contém mais de 400.000 átomos de carbono. Devido à sua estrutura, o polietileno tem sido utilizado como referência para explicar a morfologia dos polímeros semicristalinos. Estudos pioneiros conduzidos por Bunn em 1939, demonstraram que a estrutura cristalina termodinamicamente mais estável na temperatura ambiente e pressão atmosférica do polietileno é a ortorrômbica. Nestas condições, Busing determinou as dimensões da célula unitária. A fig 9 ilustra a célula unitária do polietileno. Duas outras estruturas são possíveis. A estrutura cristalina monoclínica, descrita por Basset et al [NEWAY, 2003], termodinamicamente menos estável, pode estar presente em amostras submetidas a tensão de estiramento, e a estrutura hexagonal, quando a amostra é submetida a alta pressão. No diagrama de equilíbrio de temperatura-pressão as três fases coincidem em 250 °C e 0,33GPa.



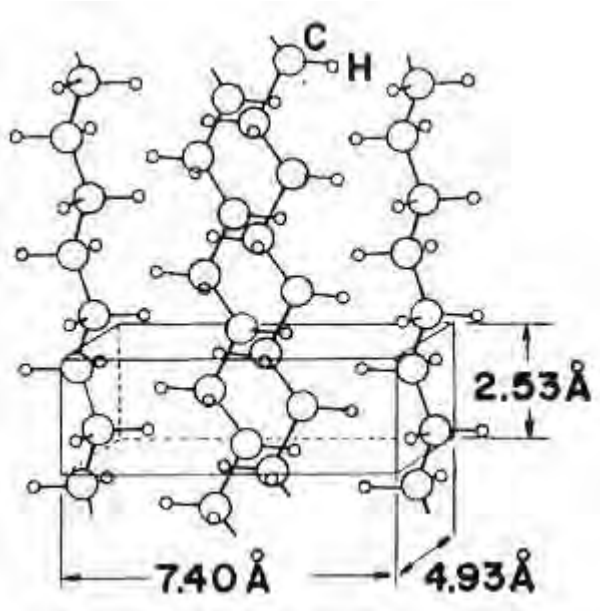


Figura 9: Célula unitária do polietileno.
Fonte: Schackelford, 1996.

A estrutura cristalina ortorrômbica possui elevada anisotropia. Esta propriedade pode ser avaliada pela expressiva diferença do módulo de elasticidade nas três direções ortogonais: a: 3,2 GPa, b: 3,9 GPa e c: 240 – 360 GPa. As fortes ligações covalentes ao longo da cadeia e as ligações secundárias, forças de van der Waals, são responsáveis pela pronunciada diferença nos valores do módulo de elasticidade nas diferentes direções. A força de van der Waals resulta das contribuições de: interação dipolo-dipolo, descrita por Keesom, interação dipolo induzido-dipolo induzido, descrita por Debye e dispersão dipolo induzido-dipolo induzido, descrita por London. Nesta estrutura cristalina, o coeficiente de expansão térmica, as propriedades óticas e as propriedades dielétricas também exibem comportamento anisotrópico.

O polietileno de ultra-alto peso molecular é definido pela norma internacional ISO 11542 como tendo peso molecular maior do $1x10^6$, enquanto que a norma ASTM D 4020 define como tendo peso molecular superior a $3,1x10^6$. Estabelecidas às condições de compatibilidade do PEUAPM, duas propriedades determinam a prioridade na pesquisa e aplicação deste polímero como biomaterial, particularmente em implantes ortopédicos. A primeira é o módulo de elasticidade, que é o mais próximo do osso dentre os materiais mais utilizados. A tabela 8 apresenta a comparação do módulo de elasticidade e da resistência à tração dos tecidos rígidos com as classes de materiais utilizados como biomateriais.

Tabela 8: Comparação do módulo de elasticidade e resistência à tração dos metais, cerâmicas e polímeros com os tecidos rígidos.

	Módulo (GPa)	**Resistência a Tração (MPa)**
Tecido Rígido		
Osso cortical (direção longitudinal)	17,7	133,0
Osso cortical (direção transversal)	12,8	52,0
Osso trabecular	0,4	7,4
Esmalte	84,3	10,0
Dentina	11,0	39,3

Metais		
Aço	190	586
Liga Co-Cr	280	1085
Liga Ti	116	965
Amalgama	300	58
Cerâmica		
Alumina	360	300
Zircônia	220	820
Biovidro	35	42
HA	95	50
Polímeros		
PE	0,88	35
PU	0,02	35
PTFE	0,5	27,5
PA	2,1	67
PMMA	2,55	59
PET	2,85	61
PEEK	3,3	110
SR	0,008	7,6

Fonte: Park, 1992.

A segunda é o coeficiente de atrito. O PEUAPM apresenta o mais baixo coeficiente de atrito dentre os polímeros e, portanto é amplamente utilizado em juntas onde se busca o melhor deslizamento entre as partes. Contudo, este baixo coeficiente de atrito associado à baixa tensão superficial significa, para mesma aplicação, uma desvantagem, pois interagem tenuamente com o meio biológico. A alternativa atual tem sido o uso do polimetilmetacrilato para unir as duas fases: PEUAPM/osso. A reação ocorre “in situ” (no local) com liberação de calor. A temperatura alcança até 80°C provocando severos danos. O sangue coagula a 56°C e o colágeno desnatura a

72°C. Além disso, a liberação residual de monômeros, partículas que não foram polimerizadas, é tóxica.

Para aplicação ortopédica atuando entre a haste metálica e o osso, o copo acetabular produzido com PEUAPM foi introduzido clinicamente por John Charnley em 1963. Desde então diversas tentativas têm sido feitas com o objetivo de melhorar as propriedades deste material. Em 1.970 foi desenvolvido um compósito de PEUAPM/fibra de carbono. Neste período, pesquisadores japoneses introduziram um filme cerâmico de alumina sobre o polietileno e, numa outra pesquisa obtiveram o PEUAPM reticulado por aplicação de radiação gama na intensidade de 100kGy. Numa outra pesquisa, na mesma época, pesquisadores de Pretória / África do Sul, irradiaram o PEUAPM com uma dose de 700kGy. Em 1.986 o Doutor Wroblewski realizou implantes com PEAD reticulado com agente silano e moldados por injeção, desenvolvido pela empresa Thackray Ltd, Leeds, Inglaterra. Mais recentemente, no final dos anos 80 um consórcio de empresas formado entre a DePuy Orthopaedics e a DuPont, desenvolveu um tipo de PEUAPM de alta cristalinidade. Todas estas pesquisas tiveram o objetivo primordial de diminuir o desgaste do PEUAPM que se mantém como material de referência para aplicação clínica de substituição de ossos, particularmente juntas, porque em relação aos polímeros tem o menor coeficiente de atrito, apresentando o menor desgaste do implante e risco para o paciente. A figura 10 apresenta o gráfico comparativo da perda relativa de volume de diferentes polímeros em função do volume do PEUAPM.

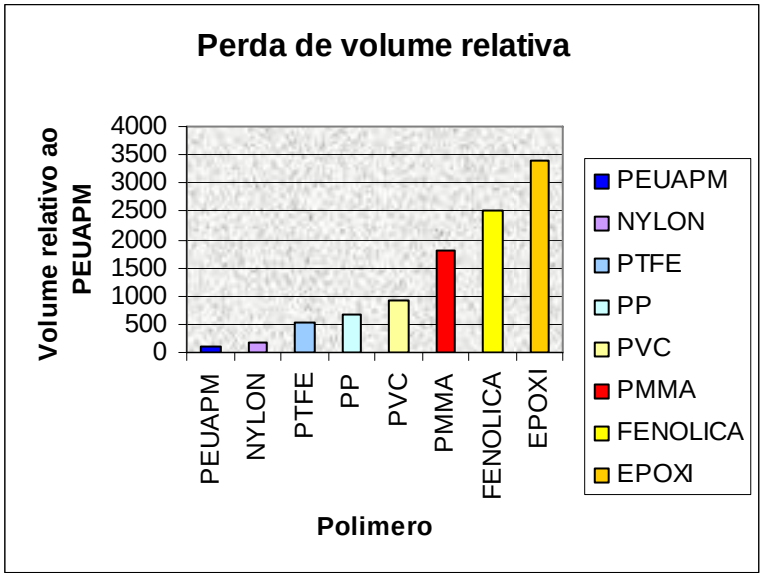


Figura 10: Comparação da perda relativa de volume para diferentes polímeros.
Fonte: Stein, 1999.

Em juntas de quadril o desgaste do PEUAPM é da ordem de 0.1mm/ano, considerando a vida média de 80 anos, o desgaste neste período seria de 0,80mm. Esta perda não comprometeria o desempenho da peça, mas as partículas liberadas e as alterações ocorridas no polímero (degradação/cristalização) podem ocasionar infecções locais e sistêmicas no paciente e constituem desafios da pesquisa científica. Os coeficientes de fricção estático e dinâmico são significativamente menores que o do aço e alguns polímeros. A tabela 9 apresenta os coeficientes de fricção dinâmicos de alguns polímeros em diferentes meios.

Tabela 9: Comparação do coeficiente de fricção dinâmico

Polímero	Seco	Água	Óleo
PEUAPM	0,10 – 0,22	0,05 – 0,10	0,05 – 0,08

NYLON 6,6	0,15 – 0,40	0,14 – 0,19	0,02 – 0,11
PA	0,12 – 0,20	0,10 – 0,12	0,08 – 0,10
PTFE	0,04 – 0,25	0,04 – 0,08	0,04 – 0,05

Fonte: Nicholson, 2002.

Decorrente da estrutura química linear e do alto peso molecular, o PEUAPM possui resistência ao impacto superior quando comparado com outros polímeros, conforme pode ser avaliado na figura 11.

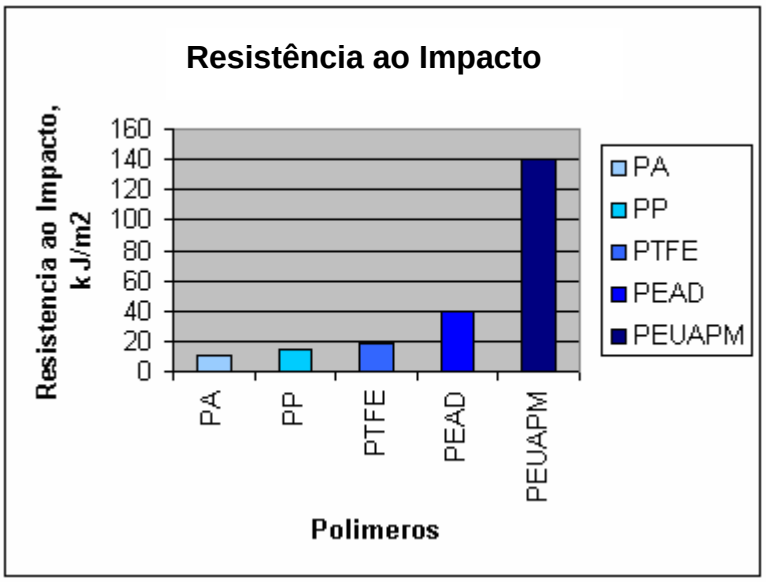


Figura 11: Comparação da resistência à abrasão do PEUAPM com diferentes polímeros.
Fonte: Stein, 1999.

A variação do peso molecular do PEUAPM de $3x10^6$ para $6x10^6$ propicia a elevação da resistência à abrasão, contudo provocando a redução da resistência ao impacto de 140 kJ/m^2 para 80 kJ/m^2, valores, ainda, superiores ao PEAD.

2.2.2 Polimetilmetacrilato [RATNER, NICHOLSON, PARK]

O polimetilmetacrilato, PMMA, é utilizado na odontologia desde 1.940 na fabricação de dentaduras. Em 1.950 foi introduzido seu uso por John Charnley como cimento ósseo e material de preenchimento e, mais recentemente, na oftalmologia como lentes intra-oculares. A síntese do monômero foi obtida por Crawford em 1.932. A reação de obtenção do metil-metacrilato está apresentada na figura 12.

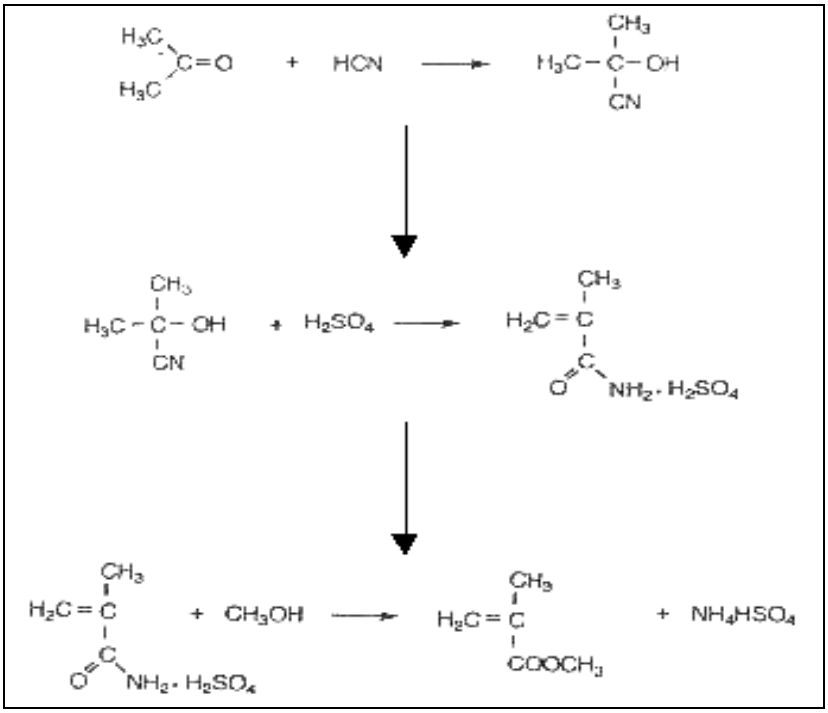


Figura 12: Reação de obtenção do metil - metacrilato.

Fonte: Nicholson, 2002.

A reação de polimerização que em diversas aplicações clínicas ocorre simultaneamente ao procedimento cirúrgico e dentro do organismo e quanto à cinética é uma reação de polimerização em cadeia, conforme mostrado na fig 13.

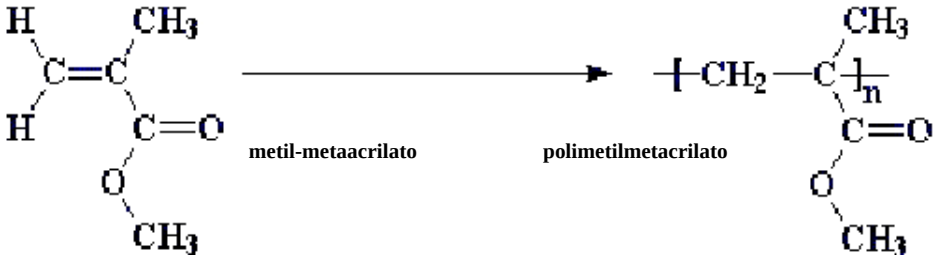


Figura 13: Polimerização do metil-metacrilato – reação em cadeia.

Fonte: Nicholson, 2002.

Os cimentos ósseos à base de acrilatos, são constituídos por uma mistura do polímero (PMMA) e do monômero (MMA). Podem conter ainda aditivos que auxiliam o tratamento no local, como antibióticos e compostos de contraste, como óxido de zircônio e sulfato de bário, para acompanhamento por raios X.

Para aplicações cirúrgicas, o monômero (líquido) e o polímero (pó) são misturados na proporção de 3/1, em volume. Entre 10-15 minutos após a aplicação no paciente ocorre a reação de polimerização (cura) do cimento ósseo. O êxito da fixação osso/cimento/implante depende de dois fatores o primeiro é a mistura homogênea e a técnica de aplicação. Uma mistura inadequada conduz à formação de poros e à perda de resistência. O segundo, é que a realização da mistura em vácuo diminui a porosidade e aumenta as propriedades mecânicas. A liberação de calor durante a reação de polimerização, que pode alcançar 80°C, e a presença de monômero residual (2-6%), constituem aspectos que provocam necrose do osso. Uma alternativa para reduzir o calor liberado durante a reação de polimerização tem sido o uso de derivados de acrilatos como o polietilacrilato e polibutilacrilato, que apresentam temperatura de polimerização na faixa de 50-55°C, menor percentual de monômeros residuais e adequada compatibilidade com a hidroxiapatita.

2.3 **Biocerâmicas** [AOKI, SHEN, DUCHEYNE, ELLIOTT, FISCHMAN, HENCH, GUEHENNEC, KANAZAWA, LACENFIELD, O'BRIEN]

As cerâmicas são materiais sólidos formados de elementos metálicos e não metálicos e, portanto, apresentam ligações covalente e iônica. A palavra cerâmica é derivada do grego *keramos* que significa "material queimado". Esta condição resulta em materiais sólidos com propriedades características de dureza, durabilidade e resistência química. Possuem alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica. Estas características são decorrentes da natureza da ligação química e da estrutura cristalina. Muitas cerâmicas possuem oxigênio e, geralmente, estes elementos oxidam completamente os átomos metálicos que se ligam. Como conseqüência, as cerâmicas possuem elevada resistência à degradação oxidativa e constitui-se num importante aspecto para sua aplicação, pois a deterioração dos materiais freqüentemente ocorre por oxidação.

Diferente dos metais e polímeros, as cerâmicas oferecem resistência ao cisalhamento plástico devido à natureza iônica das ligações. O arranjo cristalino de cátions e ânions, com alto fator de empacotamento atômico, inibe o deslocamento dos planos devido à repulsão das cargas e tornam os materiais cerâmicos não dúcteis e com "creep" quase zero.

Como biomaterial as cerâmicas satisfazem uma ampla faixa de aplicação no corpo e estão disponíveis como micro-esferas, redes porosas, polimento de superfícies, compósitos com polímero e recobrimento de materiais inertes. Dentre os materiais classificados como

biocerâmicas incluem-se: alumina, zircônia, carbono pirolítico, vidros e vitro-cerâmicas à base de sílica e fosfatos de cálcio.

O uso de cerâmicas em aplicações clínicas nos últimos 20 anos tornou-se bastante amplo. As cerâmicas ou biocerâmicas exibem as quatro possíveis interações ou respostas do meio biológico ao implante. Esta interação está intimamente relacionada ao tipo de resposta do tecido do hospedeiro, ou seja, do meio biológico na interface tecido/implante. Os tipos de respostas tecido/implante cerâmico estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Respostas dos tecidos vivos às diferentes classes de materiais cerâmicos utilizados como implante.

Material	Resposta
Tóxico	**Morte dos tecidos circunvizinhos**
Inerte	Formação de tecido fibroso / encapsulamento
Bioativo	**Formação de ligação interfacial**
Biodegradável	**Dissolução do implante e regeneração do tecido**

Fonte: Ratner, 1996.

2.3.1 Fosfatos de Cálcio [AOKI, KANAZAWA, RATNER, LEEUW, ROSSI]

O nome apatita é de origem grega, *apato*, que significa “engano”, decorrente do fato de inicialmente ter sido confundida com uma pedra preciosa, turmalina. É encontrada na natureza em rochas ígneas e nos organismos vivos vertebrados como constituinte de ossos e dentes. A fórmula geral deste mineral é $M_{10}(ZO_4)X_2$ e recebeu este nome de Werner em 1.790.

Diversos elementos podem ocupar os sítios M, Z e X, como mostra a tabela 11. Particularmente, decorrente da posição ocupada na estrutura, pode ocorrer vacância total ou parcial no sítio referente a X.

Tabela 11: Elementos substituintes dos sítios da apatita.

Sítios	*Elementos substituintes*
M	***Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, etc***
Z	P, V, As, S. Si, Ge, CO_3, etc
X	F, Cl, OH, O, Br, CO_3 , etc

Fonte: Aoki, 1991.

Certamente, por sua gênese etimológica, a hidroxiapatita e seus derivados têm encontrado amplo uso como biocerâmicas para substituir total ou parcialmente, isolado ou combinado, tecidos rígidos, ou seja, ao ser utilizado como biomaterial esta cerâmica é produzida de forma a ser reconhecida, mais plenamente possível, como material biológico.

Os fosfatos de cálcio para aplicação biológica podem ser definidos a partir da relação atômica entre os átomos de cálcio e fósforo - Ca/P. Esta relação varia de 0,5 a 2,0 e formam diferentes fases conforme tabela 12.

Tabela 12: Fórmula e razão Ca/P das fases de apatita.

Ca/P	**Fórmula**	**Nome**	**Sigla**

2,00	$Ca_4O(PO_4)_2$	Fosfato tetracálcio	***TeCP***
1,67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$	Hidroxiapatita / Hidroxiapatita deficiente em cálcio	HA / ACP
1,50	$Ca_3(PO_4)_2$	α Fosfato tricálcio	α -TCP
1,50	$Ca_3(PO_4)_2$	β Fosfato tricálcio	β-TCP
1,33	$Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$	Fosfato octacálcio	OCP
1,00	$CaHPO_4.2H_2O$	Fosfato dicálcio dihidratado	DCPD
1,00	$CaHPO_4$	Fosfato dicálcio	DCP
1,00	$Ca_2P_2O_7$	Pirofosfato de cálcio (α,β,γ)	CPP
1,00	$Ca_2P_2O_7.2H_2O$	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,70	$Ca_7(P_5O_{16})_2$	Fosfato heptacálcio	HCP
0,67	$Ca_4H_2P_6O_{20}$	Dihidrogênio fosfato tetracálcio	TDHP
0,50	$Ca(H_2PO_4)_2.2H_2O$	Fosfato de cálcio hidratado	MCPM
0,50	$Ca(PO_3)_2$	Metafosfato de cálcio (α,β,γ)	CMP

Fonte: Aoki, 1991.

A parte mineral dos ossos e dentes é formada de fosfato de cálcio similar a HA. A estrutura cristalina foi determinada em 1.930 por Nàray-Szabó e Mehmel, em investigações independentes. Assim, a fase mais pesquisada, dentre os fosfatos de cálcio, para aplicação biológica é a HA, que apresenta densidade 3,219g/ml e estrutura cristalina hexagonal e com as

seguintes dimensões da célula unitária a = 9,432 Å e c = 6,881 Å, mostrada na figura 14. Deve-se destacar que a substituição do íon hidroxila (OH^-) pelo íon fluoreto (F^-) significa maior estabilidade química, em virtude de que a coordenação com o flúor é simétrica. Esta é uma das razões para a aplicação de flúor nos tratamentos dentários.

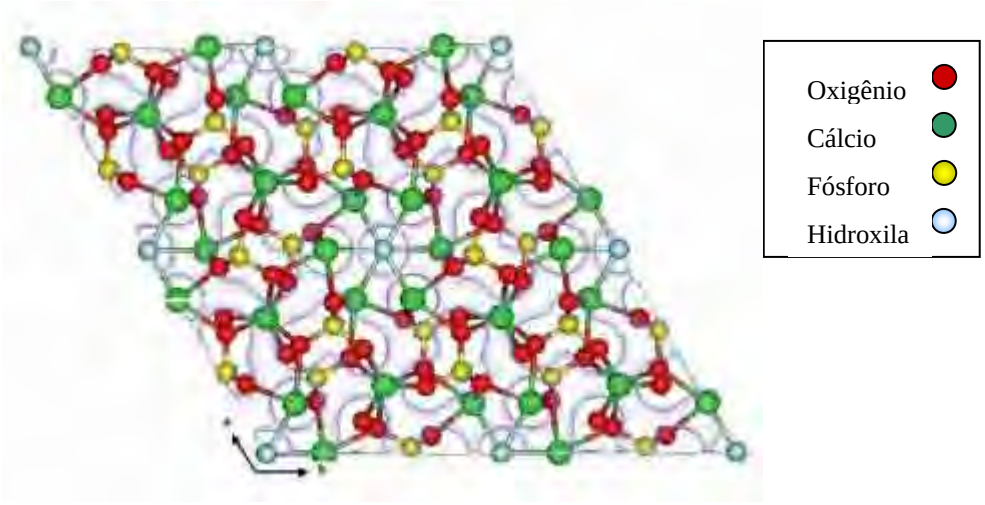


Figura 14: Estrutura cristalina da hidroxiapatita.
Fonte: Leeuw, 2002.

Em relação ao comportamento dos fosfatos de cálcio no corpo, deve ser considerado o fato de que os fluidos corpóreos, como o sangue, contêm íons cálcio e fosfatos. Assim, o estudo da interação com um implante não é simples e deve ser considerado os níveis de saturação, supersaturação ou diluição dos íons. Em relação ao caráter ácido, os fosfatos de cálcio com Ca/P elevado (>1) precipitam em meio alcalino, enquanto que fosfatos com relações Ca/P inferiores precipitam em meio ácido. Clinicamente, o pH próximo das células macrófagos e osteoclastos é aproximadamente 5, devido à formação de ácido lático e, portanto, levam a dissolução de ACP e HA. Enquanto que próximo dos osteoblastos, que liberam amônia, o pH pode alcançar 8,5 e podem induzir a formação de cristais de CDHA e HA.

A hidroxiapatita biológica e sintética diferem em estequiometria, composição, cristalinidade e propriedades físicas e mecânicas. A HA biológica ocorre nos tecidos rígidos ou calcificados na forma de osso, esmalte e dentina e, ocorre também, em certas patologias como pedras nos rins ou urinárias. As apatitas biológicas são, basicamente, apatitas carbonatadas e deficiente em cálcio. No caso da apatita carbonatada a ocorrência se dá pela substituição do íon carbonato (CO_3^{2-}), nos sítios da hidroxila (OH^{1-}) e fosfato (PO_4^{3-}), e são denominadas, respectivamente, hidroxiapatita carbonatada A e B. Algumas propriedades da HA biológica e sintética estão apresentadas na tabela 13.

Tabela 13: Propriedades da hidroxiapatita biológica e sintética.

Constituinte (%)	**Esmalte**	**Osso**	**HA sintética**
Ca	36,00	24,50	39,60
P	17,70	11,50	18,50
Ca/P	1,62	1,65	1,67
Na	0,50	0,70	traço
K	0,08	0,03	traço
Mg	0,44	0,55	traço
CO_3^{2-}	3,20	5,80	-
Propriedade			
Módulo de elasticidade (MPa)	14.000	20.000*	10.000
Resistência à tração (MPa)	70	150*	100

*osso cortical.

Fonte: Nicholson, 2002.

2.4 Biocompósitos [HENCH, KOKUBO, PÉREZ, RATNER, SCHWARZ, PARK]

Até recentemente, a maioria dos dispositivos para aplicação biológica eram produzidos por materiais monofásicos e isotrópicos tais como metais, polímeros e cerâmicas. O desenvolvimento dos materiais compósitos, constituídos de duas ou mais fases distintas numa escala superior a atômica (10^{-4} a 10^{-2} cm), tem propiciado o desenvolvimento de novos materiais multifásicos e anisotrópicos, proporcionando adequadas propriedades físicas, químicas e biológicas. Numa perspectiva atômica, ligas metálicas e copolímeros poderiam ser classificados como compósitos, pois são constituídos de diferentes grupos atômicos. Tipicamente, os compósitos são elaborados para se obter propriedades que não são obtidas com um único material ou fase. As propriedades dos compósitos são diretamente dependentes das propriedades dos materiais constituintes, da distribuição e da interação entre eles. Podem ser obtidas pela soma da contribuição de cada componente ou, quando houver, a contribuição da interação química entre as fases presentes. Considerando a solubilidade, os compósitos consistem de uma ou mais fases descontínuas embebidas numa fase contínua. A fase descontínua, também chamada de reforço, normalmente apresenta maior rigidez e dureza. A fase contínua é denominada matriz. Na formulação de um compósito, além dos aspectos mencionados em relação ao reforço, as seguintes características devem ser consideradas: geometria, concentração, distribuição e orientação. Quanto à geometria, os reforços podem possuir geometria de partículas (esféricas, cúbicas, tetragonais ou outra forma regular ou irregular), fibras que apresentam comprimento muito maior que o diâmetro e lâminas bidimensionais, mas com medidas entre as duas geometrias anteriores.

O desenvolvimento de compósitos tem ocorrido fundamentalmente com o objetivo de adequar propriedades mecânicas para determinadas aplicações de engenharia, tais como: resistência à tração, rigidez, dureza e fadiga. Estabelecer condições de composição e processamento para os compósitos se torna um trabalho complexo, pois se trata de materiais de diferentes fases ou composição química.

Para aplicações clínicas, os biocompósitos devem apresentar a condição de que cada constituinte seja biocompatível. Dentre as aplicações tradicionais de materiais compósitos tem-se: fibra de carbono/metil-metacrilato (osso), metil-metacrilato/PEUAPM (cimento ósseo), acrilatos/sílica (restauração de dentes) e superfície porosa. Neste caso, não há consenso sobre a condição de materiais porosos serem considerados compósitos, entretanto considerando a possibilidade de crescimento ósseo nos poros, tem-se um compósito formado. Embora o tamanho do poro não influencie propriedades como rigidez e resistência à tração (altera a dureza), possuem considerável importância biológica. Notadamente, implantes ortopédicos com poros de diâmetro inferior a 75μm, não permitem o crescimento ósseo. Para poros com diâmetro superior a 150μm ocorre efetivo crescimento ósseo. O processo de crescimento ósseo se dá, inicialmente, por meio do preenchimento dos poros com sangue, depois ocorre a formação de coágulos e de células progenitoras do tipo mesenquimais e, finalmente, depois de quatro semanas, formação de osso trabecular. Este processo, contudo, depende da estabilidade mecânica nos primeiros dias. Se ocorrer movimentos poderá não ocorrer formação de osso. Em relação às propriedades mecânicas, biocompósitos são desenvolvidos com o propósito de se obter materiais com módulo de elasticidade e tensão de escoamento, próximos ao do osso.

A partir do estágio atual, as pesquisas para este milênio apontam para as opções que atendem a estes dois requisitos têm indicado para a investigação em duas alternativas. A primeira é a obtenção de biocompósitos inertes, por exemplo carbono-fibra de carbono, que já possuem aplicação nas áreas automotiva e aeroespacial. Estes compósitos são leves resistentes e possuem baixo módulo de elasticidade e, portanto, oferecem grande potencial para suportar as cargas requeridas nos implantes ortopédicos. Todavia, sob esforços cíclicos há liberação de fibras de carbono resultando numa inflamação crônica. A segunda alternativa são os biocompósitos ativos com os trabalhos pioneiros desenvolvidos pelo professor William Bonfield. Neste caso trata-se da

utilização de um polímero sintético como o polietileno (PEUAPM), com reconhecida biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas, associado com a HA sintética que possui alto módulo de elasticidade e bioatividade. O resultado é um material que tem módulo de elasticidade próximo ao do osso e que desenvolverá ligação bioativa com o osso. Finalmente, outra importante vantagem deste material é a obtenção de compósitos, observando-se alguns limites, como variados valores das propriedades mecânicas, de acordo com variação do volume, tamanho de partícula e distribuição da fase cerâmica. Pode-se considerar, idealmente, a possibilidade de se obter biocompósitos com propriedade do osso cortical e do osso trabecular.

2.5 Propriedades da Superfície [BRADY, FEAST, FENG, HOFSTÉ, JACOBSON, COMYN, TAKEUCHI, TORRISI, VITTE, ZHU, SOMORJAI, RANER, TAKAOKA]

As propriedades da superfície e do interior de determinado material, apesar de relacionadas, são diferentes, este fato é decorrente da descontinuidade das ligações entre as diferentes fases e, portanto são energeticamente desfavoráveis. Esta condição energética desfavorável da superfície pode ser minimizada das seguintes formas:

- redução da área superficial;
- exposição dos planos cristalinos que possuam menor energia livre;
- mudança da geometria atômica ou molecular da superfície de forma a reduzir a energia livre da superfície.

Por exemplo, considerando um material sólido em equilíbrio com o seu vapor, no interior os átomos ou moléculas são circundados por outros, resultando numa energia potencial

nula. Contudo, as partículas na superfície serão circundadas por outras, de mesma natureza, em menor quantidade redundando numa assimetria. Como conseqüência, ocorre tensão na superfície. Termodinamicamente, a energia da superfície pode ser expressa como a energia livre por área, como mostra as equações 1 e 2.

$$\gamma = -dG/dA \text{ (ergs/cm}^2\text{)} \qquad \textbf{Equação 2}$$

$$\gamma = -dG/dl \text{ (dyna/cm)} \qquad \textbf{Equação 3}$$

Comparativamente, as cerâmicas e os metais possuem alta energia superficial na faixa de 10^2 a 10^4 ergs/cm², enquanto que os polímeros apresentam valores inferiores a 10^2 ergs/cm². As camadas externas dos polímeros sólidos ou líquidos não apresentam em contato com o ar, água, metais, cerâmicas, etc, a mesma composição do interior. Na superfície ou interface a energia livre de Gibbs será mais baixa.

Constatada esta diferença, adequar a superfície de um biomaterial tem se tornado um importante aspecto no desenvolvimento de novos materiais para aplicação biológica. Assim, desenvolver materiais que possibilitem o melhor desempenho funcional, maior durabilidade e biocompatibilidade, tem conduzido ao desenvolvimento de compósitos de superfície. No caso de implantes para substituir tecidos rígidos, a associação de metal/cerâmica e polímero/cerâmica tem levado a pesquisas que possibilitem associar as excelentes propriedades físicas e mecânicas dos metais e polímeros, porém

materiais bioinertes, com a excelente bioatividade das cerâmicas, resultando nos biocompósitos de superfície. Estabelecer as condições da superfície do material bioinerte para obter uma efetiva ligação com o material bioativo e, deste com meio biológico, compreende avaliar aspectos como rugosidade, molhabilidade, falhas, composição química, cristalinidade e o meio biológico local. A figura 15 ilustra alguns aspectos da superfície de um material que devem ser considerados quando da sua aplicação.

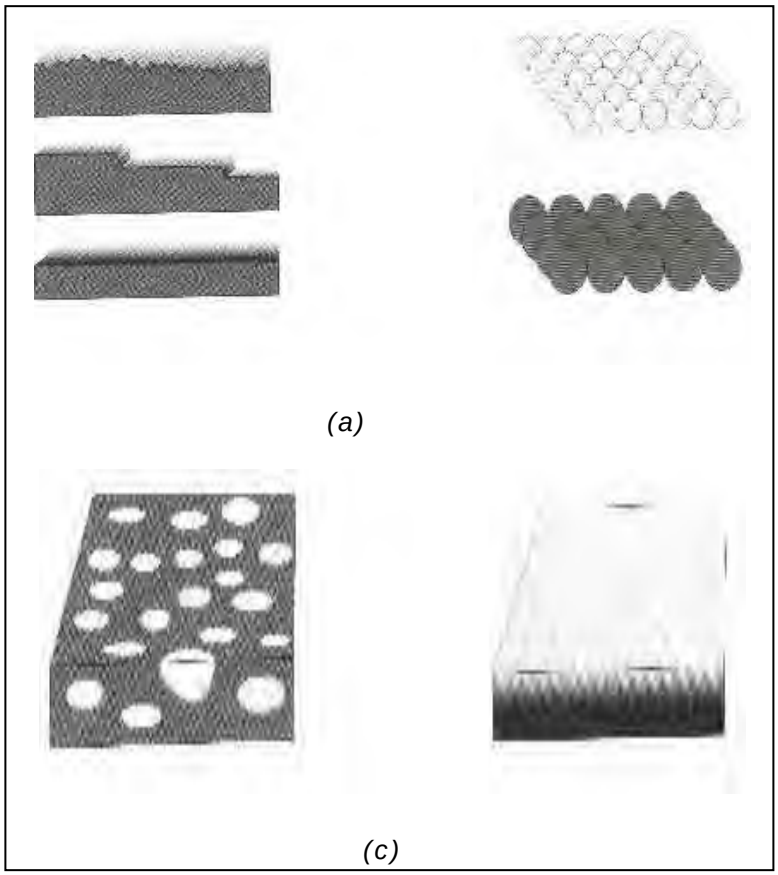


Figura 15: Tipos de estrutura de superfície de materiais sólidos: a) rugosa, desnivelada e lisa, b) composição química diferente, c) heterogênea na superfície e d) heterogênea na massa. Fonte: Ratner, 1996.

A caracterização das superfícies dos materiais compreende a observação de dois princípios básicos. O primeiro é o risco de que os métodos utilizados alteram a superfície do material, assim, preferencialmente, deve se dispor de amostras suficientes para não utilizar uma mesma amostra para diferentes técnicas de caracterização. O segundo princípio é que devem ser utilizados mais de uma técnica de caracterização a fim de se obter resultados conclusivos. As principais técnicas utilizadas para análise de superfície estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Principais técnicas utilizadas para análise de superfície.

Método	*Princípio*	*Profundidade*	*Resolução*	*Sensibilidade*
Ângulo de contato	***molhamento da superfície***	***3 -20 Å***	***1 mm***	***Alta / baixa***
XPS	***emissão de elétrons***	***10 - 250 Å***	***10 – 150 μm***	***0,1%, átomos***
Espectroscopia de elétrons Auger	***emissão de elétrons***	***50 – 100 Å***	***100 Å***	***0,1 %, átomos***
Espectroscopia de massa – SIMS	***emissão de íons***	***10 Å – 1 μm***	***100 Å***	***Muita alta***
FTIR	***vibração molecular***	***1 – 5 μm***	***10 μm***	***1 %, mol***
Microscopia de tunelamento	***medida de corrente entre um metal/superfície***	***5 Å***	***1 Å***	***Átomos***
SEM		***5 Å***	***40 Å***	***Alta, qualitativa***

Fonte: Ratner, 1996.

Capítulo III

Justificativa e Objetivos

A associação de diferentes classes de materiais tem sido reconhecida como uma alternativa para aproximar aspectos como biofuncionalidade, bioatividade e propriedades mecânicas entre o biomaterial e o meio biológico. No caso do reparo de ossos a associação de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos tem sido amplamente empregada. Particularmente, o emprego do PEUAPM como componente de uma prótese total de quadril (copo acetabular) propicia duas situações antagônicas. Numa das faces, a que se encontra em contato com o conjunto haste/acetábulo, o baixo coeficiente de fricção, a reduzida perda de volume por abrasão e a inércia química, resultado do elevado peso molecular e apolaridade da cadeia, constituem-se em características especificas e desejáveis do PEUAPM. Entretanto, estas mesmas características, tornam-se desvantagens na face que estará em contato com osso e deverá desenvolver uma fixação bioativa. No estágio atual de desenvolvimento o recurso tecnológico utilizado tem sido a

aplicação do PMMA para a fixação, que desenvolve uma reação exotérmica de polimerização no local e provoca graves perdas de tecido biológico.

O objetivo deste trabalho de pesquisa foi desenvolver uma técnica de modificação de superfície do PEUAPM a fim de torná-la suficientemente reativa para a deposição de um filme biocerâmico (HA) pelo método biomimético, de forma a propiciar condições para a substituição do PMMA, total ou parcialmente, contribuindo para a redução do tempo da fixação bioativa e de recuperação dos pacientes, aumentando o tempo de vida dos implantes em relação ao aspecto temporal que mais persiste, mesmo não sendo o de maior probabilidade, relativamente à falha (liberação de partículas), em cirurgias de prótese de quadril. A figura 16 apresenta esquematicamente o objetivo da substituição do cimento de PMMA por uma camada de apatita [ERLI, HALL, NICHOLSON, WANIVBENHAUS].

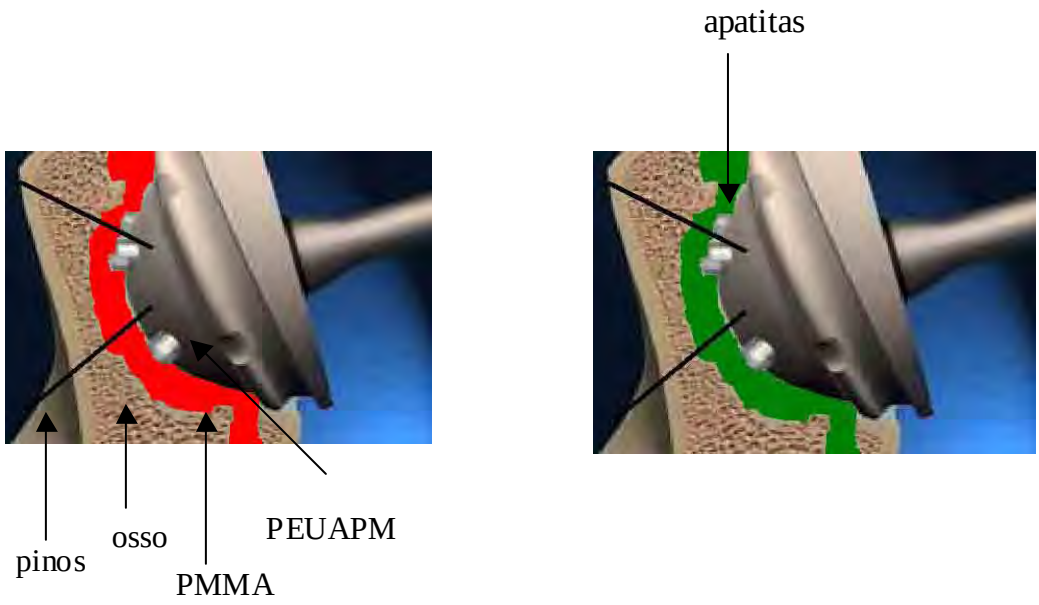


Figura 16: Substituição do cimento de PMMA por camada de apatita, obtida pelo método biomimético, sobre o copo acetabular de próteses de quadril.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4.1 Materiais: os materiais utilizados nesta pesquisa, para desenvolver um compósito de superfície polímero-cerâmica, foram o polietileno de ultra-alto peso molecular e síntese de uma cerâmica de fosfato de cálcio multifásica (apatitas).

4.1.1 Fase Polimérica: o polímero utilizado nesta pesquisa foi fornecido pela BRASKEM S/A, conglomerado petroquímico, através de sua unidade instalada no pólo petroquímico de Camaçari / BA. Foi fornecido o tipo UTEC 7130 na forma de blocos, com dimensões de 15 mm de largura, 8 mm de comprimento e 5 mm de espessura, que foram processados pela técnica de compressão nos laboratórios da BRASKEM S/A. As propriedades do PEUAPM UTEC 6540 estão apresentadas na tabela 15 [BRASKEM, PEUAPM].

Tabela 15: Propriedades do PEUAPM UTEC 6540.

		Métodos ASTM	Unidades	Valores Típicos
Propriedades Físicas	**Viscosidade Intrínseca Média**	D-4020-01a	dl/g	>26
	Peso Molecular Médio	-	g/mol	>7,0 x 10^6
	Densidade (no moldado)	D-792	g/cm^3	>0,93
	Densidade Aparente	D-1895	g/cm^3	>0,4
	Tamanho médio de partícula d_{50}	-	mm	151-230
Propriedades Mecânicas	**Resistência à Tração no Escoamento**	D-638	MPa	>18
	Resistência à Tração na Ruptura	D-638	MPa	>30
	Alongamento Final	D-638	%	>200
	Resistência ao Impacto Izod	D-256	J/m	Não quebra
	Resistência ao impacto Charpy	-	kJ/m^2	>80
	Dureza Shore	D-2240	Shore D	62
	Resistência à abrasão	D-1044	mg/1000 ciclos	23

Fonte: BRASKEM.

4.1.2 Fase Cerâmica: os recobrimentos do substrato com filme cerâmico foram desenvolvidos utilizando-se o método biomimético de mineralizacão de acordo com a metodologia proposta por Kokubo, utilizando modificações realizadas pelo Grupo de Biomateriais do IQ/Araraquara. Este método baseia-se na obtenção de uma fase cerâmica sintética similar a fase cerâmica que constitui o osso através da imersão dos substratos em uma solução denominada Synthetic Body Fluid – SBF, de concentração iônica e pH similares aos fluidos corpóreos. Em condições de super saturação dos íons desta solução, é possível se obter o recobrimento da superfície com variadas morfologias em diversas classes de materiais, desde que estejam estabelecidas condições químicas e termodinâmicas faavoráveis. Tratamentos térmicos posteriores podem ainda favorecer a predominância da fase desejada. Contudo, neste contexto, os limites são impostos pelo substrato utilizado. No caso de metais deve ser observado se este é alotrópico e em qual temperatura ocorrerá a mudança de fase, e no caso de material polimérico, a temperatura de fusão cristalina, que para estes materiais são relativamente baixas. Outro aspecto de relevante importância na formação das fases de fosfatos de cálcio é a influência de alguns íons, como Na^{1+}, K^{1+} e HCO^{1-}. Por exemplo, quando a concentração iônica molar da solução varia de 0,75 para 2,0, a relação Ca/P diminui de 1,54 para 1,40 e o parâmetro c da estrutura cristalina diminui de 6,880 para 6,835 Å. Isto ocorre devido à substituição dos íons PO_4^{3-} por HPO_4^{2-}, produzindo vacâncias nos sítios do Ca^{2+}. A relação Ca/P (1,65) e o parâmetro c (6,8880A) da apatita biológica (osso) são superiores aos obtidos pelo método biomimético (apatita biomimética) – Ca/P = 1,52 e parâmetro c = 6,877 Å - este fato está relacionado à concentração mais baixa do íon HCO_3^{1-} na solução biomimética (4,2mM) que no plasma sanguíneo (27mM). Experiências têm sido realizadas com o aumento da concentração de gás carbônico (CO_2) durante a formação de filme cerâmico pelo método biomimético e os resultados obtidos apresentam relação de Ca/P e parâmetro c similares aos valores da apatita biológica. O

recobrimento da superfície do polímero foi obtido mediante o emprego de solução com concentração iônica molar equivalente a 1,5SBF [AOKI, BARRÈRE, BAYRAKTAR, FENG, VARELA, WEN, KOKUBO, LIU, MIYAJI, PÉREZ, TANAHASHI, TAS, PACH, SARIKAYA, MAO].

As concentrações iônicas e a seqüência operacional de preparação estão apresentadas na tabela 16.

Tabela 16: Quantidade e seqüência operacional de adição dos sais utilizados para a preparação da solução biomimética 1,5M.

Ordem	Substância	Quantidade (g)
1	NaCl	12,0045
2	$NaHCO_3$	0,5250
3	KCl	0,3360
4	K_2HPO_4	0,2610
5	Na_2SO4	0,1065
6	HCl	60,00 mL
7	$CaCl_2.2H_2O$	0,5520
8	$MgCl_2.H_2O$	0,4575
9	$NH_2C(CH_2OH)_3$	9,0855

4.2 Métodos

4.2.1 Modificação da Superfície do Polímero: a modificação do PEUAPM foi realizada mediante a aplicação de duas vias. A primeira foi a exposição das amostras a radiação ultravioleta por um período de 60 minutos (via seca), e a outra foi a imersão das amostras no peróxido de hidrogênio (106 volumes/30% em massa) por um período de 24 horas. O propósito desta modificação é aumentar a energia livre na superfície (tensão superficial) através da

oxidação, de forma a reduzir a diferença das tensões superficiais entre o substrato polimérico e a solução SBF. Esta reação de modificação superficial pode ser descrita pelo Ciclo de Bolland e está ilustrada na figura 17 [COSTA, L].

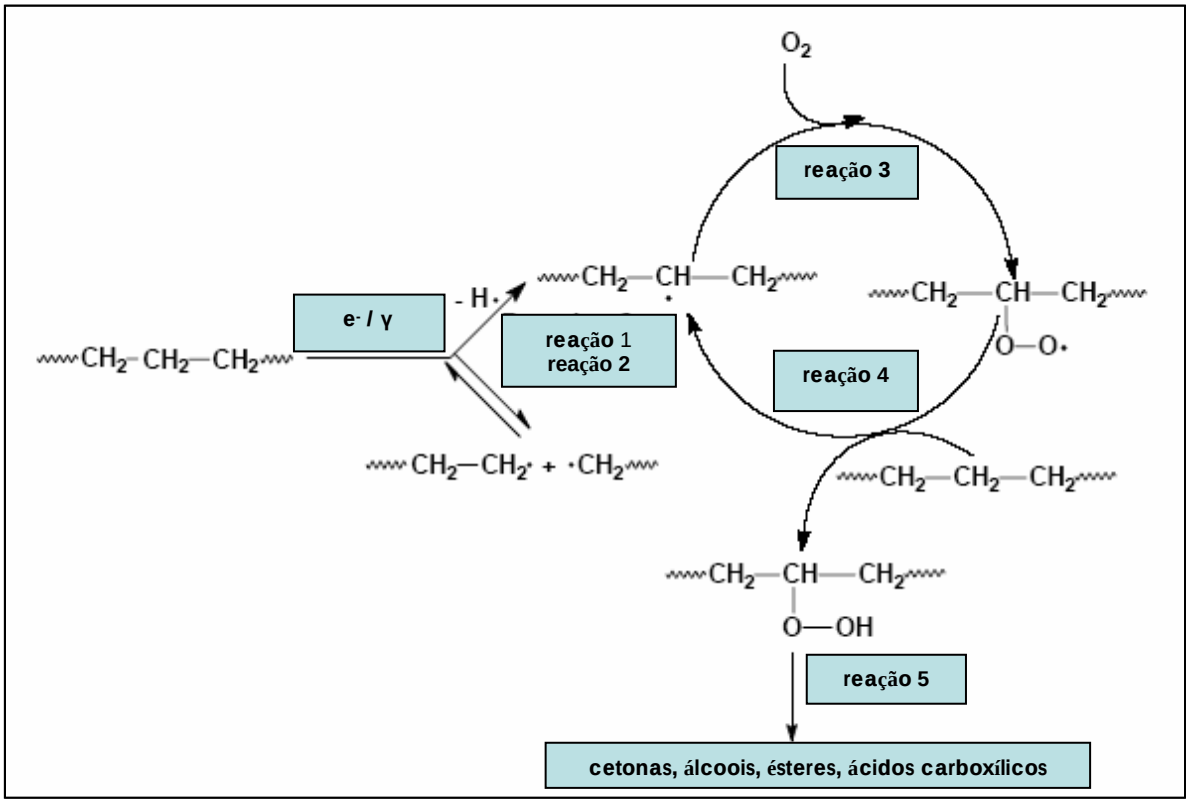


Figura 17: Ciclo de Bolland

Fonte: Costa, 2005.

4.2.2 Recobrimento pelo Método Biomimético: estabelecidas as condições de superfície do polímero para receber o recobrimento cerâmico e obtida a solução SBF, as amostras foram colocadas na solução 1,5SBF, em copos de poliestireno, 50 mL, durante 07 dias a 37 °C (+/- 1,5°C) em estufa microbiológica com controle de temperatura digital . As soluções foram trocadas periodicamente em intervalos de 24 horas (primeiro dia), 48 horas e 48 horas, com o

propósito de favorecer as condições de super saturação da solução e, conseqüentemente, induzir a formação do recobrimento.

4.2.3 Caracterização das Superfícies

A análise da microestrutura de um material é importante, pois permite:

- entender as correlações microestrutura x defeitos x propriedades;

- predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As caracterizações das superfícies foram realizadas em três situações: PEUAPM liso, PEUAPM modificado e no recobrimento cerâmico obtido. Foram utilizadas as seguintes técnicas: tensão superficial, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.2.3.1 Microscopia Óptica (MO):

Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e deve ser criteriosamente preparada de maneira a propiciar condições de revelar a microestrutura. Neste trabalho a caracterização por MO foi realizada em um Microscópio Óptico Leica DMR, acoplado a uma estação de Captura e Análise *de Imagens com Software Leica* Qwin, instalado no Instituto de Química – Unesp, Araraquara.

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

O primeiro MEV utilizado para observação de amostras espessas ocorreu em 1.942 com baixa resolução, atualmente existem disponíveis comercialmente equipamentos que, dependendo do material, podem atingir aumento de 900.000 vezes, mas para análise de material um aumento de 10.000 vezes é satisfatório. Neste trabalho a caracterização por MEV foi realizada no equipamento fabricada pela JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado com sistema para micro análise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS, instalado no Instituto de Química – Unesp, Araraquara.

4.2.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS):

Em 1913 Moseley observou que a freqüência de emissão dos raios-X característicos é função do número atômico dos elétrons presentes na amostra. Esta descoberta deu origem a técnica de análise espectroquímica, na qual os elementos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios-X emitido pela amostra. No entanto a área analisada era muito grande (>1 mm^2). O advento da micro análise eletrônica que aplicava um feixe de elétrons para excitar uma pequena área (~1 μm) e que incluía o uso do microscópio óptico para focar a área, foi primeiramente patenteado na década 1940. Dois tipos de espectroscopia podem ser utilizados para micro análise química: por dispersão de energia (EDS) e por dispersão por comprimento de onda (WDS). A tabela 17, apresenta uma comparação entre estas técnicas.

Tabela 17: Comparação entre as técnicas espectroscópicas de WDS e EDS.

	WDS	**EDS**
Elementos detectáveis	Z > 4	Z > 11
Concentração mínima (ppm)	220 – 750	1000

Tamanho mínimo (nm)	10^{8}	
Massa mínima (g)	10^{-18}	
Resolução	10eV	150eV

Fonte: Maliska, 2004.

Neste trabalho a análise química foi realizada no equipamento fabricada pela JEOL-JSM, modelo T-330A, acoplado com sistema para micro análise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS, instalado no Instituto de Química – Unesp, Araraquara.

4.2.3.4 Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro do infravermelho se estende do limite superior da faixa do micro-ondas até o começo da região visível, com comprimentos de onda compreendidos entre 0,7μm e 500 μm (14000 cm^{-1} e 20 cm^{-1}, respectivamente). A banda espectral mais utilizada corresponde ao infravermelho médio que cobre as freqüências de 50 μm e 2,5 μm (200 cm^{-1} e 4000 cm^{-1}) [WILLIARD, TADDEI].

O equipamento utilizado foi o fabricado pela empresa Perkin Elmer, FT-IR Spectrometer-Spectrum 2000 utilizando um acessório para medida por Collector, instalado no Instituto de Química.

4.2.3.5 Tensão Superficial (TS):

A avaliação da interação entre duas fases aplicando-se o ângulo de contato pode, também, ser aplicada para pós e meios porosos, mas no caso de meios porosos deve-se considerar o

diâmetro destes.Diversos métodos são empregados para obter uma avaliação da interação entre as fases sólido/líquido, mas o ângulo de contato tem sido um parâmetro que apresenta excelente relação custo/benefício.

O método utilizado nesta pesquisa para obtenção do ângulo de contato foi o denominado Método de medida de meio-ângulo que proporciona a leitura direta do ângulo de contato por meio do ajuste de uma linha tangente à gota do líquido e obtendo o ângulo de contato como $\theta/2$, mas que projetado numa escala se obtém o valor definitivo, θ. O equipamento utilizado foi fabricado pela empresa Tantec Inc., Schaumburg, IL, modelo CAM-MICRO.

Capítulo V

5.1 Fluxograma

A figura 18 apresenta o fluxograma da metodologia desenvolvida neste trabalho.

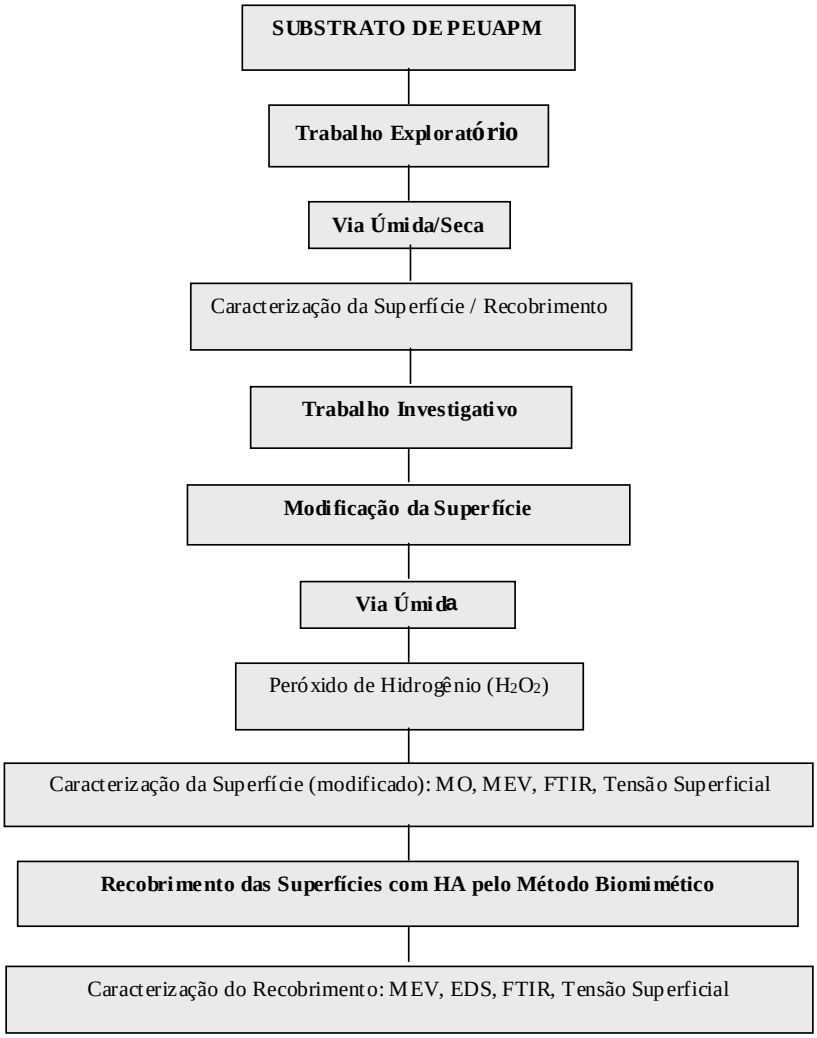


Figura 18: Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

Capítulo VI

Resultados e Discussões

6.1 Trabalho Exploratório

Diante do desafio de estabelecer as condições termodinâmicas favoráveis na superfície do PEUAPM para induzir a formação do filme biocerâmico, a partir da solução 1,5SBF, se tornou necessária à realização de um trabalho inicial exploratório baseado na influência da modificação física (lixamento) e química (oxidação) da superfície do polímero como forma de aumentar a tensão superficial diante da baixa atividade química do polímero pesquisado. Nesta fase foram avaliados os efeitos da exposição do PEUAPM ao gás ozônio, trabalho foi realizado no Centro de Biomateriais da Universidade de Havana/Cuba, e a exposição à radiação de elétrons e radiação gama, nesse caso o experimento foi realizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/IPEN. Outros fatores relevantes da necessidade da realização desta etapa foram: a constatação de pouca publicação de artigos com deposição de apatitas sobre o polietileno e o fato de que estes trabalhos foram desenvolvidos com um polímero produzidos no exterior. Este trabalho constitui-se assim,na primeira pesquisa desenvolvida com polietileno de ultra-alto peso molecular produzido no Brasil com o propósito de aplicação clínica, ampliando desta forma sua contribuição para outra questão fundamental no Brasil que é a substituição de importação de produtos de alto valor agregado.

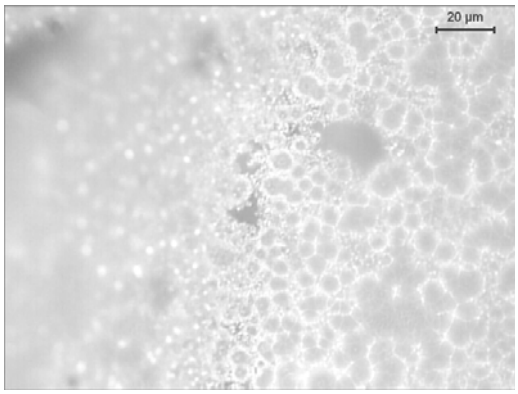
Todas as amostras foram lixadas com lixa d'água de granulação 400 mesh nos sentidos longitudinal, transversal e misto, em relação ao comprimento, separadamente, e posteriormente,

avaliados os resultados obtidos nesta fase, submetidas a duas condições de oxidação química: por oxidação com radiação de luz ultravioleta (via seca) e utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2 / via úmida). As variáveis deste trabalho inicial estão descritas na tabela 18.

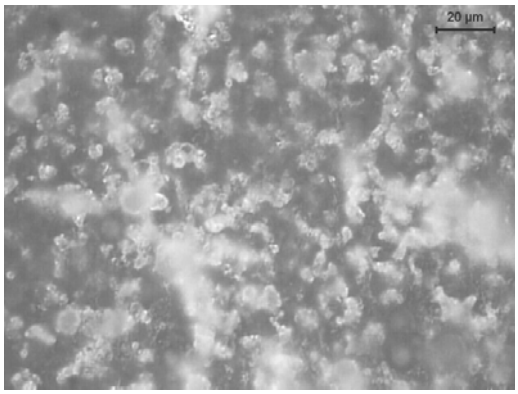
Tabela 18: Técnicas e tempo de exposição utilizada.

Via	*Tempo*
Via Seca (UV)	***1 hora***
Via Úmida (H_2O_2, 30% v/v)	***48 horas***

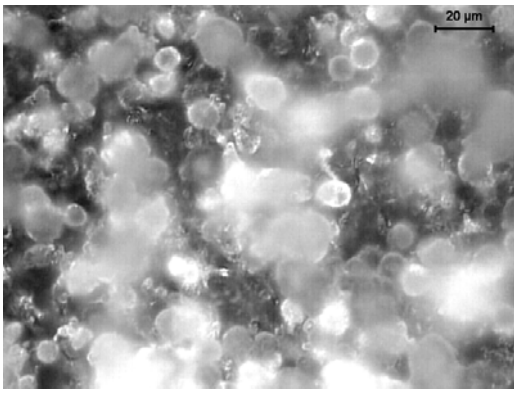
Os recobrimentos com biocerâmica para os dois tipos de modificação de superfície obtidos por microscopia ótica (MO) estão apresentados nas figuras 19, via seca e 20, via úmida. Os resultados obtidos por micro-análise química com espectroscopia por energia dispersiva por raios X, avaliando a relação cálcio/fósforo e avaliando-se as morfologias e indicam um melhor recobrimento da superfície do PEUAPM para as amostras lixadas no sentido longitudinal em relação aos demais.



(a)

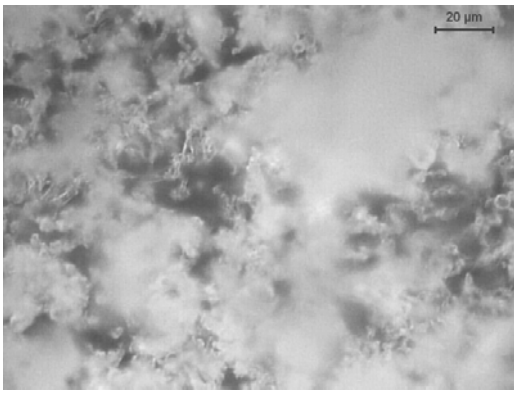


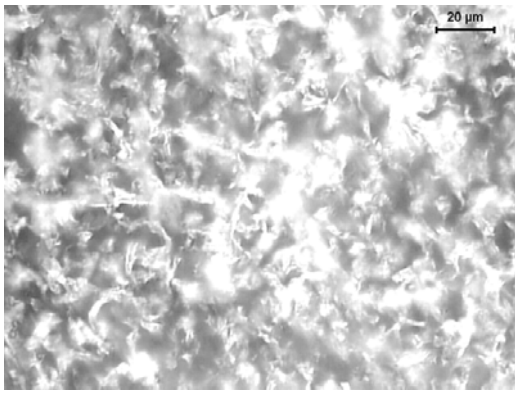
(b)



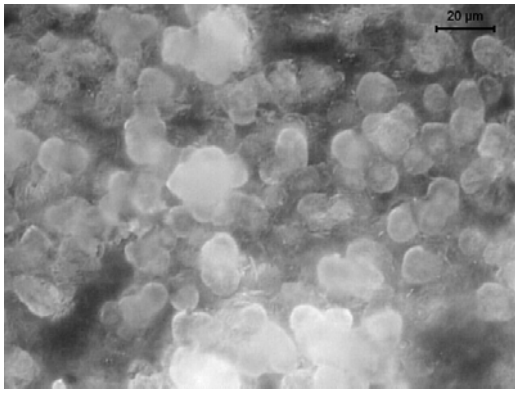
(c)

Figura 19: Micrografia óptica com aumento de 500X do recobrimento de apatita sobre o substrato de PEUAPM lixado e submetido à via seca: a) substrato lixado longitudinal; b) substrato lixado transversal e c) substrato lixado misto.





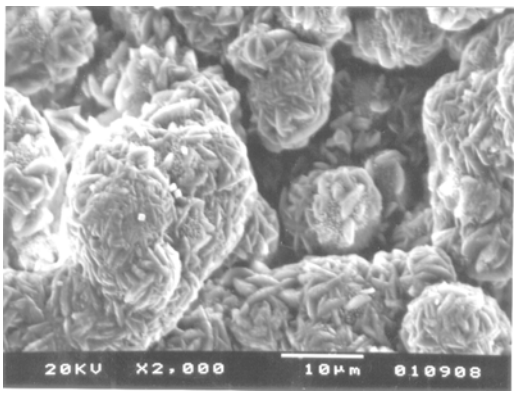
(a) **(b)**



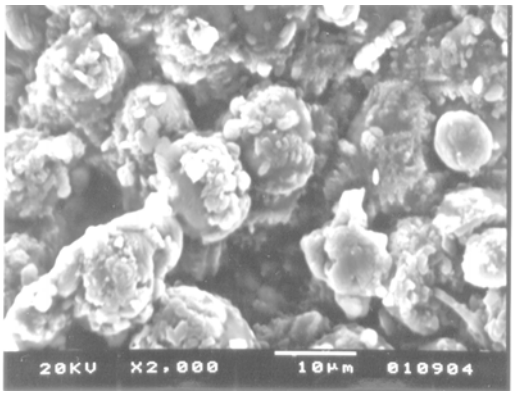
(c)

Figura 20: Micrografia óptica com aumento de 500X do recobrimento de apatita sobre o substrato de PEUAPM lixado e submetido à via úmida: a) substrato lixado longitudinal; b) substrato lixado transversal e c) substrato lixado misto.

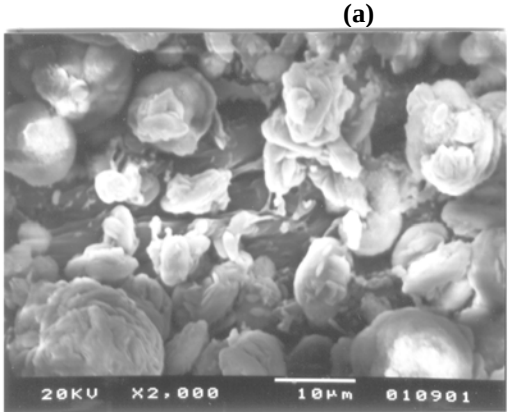
Para as mesmas condições de modificação da superfície as morfologias dos recobrimentos obtidos por microscopia eletrônica de varredura estão apresentados nas figuras 21 e 22.



(a)

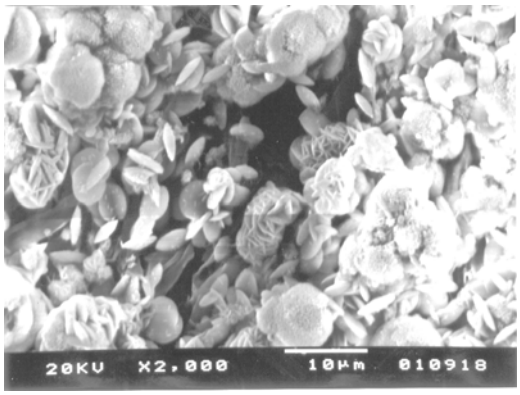


(b)

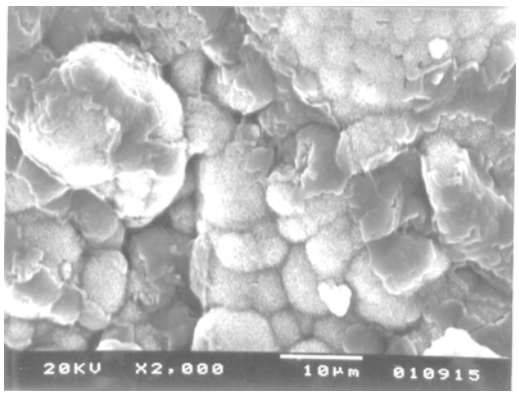


(c)

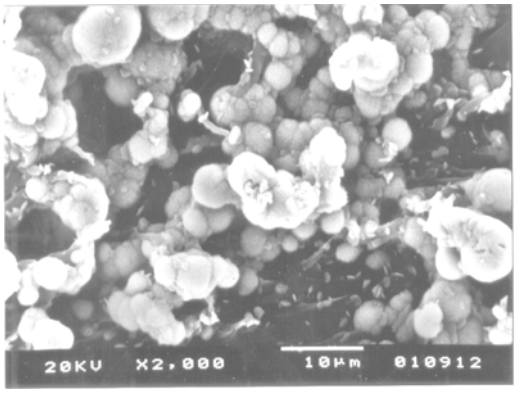
Figura 21: Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 2000X do recobrimento de apatita sobre o substrato de PEUAPM lixado e submetido à via seca: a) substrato lixado longitudinal; b) substrato lixado transversal e c) substrato lixado misto.



(a)



(b)



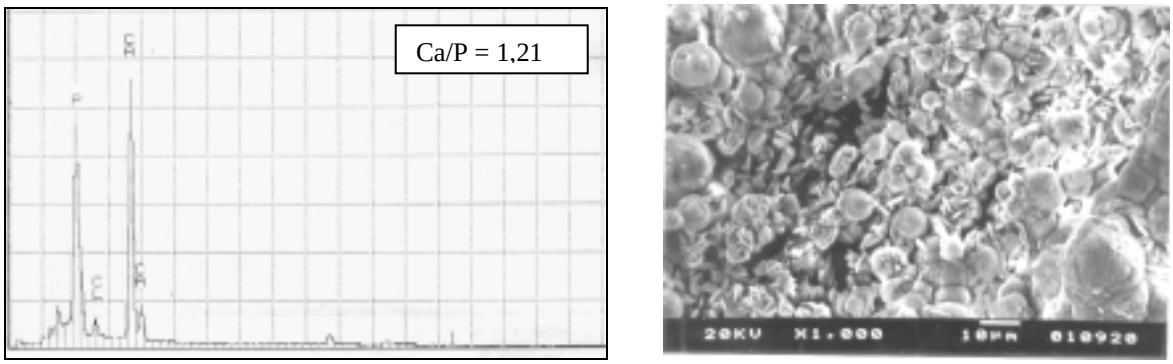
(c)

Figura 22**:** Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 2000X do recobrimento de apatita sobre o substrato de PEUAPM lixado e submetido à via úmida: a) substrato lixado longitudinal; b) substrato lixado transversal e c) substrato lixado misto.

As microscopias eletrônicas revelam a formação das múltiplas fases de apatitas. Neste tipo de morfologia apresentada pode-se concluir que as condições investigadas para formação de grupos polares (polarização) e a conseqüente indução para formação do filme biocerâmico foram efetivas nas duas alternativas de oxidação da superfície [AOKI, KANAZAWA, REIS, VERCIK].

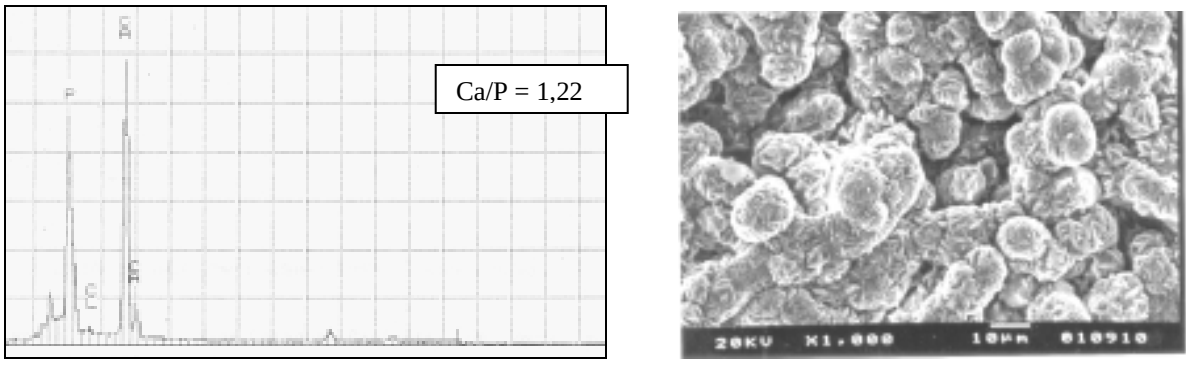
Em seguida, foram realizadas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva para as peças lixadas no sentido longitudinal e recobertas,

com o objetivo de avaliar a relação Ca/P e a morfologia do recobrimento. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 23 e 24 e apresentam composição química e morfologia semelhantes as descritas na literatura para apatitas [KANAZAWA, ELLIOTT, REIS].



(a) (b)

Figura 23: a) Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 1000X e b) EDS do recobrimento de apatita obtido sobre o substrato de PEUAPM lixado longitudinalmente e submetido à via seca.

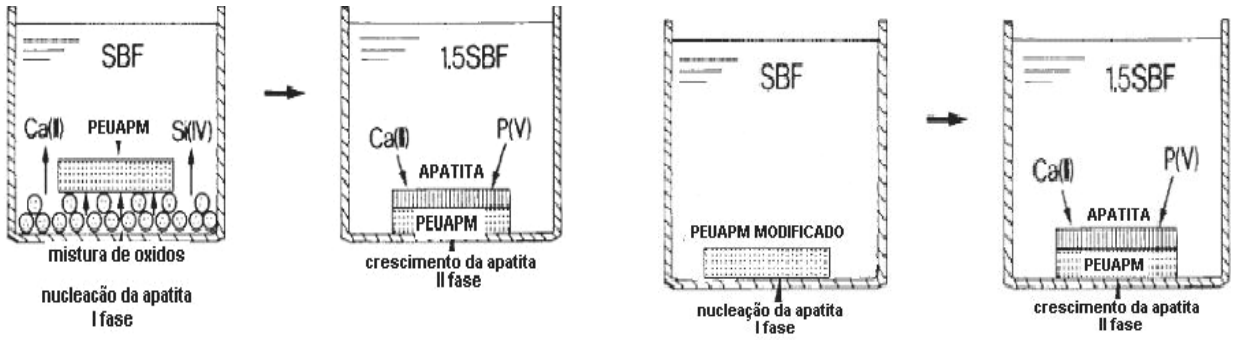


(a) **(b)**

Figura 24: a) Micrografia eletrônica de varredura com aumento de 1000X e b) EDSdo recobrimento de apatita obtido sobre o substrato de PEUAPM lixado longitudinalmente e submetido à via úmida.

Alguns trabalhos apresentados na literatura utilizando o método biomimético para deposição de apatitas sobre polímeros, indicam a

necessidade da utilização de vidro moído como forma de induzir a deposição, decorrente da polarização diferenciada da superfície polimérica, condição menos efetiva para induzir a formação de compósitos de superfície que as cargas iônicas formadas nas superfícies dos metais como o titânio. Neste trabalho, significativo avanço foi obtido na formação do compósito de superfície, relativamente às condições experimentais necessárias para a nucleação e crescimento do filme biocerâmico em relação ao apresentado na literatura. A figura 25 apresenta uma ilustração da condição descrita na literatura e a desenvolvida nesta pesquisa [KOKUBO].



(a) **(b)**

Figura 25: Esquema do procedimento utilizado para a deposição biomimética de apatitas sobre polímeros: a) descrita na literatura e b) desenvolvida nesta pesquisa.

6.2 Trabalho Investigativo

Considerando que os resultados obtidos aplicando as duas alternativas para a oxidação superficial foram efetivos e não apresentaram diferenças significativas quanto à capacidade para induzir o recobrimento. Fizemos a opção da via úmida pelo fato de que esta condição era a disponível em nosso laboratório e, quanto ao tempo, após os resultados da tensão superficial obtidas pela medida de ângulo de contato optamos por um tempo de exposição de 24 horas. O efeito do lixamento foi avaliado aplicando três níveis de lixamento – lixas de granulometria 1200, 600 e 180 mesh. Para efeito comparativo foram realizados recobrimentos em peças tratadas e não tratadas com peróxido de hidrogênio.

6.2.1 Caracterização da superfície do PEUAPM

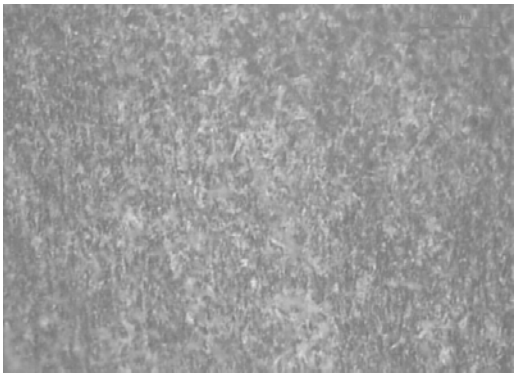
6.2.1.1 Microscopia Ótica [EWING, MALISKA, WILLIARD]

Nesta técnica o contraste da imagem obtido é o resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. O MO consta de duas lentes convergentes, onde a primeira está próxima ao objeto, denominada lente objetiva (grande distância focal), e a segunda lente é uma lupa denominada ocular (pequena distância focal). Os MO's ficam limitados a um aumento de 2000 vezes, pois acima deste valor os detalhes menores que o comprimento de onda da luz empregada (4000 – 7000 Å) são imperceptíveis.

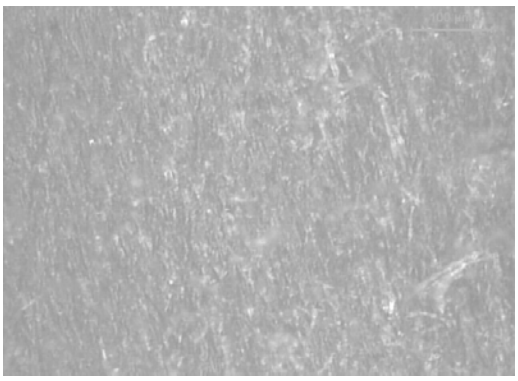
A figura 26 apresenta a superfície do PEUAPM liso e lixado no sentido longitudinal, transversal e misto. O material foi lixado com lixa 400mesh.

(a)

(b)



(c)



(d)

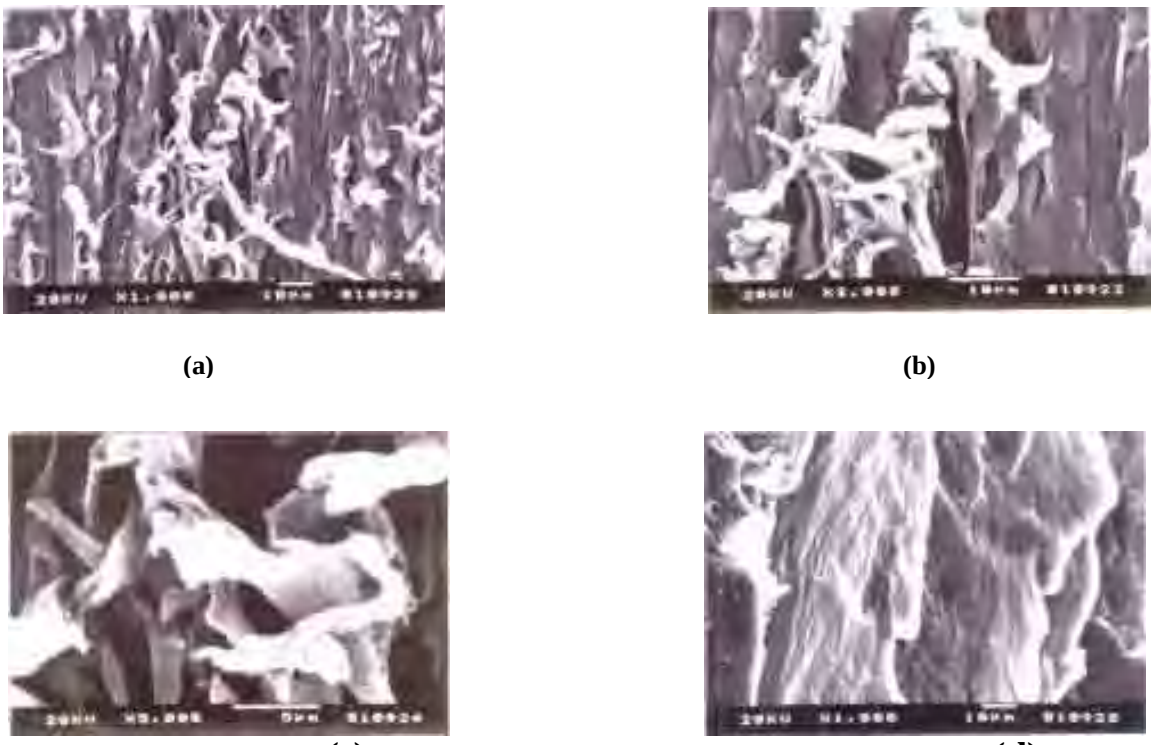
Figura 26: Micrografia óptica da superfície do PEUAPM: a) liso; b)lixado longitudinal; c) lixado transversal e d) lixado misto.

Pode-se constatar que mesmo na condição do processamento utilizada para preparar as amostras (moldagem por compressão), a qual não propicia uma orientação preferencial das cadeias que em virtude do elevado peso molecular, observa-se a orientação das cadeias após a operação de lixamento.

6.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura [JOO, MEDEL, EWING, MALISKA, WOODWARD]

No caso da microscopia eletrônica a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc). Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais irão se modificando de acordo com a superfície. Os elétrons secundários fornecem as imagens relativas à topografia da superfície e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagem característica da variação de composição.

A figura 27 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura obtidas da superfície do polímero. A figura 27(d) apresenta a microscopia da face lateral da amostra revelando a distância entre as cadeias, que deve ser aproximadamente 10μm o equivalente a 10^3 vezes a largura da célula unitária cristalina do polímero. Podem-se constatar duas importantes características: o elevado peso molecular e a natureza linear das cadeias e, a baixa densidade relativa. A primeira característica pode ser observada, particularmente na figura 27(b), onde a orientação preferencial das cadeias é demonstrada.

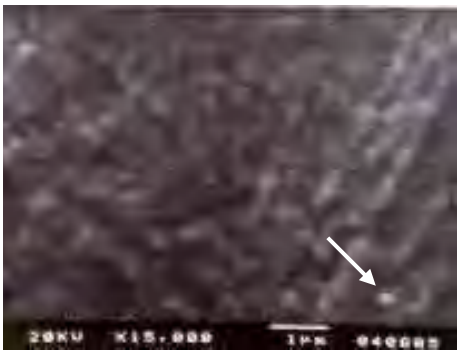


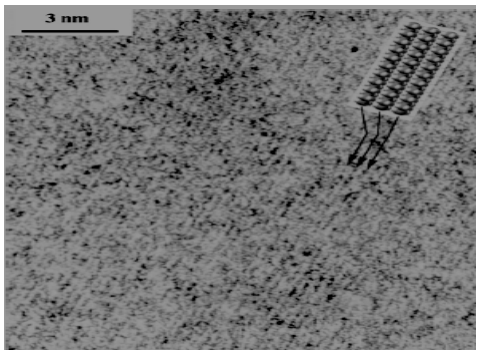
(a) **(b)**

(c) **(d)**

Figura 27: MEV da superfície do PEUAPM: a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X e d) face lateral da amostra em 1000X.

Em relação à estrutura cristalina, a figura 28 apresenta uma ilustração para o PEUAPM utilizado nesta pesquisa obtido por microscopia eletrônica de varredura com o encontrado na literatura obtido por microscopia eletrônica de transmissão, realçando a fase cristalina que é representada pelos “pontos” brancos. O elevado grau de cristalinidade do PEUAPM comparativamente às demais poliolefinas pode ser constatado e que associado ao alto peso molecular e linearidade da cadeia demonstram a dificuldade de induzir a oxidação da superfície.





(a) (b)

Figura 28: a) MEV com aumento de 15.000X do PEUAPM utilizado neste trabalho e b) MET do PEUAPM encontrado na literatura.

6.2.1.3 Tensão Superficial [RATNER, HENCH, YILDRIN, PARK]

Os resultados da tensão superficial para o PEUAPM liso e lixado com lixa d'água de granulometria 600 mesh estão apresentados na tabela 19. Os valores apresentados representam uma média de três medidas.

Tabela 19: Resultados dos ensaios de tensão superficial realizado no PEUAPM.

Condição do Material	Ângulo de Contato
Liso	89°
Liso + UV, 3 horas	72°
Liso + UV, 2 horas	76°
Liso + UV, 1 hora.	78°
Liso + H_2O_2, 24 horas	59°
Liso + H_2O_2, 48 horas	73°
Lixado (n° 600), UV, 1 hora	82°
Lixado (n° 600), H_2O_2, 24 horas	81°

Os valores obtidos para o material liso encontram-se muito próximo do valor descrito na literatura, indicando que a técnica utilizada apresenta adequada resolução. A oxidação da superfície do material liso por radiação ultravioleta apresentou um sensível aumento da tensão superficial com uma hora de exposição (11graus). Nos tempos de duas 2 horas e 3 horas de exposição houve aumento da intensidade oxidação, observando a medida do ângulo de contato, mas sem diferença significativa entre os dois períodos de exposição. Quanto à imersão no meio oxidante peróxido de hidrogênio, constatam-se, nos dois períodos avaliados, uma efetiva alteração na superfície no caso do período de 24 horas, uma variação de 33graus em relação ao material liso.

Quanto aos resultados obtidos para a associação do fator lixamento com oxidação (UV ou peróxido de hidrogênio), apesar de ter ocorrido aumento da tensão superficial os valores foram inferiores aos obtidos para o material não lixado. Testes exploratórios realizados com o polietileno lixado com lixa d'água número 1200 e 180, apresentaram resultados para a medida de ângulo de contato 68° e 100°, respectivamente. Estes resultados indicam haver tanto para o nível de lixamento como para o tempo de exposição, em qualquer uma das alternativas utilizadas, condições intermediárias de adequada molhabilidade. A eficiência da associação das duas técnicas (lixamento e oxidação) poderá ser confirmada quando da caracterização do recobrimento.

6.2.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

[CAMPBELL, COSTA L, EWING, STOCH, TADDEI, ZHANG, COATE]

As bandas relativas ao PEUAPM liso e modificado e, aos recobrimentos obtidos por FTIR serão apresentadas separadamente.

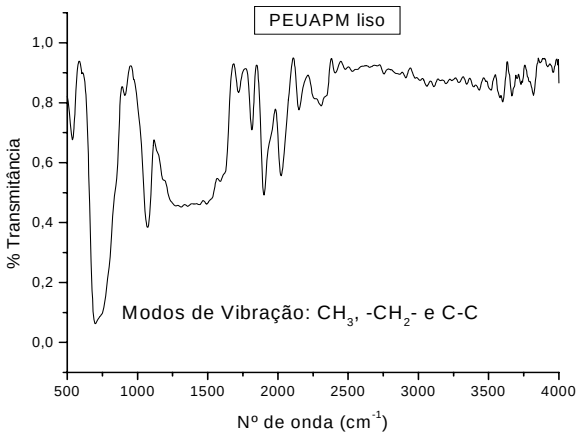
Sendo o PEUAPM um hidrocarboneto e de estrutura predominantemente linear, os grupos presentes com o respectivo movimento (estiramento ou rotação) e o número de ondas possíveis para o polímero liso e modificado estão apresentados na tabela 20.

Tabela 20: Número de ondas e tipos de movimentos dos grupos funcionais existentes no PEUAPM.

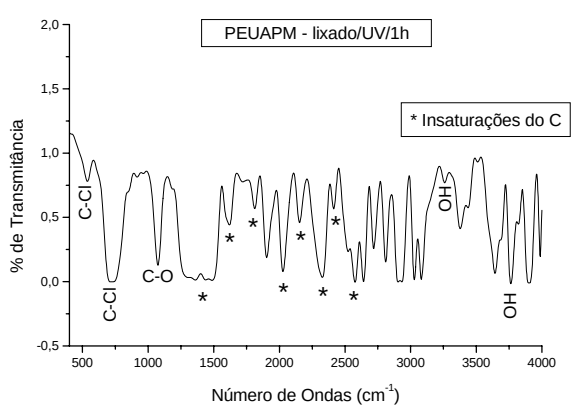
Grupo Funcional	**Número de ondas (cm^{-1})**	**Tipo de movimento**
$-CH_3$, metila	2970-2950/2880-2860	estiramento simétrico/assimétrico
$-CH_3$, metila	1470-1430/1380/1370	flexão simétrica/assimétrica
$-CH_2-$, metileno	2935-2915/2865-2845	estiramento simétrico/assimétrico
$-CH_2-$, metileno	1485-1445	flexão
$-CH_2-$, metileno	750-720	vibração
C-C	1350-1000	vibração
C=C	1680-1620	vibração
C=C	2260-2100	vibração
-OH	3200	estiramento, álcool
C=O	1725	estiramento
C=O	1220-1100	estiramento/flexão
C-Cl	800-700	estiramento

O espectro obtido para o PEUAPM liso apresenta conformidade com um espectro de hidrocarboneto alifático conforme apresentado na figura 29. Destacam-se os picos relativos às absorções relativas aos grupos metila e metileno. Para o espectro do PEUAPM tratado com peróxido de hidrogênio, ficam evidenciados os picos relativos à formação dos grupos OH^{-1} na superfície ($3200cm^{-1}$), cetona ($1725cm^{-1}$ e $1220\text{-}1100cm^{-1}$) e Cl^{-1} ($800\text{-}700cm^{-1}$). Destaca-se ainda quanto à efetividade da reação de oxidação da cadeia polimérica, provocada pela radiação

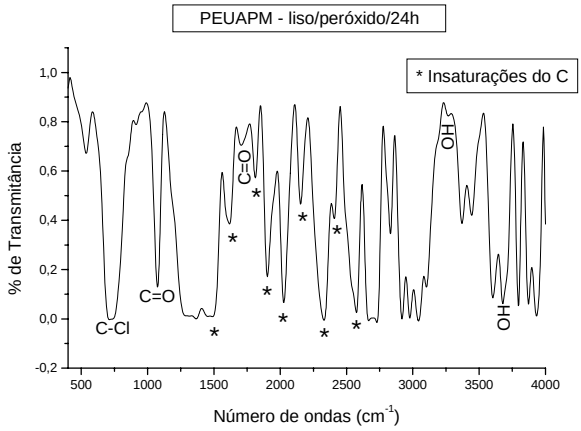
ultravioleta e pelo peróxido de hidrogênio, a presença dos picos característicos na "região insaturada" compreendida na região entre 2500cm^{-1} e 1540cm^{-1}.



(a)



(b)



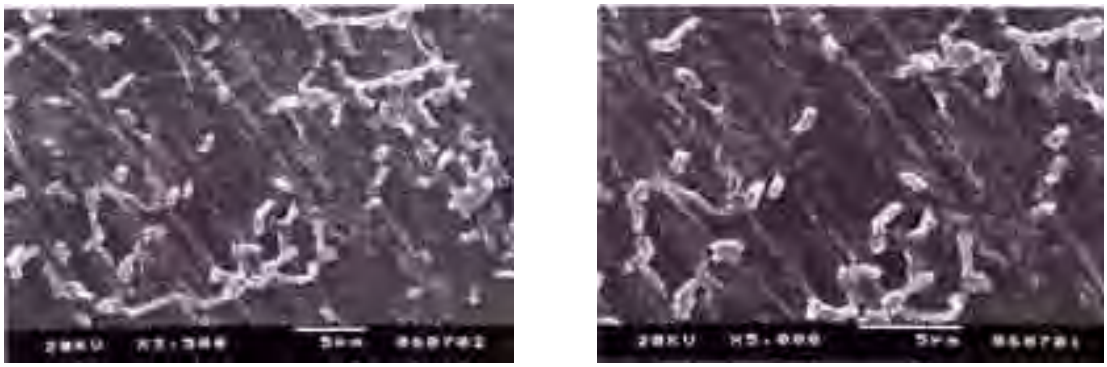
(c)

Figura 29: Espectro de IV da superfície do PEUAPM liso: a) sem tratamento, b) exposto a UV por 1 hora e c) com tratamento com peróxido por 24 horas.

6.2.2 Caracterização do Recobrimento Cerâmico [KANAZAWA, ELLIOT, LEGEROS, OLIVEIRA, REIS, SOUTO, KOKUBO, TENHUISEN]

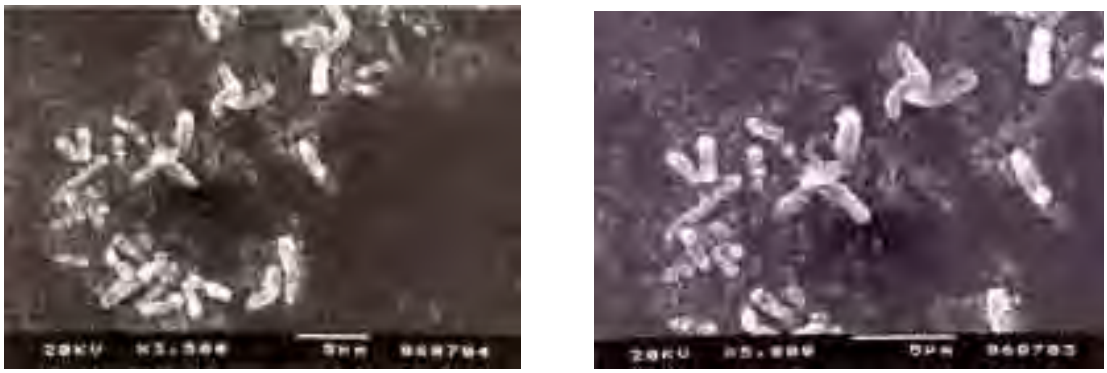
6.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica do recobrimento para o material sem tratamento químico superficial nas condições de liso, lixado 1200, lixado 600 e lixado 180 é apresentada, respectivamente, nas figuras 30 a 33.



(a) (b)

Figura 30: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM sem tratamento químico e liso: aumentos a) 3500X e b) 5000X.

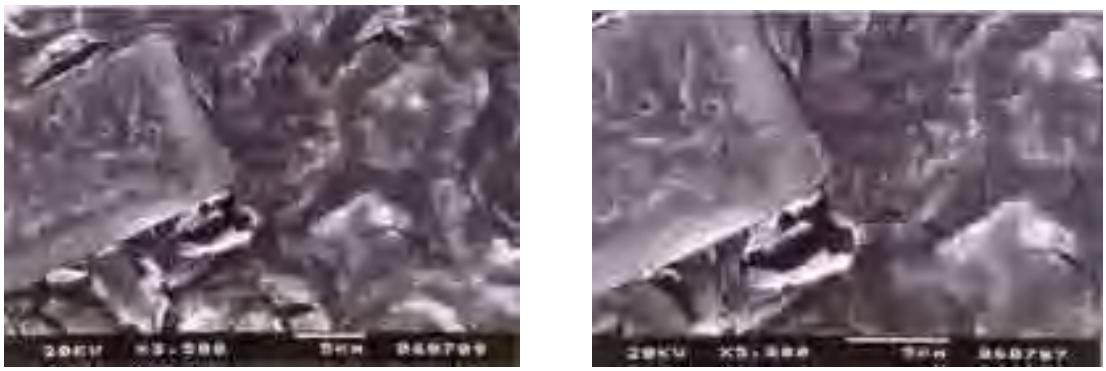


(a) **(b)**

Figura 31: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM sem tratamento químico e lixado com lixa 1200: aumentos a) 3500X e b) 5000X.

(a) **(b)**

Figura 32: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM sem tratamento químico e lixado com lixa 600: aumentos a) 3500X e b) 5000X.



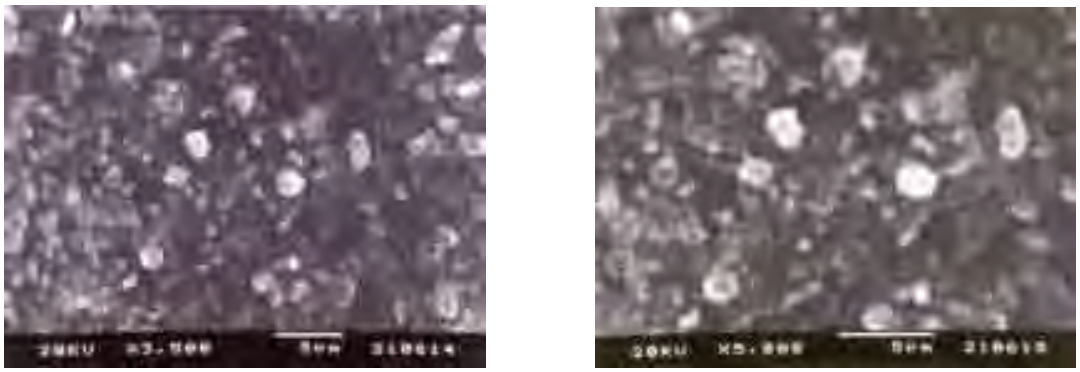
(a) **(b)**

Figura 33: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM sem tratamento químico e lixado com lixa 180: aumentos a) 3500X e b) 5000X.

As morfologias obtidas respectivamente nas figuras 30 a 33, demonstram o crescente nível do recobrimento com o maior rigor no lixamento, sendo mais evidente nos casos do lixamento mais intenso (lixas números 600 e 180). Este fato pode ser atribuído à associação de dois fatores: o primeiro refere-se as interações de Lifshitz-van der Waals (LW) que propiciam, mesmo que tenuamente, condições para a nucleação da biocerâmica e, o segundo fator refere-se a

oxidação da superfície ocorrida com o lixamento sobre a superfície do polímero. Decorrente desta baixa atividade energética da superfície do polímero a nucleação da apatita é mínima e, principalmente para o material liso e lixado 1200. Todavia, para o material lixado 600 e 1200 uma efetiva formação do filme cerâmico. No caso da figura 32 a morfologia é conhecida como couve-flor e refere-se a fase fosfato octacálcio (OCP) e no caso da figura 33 refere-se a fase mineral alfa-fosfato tricálcio (α-TCP).

A caracterização morfológica do recobrimento cuja superfície foi submetida a tratamento químico nas condições de liso, lixado 1200, lixado 600 e lixado 180 é apresentada, respectivamente, nas figuras 34 a 37.

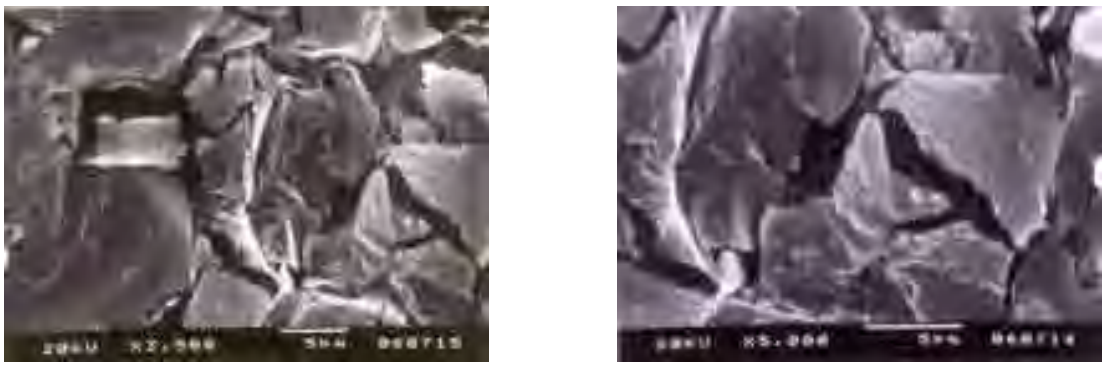


(a) **(b)**

Figura 34: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM submetido a tratamento químico e liso: aumentos a) 3500X e b) 5000X.

(a) **(b)**

Figura 35: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM submetido a tratamento químico e lixado com lixa 1200: aumentos a) 3500X e b) 5000X.



(a) **(b)**

Figura 36: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM submetido a tratamento químico e lixado com lixa 600: aumentos a) 3500X e b) 5000X.

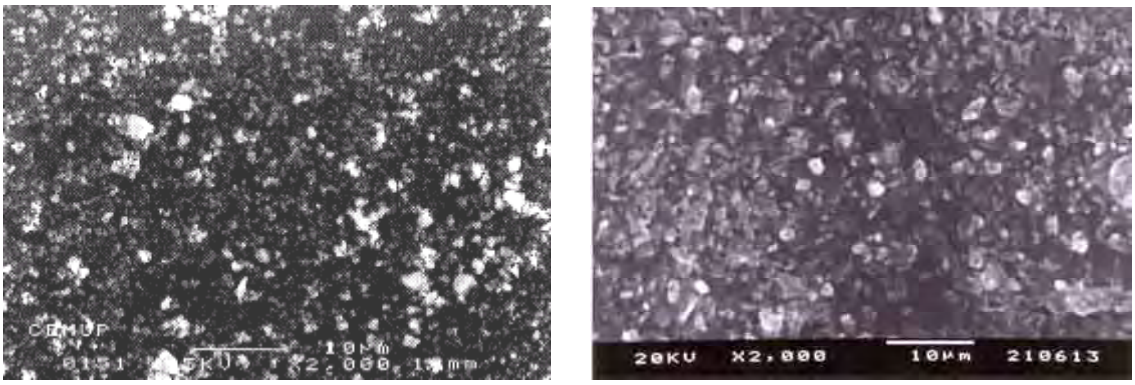
(a)

(b)

Figura 37: MEV do recobrimento obtido sobre o PEUAPM submetido a tratamento químico e lixado com lixa 180: aumentos a) 3500X e b) 5000X.

O efeito oxidativo realizado pelo peróxido de hidrogênio evidencia-se no material liso e amplia-se com o aumento do nível do lixamento. A diferença significativa observada nas morfologias entre o material não submetido e submetido à oxidação química demonstra o aumento da tensão superficial. As morfologias obtidas nas figuras 36 e 37, de acordo com os trabalho disponíveis na literatura, são típicas da fase mineral OCP e uma mistura de fases OCP com α-TCP, respectivamente. Estas fases apresentam particular importância, pois estão presentes nas formulações dos cimentos ósseos.

A morfologia do recobrimento obtido sobre um copolímero de polietileno modificado por radiação UV, apresentada por Reis et al.[REIS, 1997], assemelha-se à morfologia do recobrimento obtido sobre o PEUAPM modificado com peróxido de hidrogênio utilizado nesta pesquisa, como mostra a figura 38. E demonstra a efetividade do tratamento superficial na nucleação e crescimento do filme biocerâmico do PEUAPM utilizado nesta pesquisa.



(a) **(b)**

Figura 38: Recobrimentos obtidos sobre polímeros com modificação de superfície: a) recobrimento sobre copolímero de polietileno modificado por radiação UV, apresentado por Reis et all. [REIS, 1997] e b) recobrimento obtido sobre o PEUAPM modificado por oxidação com peróxido de hidrogênio utilizado nesta pesquisa.

6.2.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva [MALISKA, REIS, KOKUBO, VERCIK]

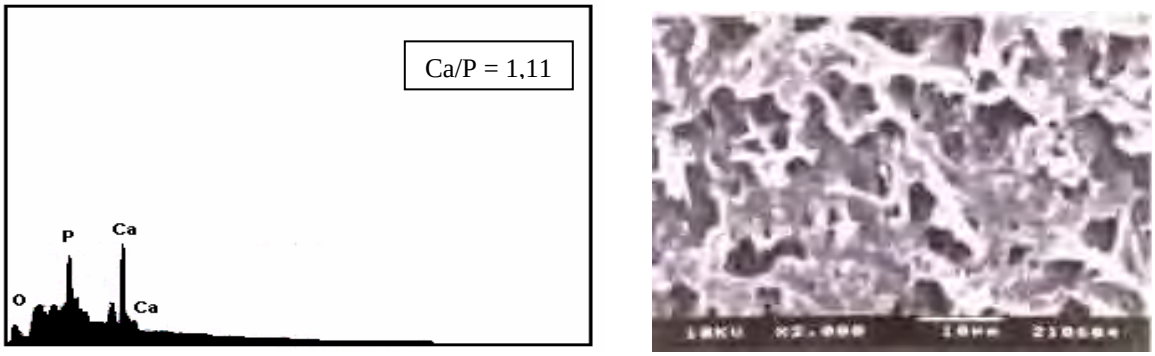
A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. É uma técnica não destrutiva podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. Os detectores baseados na medida de energia são os mais utilizados devido à vantagem da rapidez na realização do ensaio. Amostras com elementos na ordem de 10% ou mais são identificadas numa varredura de até 10 segundos, enquanto que quantidades na ordem de 1% requerem varredura de 100 segundos. Como referência adota-se que acima de 10% em peso, qualquer elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1-10% em pequena quantidade e menor 1% em apenas traços. Uma importante característica da micro-análise por energia dispersiva, e que foi utilizada nesta pesquisa, é a interpretação do

espectro obtido como um mapa composional, permitindo que se relacionem as morfologias obtidas por microscopia com esta composição.

Os resultados obtidos na caracterização por este tipo de espectroscopia para o PEUAPM sem tratamento com peróxido e com tratamento com material liso e lixado com lixa d`água números 1200, 600 e 180 serão apresentados, respectivamente nas figuras 39 a 46.

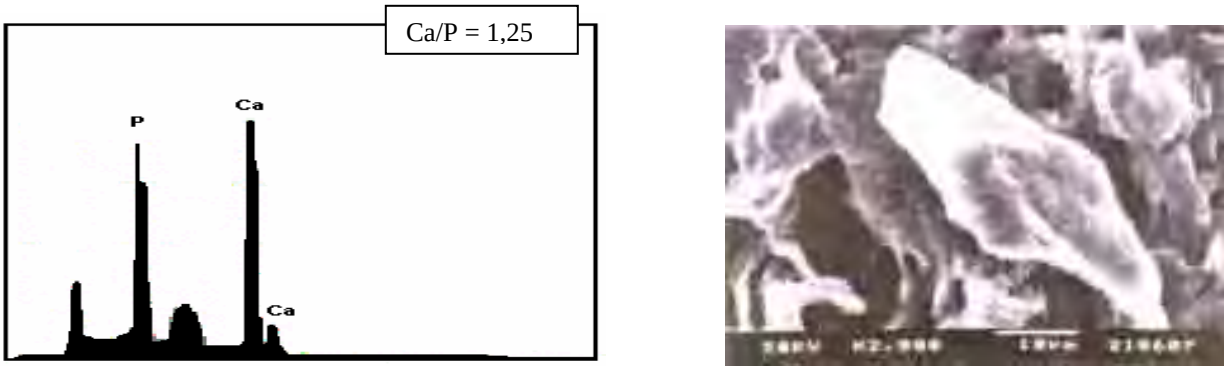
(a) **(b)**

Figura 39: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM liso sem tratamento químico.



(a) **(b)**

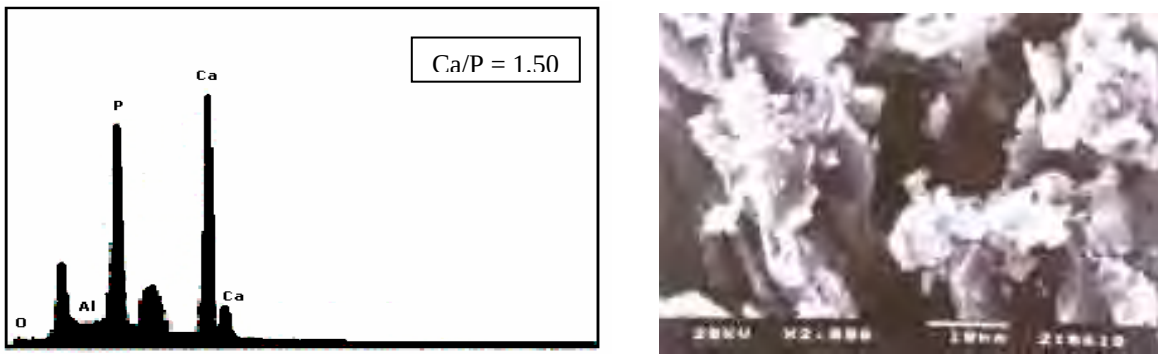
Figura 40: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM lixado com lixa 1200 sem tratamento químico.



(a)

(b)

Figura 41: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM lixado com lixa 600 sem tratamento químico.

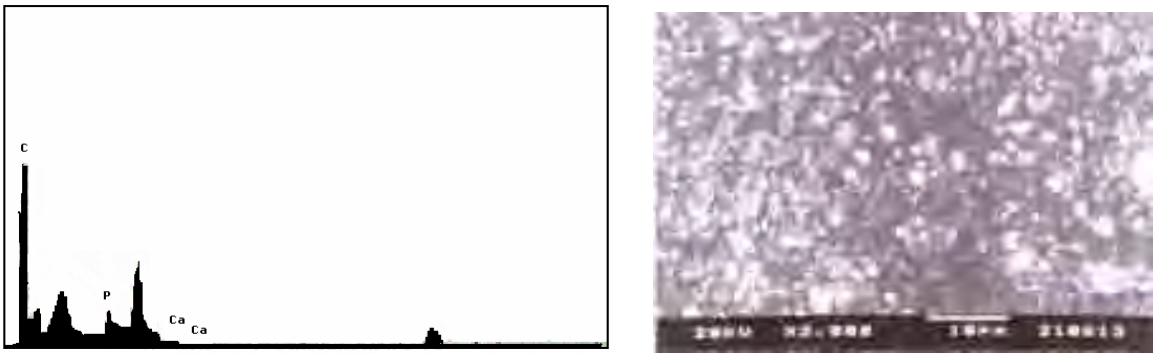


(a) **(b)**

Figura 42: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM lixado com lixa 180 sem tratamento químico.

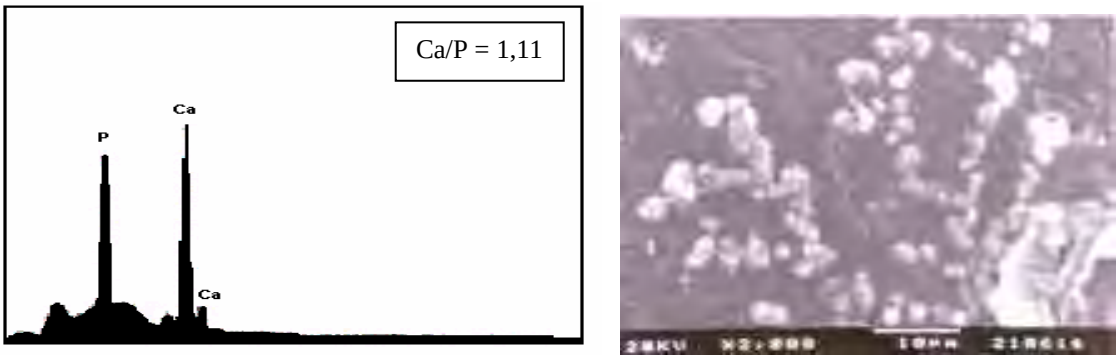
A observação do material sem tratamento químico revela, entre o material liso e lixado nos diversos níveis aplicados de lixamento, progressivo aumento da cobertura superficial. Particularmente, o material liso apresenta um nítido pico do elemento carbono revelando o baixo nível da cobertura. Nas amostras lixadas ocorre progressivo aumento da relação Ca/P com o

aumento da rugosidade: liso < lixado 1200 < lixado 600. A atividade energética na superfície pode ser atribuída à contribuição de Lifshitz-van der Waals (LW) e, que foi incrementada com o aumento da rugosidade. Destaca-se em todas as amostras a presença de partículas em escala micrométricas continuamente e a presença de poros que se constituem em importantes aspectos para a bioatividade.



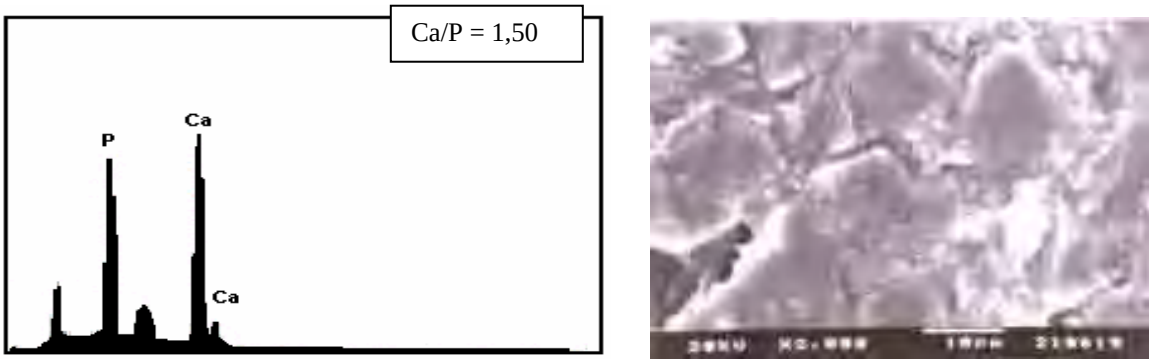
(a) **(b)**

Figura 43: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM liso com tratamento químico.



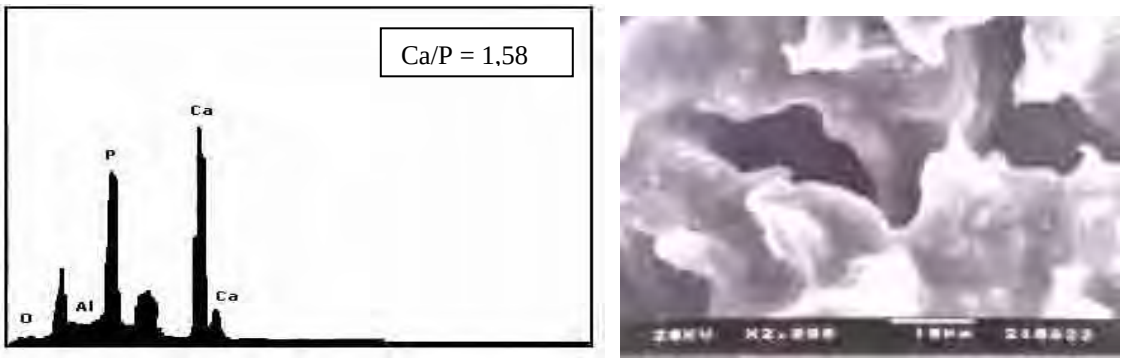
(a) **(b)**

Figura 44: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM lixado com lixa 1200 com tratamento químico.



(a) **(b)**

Figura 45: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM lixado com lixa 600 com tratamento químico.



(a) **(b)**

Figura 46: a) EDS e b) MEV com aumento de 2000X do PEUAPM lixado com lixa de granulometria 180 mesh com tratamento químico.

No caso do recobrimento sobre a superfície do polímero submetido à oxidação superficial, observa-se uma diferença na morfologia do material liso em relação ao material não submetido à oxidação. Este fato pode ser atribuído ao aumento da tensão superficial proporcionado pelo surgimento dos grupos polares. O aumento da relação Ca/P é mais acentuado que no material não

oxidado e apresenta, no grau de maior lixamento, relação típica das fases hidroxiapatita deficiente em cálcio, α e β fosfato tricálcio. Destaca-se, igualmente para esta condição, a formação de partículas micrométricas e a presença de poros importantes condições para a bioatividade.

Uma comparação entre a relação dos picos de fósforo e carbono (P/C) obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X em idênticas condições das obtidas para a relação Ca/P, nos diversos recobrimentos entre o material liso e lixado 1200, 600 e 180 para as duas situações de recobrimento, apresenta o progressivo aumento da espessura do recobrimento com o aumento da intensidade do lixamento e a efetividade do tratamento químico superficial, como mostra a tabela 21.

Tabela 21: Relação P/C sobre o recobrimento do PEUAPM

PEUAPM	**Relação P/ C**	
	Sem tratamento químico	**Com tratamento químico**
Liso	0,13	0,14
Lixado 1200	5,4	12,5
Lixado 600•	> 5,4	>12,5
Lixado 180•	>>5,4	>>12,5

• carbono em quantidade não significativa

6.2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier [STOCH, ZHANG, KANAZAWA, ELLIOTT, WILLIARD]

A espectroscopia no infravermelho diz respeito aos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula. Para que ocorra a absorção da radiação

infravermelha, duas condições fundamentais devem ser satisfeitas. A primeira é que a energia da radiação deve coincidir com a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental da molécula, desta forma a energia radiante será absorvida pela molécula aumentando a sua vibração natural. A segunda condição é que a vibração tem que provocar uma alteração no momento dipolar elétrico, este fato distingue a espectroscopia no infravermelho da espectroscopia Raman. O emprego da transformada de Fourier na espectroscopia no infravermelho representa uma importante alternativa no estudo dos sistemas moleculares em relação aos métodos tradicionais de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho. Baseia-se no emprego de um interferômetro tipo Michelson em substituição aos do tipo prisma e rede de difração que restringem tanto a irradiância como o intervalo de comprimento de onda disponível. O constante desenvolvimento de métodos de sinais através do emprego de algoritmos específicos possibilita a obtenção de interferogramas de alta resolução. A interpretação de um espectro de IV pode ser dividida em três partes. A primeira é a região do IV próximo que compreende a faixa de 12.500 cm^{-1} até 4.000 cm^{-1}, indicando numerosas bandas de absorção, resultantes de sobretons de bandas fundamentais, e bandas de combinação, muitas vezes associadas aos átomos de hidrogênio. A segunda região compreende a freqüência de 4.000 cm^{-1} a 650 cm^{-1}, que pode ser interpretada em dois intervalos: o primeiro de 4.000 cm^{-1} a 1.300 cm^{-1}, conhecido como “zona das freqüências de grupo”, e o intervalo de 1.300cm^{-1} a 650cm^{-1} é conhecido como zona das “impressões digitais”. Particularmente, a região intermediária das freqüências 2.500cm^{-1} até 1.540cm^{-1}, designa-se como região insaturada. E por último, a terceira região entre 650cm^{-1} e 10cm^{-1}, engloba as vibrações de deformação do carbono, oxigênio e flúor com átomos de massa superior a 19.

Os espectros dos recobrimentos cerâmicos da hidroxiapatita apresentam absorções relativas à presença de grupos hidroxila OH^{-}, PO_4^{-3}, POH e apatita carbonatada, cujos valores estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Número de ondas e tipo de movimento dos grupos funcionais presentes na molécula de hidroxiapatita.

Grupo Funcional	**Número de ondas (cm^{-1})**	**Tipo de movimento**
OH	3572	estiramento
PO_4	962/1087/1072(ombro) / 1046/1032(ombro)	vibração
POH	515/876/1000-1110	vibração
OH	630	rotação
PO_4	601/571	vibração
Ap-CO_3 (apatita carbonatada)	876, 1465, 1557	vibração
OH	3600	estiramento, água

Os espectros obtidos para os recobrimentos sobre o PEUAPM sem e com tratamento com H_2O_2/24hs, apresentados nas figuras 47 e 48, respectivamente, confirmam a presença do fosfato de cálcio em morfologia variada.

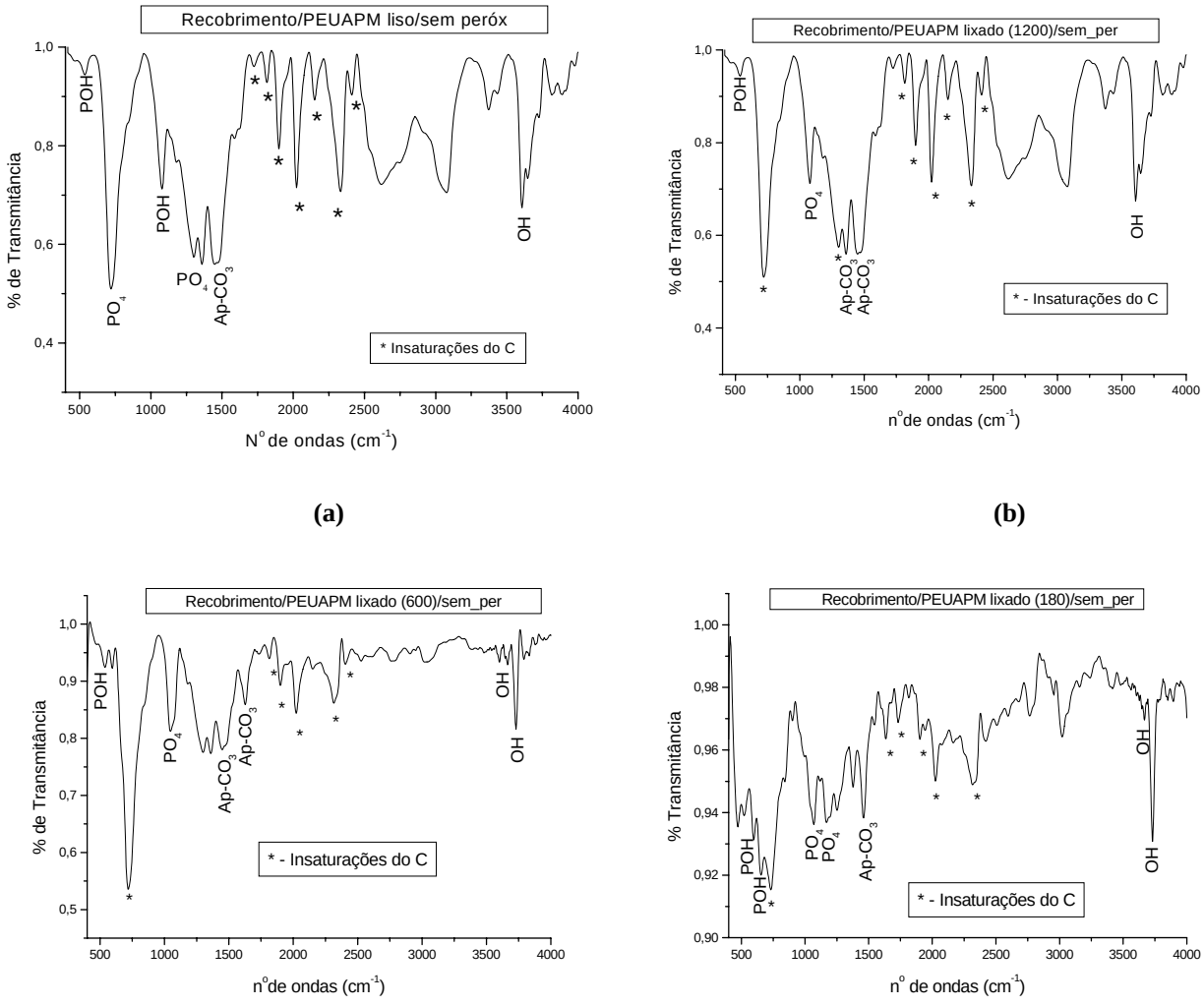
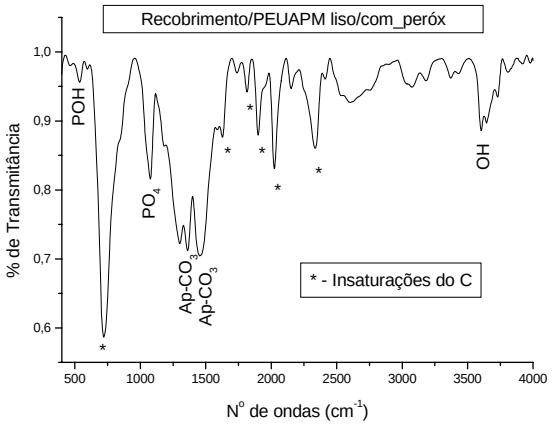
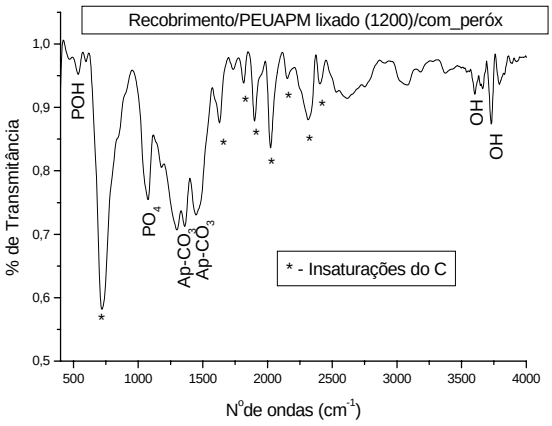
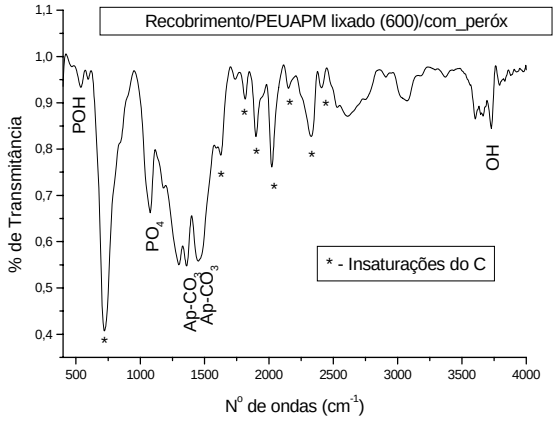


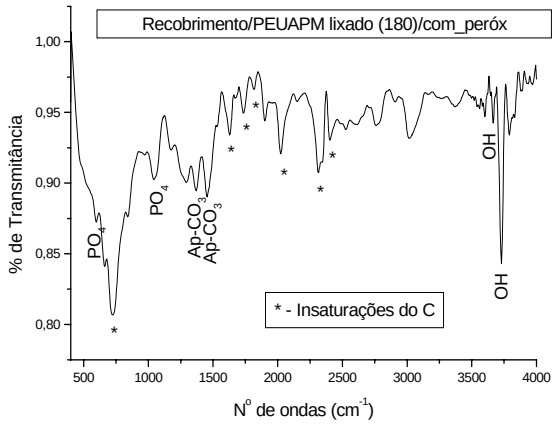
Figura 47: Espectro vibracional de IV do recobrimento sobre o PEUAPM sem tratamento químico: a) PEUAPM liso, b) PEUAPM lixado (1200), c) PEUAPM lixado (600) e d) PEUAPM lixado (180).


Recobrimento/PEUAPM liso/com_peróx
% de Transmitância
N° de ondas (cm-1)
POH
PO4
Ap-CO3
Ap-CO3
OH
* - Insaturações do C


Recobrimento/PEUAPM lixado (1200)/com_peróx
% de Transmitância
N°de ondas (cm-1)
POH
PO4
Ap-CO3
Ap-CO3
OH
OH
* - Insaturações do C

(a) **(b)**





(c) **(d)**

Figura 48: Espectro vibracional de IV do recobrimento sobre o PEUAPM com tratamento químico: a) PEUAPM liso, b) PEUAPM lixado (1200), c) PEUAPM lixado (600) e d) PEUAPM lixado (180).

6.2.2.4 Tensão Superficial [YILDIRIM, RATNER, PARK, HENCH, REIS]

Historicamente as propriedades de um biomaterial foram baseadas nas propriedades da massa. Recentemente, tem se dada igual relevância à importância das propriedades específicas que deve ter a superfície. A assimetria das forças das ligações dos átomos/moléculas na superfície

resulta num comportamento diferente destes em relação ao interior e tem sido importantes em operações de adesão, impressão e lubrificação e, mas recentemente na biologia, química e bioquímica. Nos últimos 25 anos estudos têm sido realizados para o tratamento termodinâmico e para interpretar a tensão interfacial entre sólidos e líquidos. Particularmente, em meios aquosos as interações envolvem doadores e receptores de hidrogênio, ou seja, ácidos e bases de Bronsted-Lowry. Fowkes propôs que a tensão superficial de determinado material (i) pode ser resultado da contribuição de diversos tipos de forças (j), por exemplo; dispersão, dipolo, indução, ligação por ponte de hidrogênio e ligação metálica.

$$\gamma_i = \sum_j \gamma_i^j \qquad \textbf{Equação 3}$$

Estas contribuições podem ser agrupadas em duas classes; polares, interações entre ácidos e bases de Lewis (AB) e apolares, interações de Lifshitz-van der Waals (LW). Assim, a equação 3 pode assumir a contribuição separadamente destas interações.

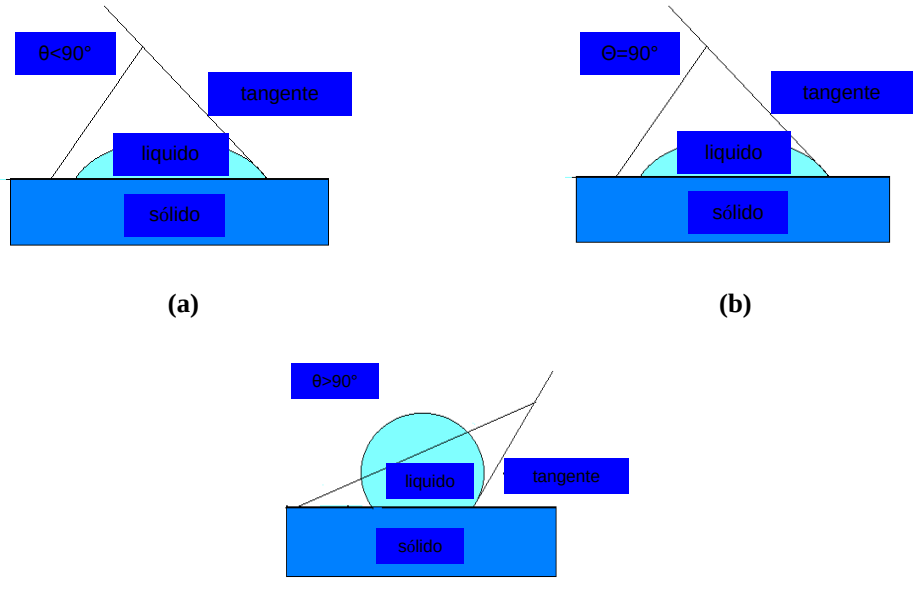
$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Analogamente, podemos expressar as energias livres nas superfícies como o somatório das contribuições das energias livres das interações polares e apolares ocorridas na superfície.

$$\Delta G = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \qquad \textbf{Equação 5}$$

As unidades para descrever a tensão superficial são dinas/cm, ergs/cm^2 e N/m. O balanço das forças entre a tensão superficial líquido-vapor (γ_{lv}) de uma gota de um líquido e a tensão interfacial entre um sólido e esta gota (γ_{sl}), expressa através do ângulo de contato (θ) entre a gota e a superfície pode ser utilizada para caracterizar a energia da superfície (γ_{sv}). O ângulo de contato é uma medida quantitativa e qualitativa da medida da molhabilidade de um sólido por um líquido.

Quando a força de adesão superar a força de coesão entre as moléculas do líquido, ocorrerá espalhamento da gota do líquido ou molhabilidade em variado grau e, quando a força de atração entre as moléculas for superior a força da coesão entre as fases não haverá espalhamento da gota do líquido ou molhabilidade. Este fenômeno pode ser definido geometricamente como o ângulo formado por um líquido no limite aonde sólido, líquido e gás interceptam-se, conforme mostrado na figura 49.



(a) **(b)**

(c)

Figura 49: Representação dos níveis de interação sólido-líquido de acordo com o ângulo de contato: a) molhamento parcial ou total, b) limite de molhamento e c) sem molhamento .

A equação que descreve a relação entre estas forças foi desenvolvida em 1805 por Thomas Young e, posteriormente por Dupré, tornando-se conhecida como equação de Young-Dupré, apresentada abaixo.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad \text{ou} \quad \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} / \gamma_{lv} \qquad \textbf{Equação 6}$$

A energia da superfície de um material que está relacionada diretamente com sua molhabilidade tem sido um parâmetro útil para prever a interação de um biomaterial com o meio biológico. A medida do ângulo de contato de uma gota do líquido numa superfície tem sido usada para caracterizar a molhabilidade desta superfície, conforme apresentado na tabela 23.

Tabela 23: Ângulos e condições de molhamento.

$\theta = O$	molhamento completo
$0 < \theta < 90°$	molhamento parcial
$\theta > 90°$	não há molhamento

Fonte: Park, 1992.

A importância no efeito da modificação da superfície de polímeros em relação à força de adesão resultante quando a superfície do polímero é tratada ou não é bastante relevante. Resultados obtidos por outros pesquisadores demonstram que a resistência da adesão da camada de apatita no polietileno não tratado é de 1,93 MPa no polietileno tratado passa para 7,51 MPa.

Os materiais poliméricos possuem relativamente baixas tensões superficiais, em comparação àqueles dos materiais cerâmicos e metálicos. A tabela 24 apresenta a tensão superficial e o ângulo de contato para diversos polímeros.

Tabela 24: Tensão superficial e ângulo de contato para diversos polímeros.

Material	**Tensão Superficial (dinas/cm)**	**Angulo de Contato (graus)**
Politetrafluoretileno	19	>90°
Polidimetilsiloxano	24	>90°
Poliflloureto de vinilideno	25	100°
Polifluoreto de vinila	28	96°
Polietileno	31	92°
Poliestireno	33	89°
Polihidróxietil metacrilato	37	83°
Poliálcool vinílico	37	83°
Polimetilmetacrilato	39	80°
Policloreto de vinila	39	80°
Policaprolactama	42	76°
Polióxido de etileno	43	74°
Polietileno tereftalato	43	74°
Poliacrilonitrila	50	64°

Fonte: Ratner, 1996.

Os resultados do ângulo de contato realizados sobre o recobrimento, que estão apresentados na tabela 25, demonstram a efetiva mudança na superfície do material sem

recobrimento (polímero), demonstrando o efeito positivo que pode proporcionar a superfície nas reações do biomaterial com o meio biológico.

Tabela 25: Ângulos de contato obtidos para o recobrimento cerâmico sobre o PEUAPM sem e com tratamento químico.

	PEUAPM sem peróxido		**PEUAPM com peróxido**	
	ângulo de contato (^{0})	relação Ca/P	ângulo de contato (^{0})	relação Ca/P
Liso	34	-	58	-
Lixado lixa1200	10	1,11	38	1,11
Lixado lixa 600	10	1,25	05	1,50
Lixado lixa 180	0	1,50	30	1,58

Os resultados obtidos para a tensão superficial do recobrimento apresentam valores crescentes de molhabilidade para a superfície do PEUAPM liso em relação ao lixado com o aumento da rugosidade indicando que, no limite verificado nesta pesquisa, a oxidação e o lixamento atuaram de maneira sinergética. No caso do material não tratado com peróxido houve um aumento do molhamento entre o material liso e lixado 180 e, o mesmo valor foi obtido para o material lixado 1200 e 600, este resultado pode indicar que a fase α, β- TCP (Ca/P = 1,5) é mais hidrofílica que as fases DCPD (Ca/P = 1,11) e OCP (Ca/P = 1,25). Quanto ao material tratado quimicamente, observa-se que o material lixado 600 apresenta tensão superficial próxima ao material não tratado e lixado 180, indicando que a maior indução e atividade química do material tratado (maior oxidação e menor energia livre), reduzem o tempo de formação das fases de apatitas, comparativamente. Destaca-se ainda o fato de que, em relação ao material tratado e

lixado 180 ocorreu menor molhabilidade indicando que a mistura de fases obtidas nesta condição (TCP/ACP/HA) é menos solúvel. Estes resultados estão em acordo com os resultados apresentados na literatura para a solubilidade dos fosfatos de cálcio de maior relação Ca/P e, demonstram o potencial de uso desta técnica para avaliar a formação de recobrimentos biocerâmicos de apatitas [ELLIOTT, KANAZAWA, BARRÈRE].

Capítulo VII

Conclusões

Testes realizados na fase exploratória desta pesquisa com radiação de elétrons em intensidades de 5kGy, 50kGy, 100kGy e 150kGy e, com radiação gama (ν) de cobalto na intensidade de 5kGy, não apresentaram resultados satisfatórios quanto ao incremento na tensão superficial de forma a induzir o recobrimento com a biocerâmica.

Testes com ozonização do polímero foram, também, realizados. As amostras foram submetidas ao ambiente com o gás ozônio em tempos de 20 e 40 minutos. Entretanto, os resultados demonstraram pouca efetividade.

Técnica alternativa para recobrimento do polietileno de ultra-alto peso molecular - PEUAPM aplicando-se meios oxidantes utilizando a radiação ultravioleta (via seca) e reagente químico, peróxido de hidrogênio via úmida, apresentaram êxito.

Não houve diferença significativa nos níveis de recobrimento e morfologias obtidas nas duas técnicas, considerando os procedimentos utilizados.

O procedimento adotado para se obter o recobrimento em substratos sem a oxidação química, proporcionou duas importantes conclusões. A primeira foi que o lixamento proporciona aumento no efeito indutivo de deposição de apatitas apresentando maior cobertura do substrato com o aumento da rugosidade: liso < lixa n° 1200 < lixa n° 600 < lixa n° 180. A segunda foi a comprovação do efeito indutivo das cargas elétricas, proporcionadas fundamentalmente por ligações C – H, e que são responsáveis pela tensão superficial (γ^{LW}), demonstraram ser suficiente para induzir a formação do recobrimento cerâmico.

As temperaturas de transição vítrea (-120°C) e de fusão cristalina (137°C), constituem-se, em princípio, fatores limitantes para se realizar tratamento térmico e se obter variado nível de cristalinidade do recobrimento cerâmico, e assim variar a solubilidade no meio biológico. Contudo, testes realizados demonstraram a possibilidade de se obter grau de cristalinidade superior com temperatura próxima a 60° C em período superior a 30 dias.

A técnica de caracterização por difração de raios-X, decorrente do baixo grau de cristalinidade do PEUAPM, não se apresentou adequada para a caracterização da superfície.

O emprego da técnica do ângulo de contato demonstrou ser plenamente adequada para quantificar as mudanças ocorridas no substrato polimérico. Os valores obtidos para o ângulo de contato sobre o recobrimento apresentam-se promissores para obtenção de informações sobre a morfologia do recobrimento, grau de cristalinidade e, conseqüentemente, bioatividade.

Considerando o fato de que esta é a primeira pesquisa desenvolvida com PEUAPM nacional para aplicação como biomaterial, novos trabalhos deverão ser desenvolvidos para relacionar as características do PEUAPM nacional e do importado. Futuramente, em acordo com uma empresa nacional, será realizada uma pesquisa para avaliar, comparativamente, as possíveis diferenças entre o produto nacional e o importado.

Capítulo VIII

Referências

ANDERSON, J. C.; LEAVER, K. D.; RAWLINGS, R. D.; ALEXANDER, J. M. **Materials science**. 4th ed. Great Britain: Chapman and Hall, 1990. 608 p.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center , 1991. 230 p.

BARRÈRE, F.; BLITTERSWIJK, V. C. A.; DE GROOT, K.; LAYROLLE, P. Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBF x 5 solution. **Biomaterials**, v. 23, p. 1921-1930, 2002.

BARRÈRE, F.; BLITTERSWIJK, V. C. A.; DE GROOT, K.; LAYROLLE, P. Nucleation of biomimetic Ca-P coatings on Ti6AL14V from a SBF x 5 solution: influence of magnesium. **Biomaterials**, v. 23, p. 2211-2220, 2002.

BARRÈRE, F.; LAYROLLE, P.; BLITTERSWIJK, V. C. A.; DE GROOT, K. Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti6AL14V: A crystal growth study of octacalcium phosphate and inhibition by Mg^{2+} and HCO_3^-. **Bone**, v. 25, n. 2, 1999.

BAYRAKTAR, D.; TAS, A. C. Formation of hydroxyapatite precursors at 37º C in urea- and enzyme urease – containing body fluids. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 401-403, 2001.

BIOCTIVE ceramic composites. Disponível em: <http://www.bg.ic.ac.uk/Lectures/Hench/BioComp/Chap3.shtml>. Acesso em: 04 jun. 2004.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3nd ed. USA: John Wiley & Sons, 1984. 578 p.

BONFIELD, W. Composite biomaterials. In: KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 11-13.

BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química geral**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 572 p.

BRASKEM. **Polímero de ultra alto peso molecular**. UTEC 6540. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/braskem4/servlet/wrd/run/wtdbuc05.carrega?FAMILIA=IDIOMA=111>. Acesso em: 23 ago. 2004.

BUCHANAN, F. J.; SHIPWAY, P. H. Microabrasion: a simple method to assess surface degradation of UHMWPE following sterilization and ageing. **Biomaterials**, v. 23, p. 93-100, 2002.

BUENO, W.; BOODTS, J. F. C.; DEGREVE, L.; LEONE, F. A. **Química geral**. São Paulo: Mcgraw-Hill do Brasil, 1978. 734 p.

BUFORD, A.; GOSWAMI, T. Review of wear mechanisms in hip implants. **Materials and Design**, v. 25, p. 385-393, 2003.

BURG, T.; STANDARD, O. School of materials science and engineering university of New South Wales. **Materials for Biomedical Engineering**. Apostila. Disponível em: <http://www.materials.unsw.edu.au/au/news/biomed-t.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2005.

CAMPBELL, D.; WHITE, J. R. **Polymer characterization**: physical techniques. 2nd ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1991. 362 p.

CHEN, Y.; MIAO, K. Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents. **Biomaterials**, v. 26, p. 1205-1210, 2005.

CHO, E. H.; LEE, S. G.; KIM, J. K. Surface modification of UHMWPE with γ-ray radiation for improving interfacial bonding strength with bone cement (II). **Current Applied Physics**, v. 5, p. 475-479, 2005.

COATES, J. **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 1-23.

COMYN, J. **Adhesion science**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 149 p.

COSTA, L.; BRACCO, P.; PREVER, B. D. E. M.; LUDA, M. P. **Oxidation and stabilization of orthopaedic UHMWPE**. Disponível em: <http://www.uhmwpe.unito.it/web3/Costa.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2003.

COSTA, L.; LUDA, M. P.; TROSSARELLI, L.; PREVER, B. D. E. M.; CROVA, M.; GALLINARO, P. In vivo UHMWPE biodegradation of retrieved prosthesis. **Biomaterials**, v. 19, p. 1371-1385, 1998.

COSTA, N.; MAQUIS, P. M. Biomimetic processing of calcium phosphate coating. **Medical Engineering and Physics**, v. 20, p. 602-606, 1998.

DAVEY, S. M.; ORR, J. F.; BUCHANAN, F. J.; NIXON, J. R.; BENNETT, D. The effect of patient gait on the material properties of UHMWPE in hip replacements. *Biomaterials****, v. 26, p. 4993-5001, 2005.***

DAVIES, J. E. (Ed.). **Bone engineering**. Hong Kong: Rainbow, 1999. 656 p.

DUCHEYNE, P.; LEMMONS, J. E. (Ed.). Bioceramics: materials characteristics versus in vivo behavior. **Annuals of the New York Academy of Sciences**, v. 523, p. 54-71, 1988.

DUCHEYNE, P.; QIU, Q. Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. **Biomaterials**, n. 20, p. 2287-2303, 1999.

ELIAS, H. G. **An introduction to plastics**. Hirschberg: VCH, 1993. 349 p.

ELLINGSEN, J. E.; LYNGSTADAAS, S. P. **Bio-implant interface**. Florida: CRC, 2003. 478 p.

ELLIOTT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. London: Elsevier Science, 1994. 389 p.

ERLI, H. J.; MARX, R.; PAAR, O.; NIETHARD, F. U.; WEBER, M.; WIRTZ, D. C. Surface pretreatment for medical applications of adhesion. **Biomedical Engineering Online**. p. 1-18. Disponível em:<http://www.biomedical-engineering-online.com/content/2/1/15>. Acesso em: 30 abr. 2004.

ESCHBACH, L. Nonresorbable polymers in bone surgery. **International Journal of the Care of the Injured**, v. 31, p. S-D22-27, 2000.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de analise química**. 3. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1985. 296 p.

FARRAR, D. F.; BRAIN, A. A. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. **Biomaterials**, v. 18, n. 24, p. 1677-1684, 1997.

FEAST, W. J.; MUNRO, H. S.; RICHARDS, R. W. **Polymer surfaces and interfaces II**. Great Britain: John Willey & Sons, 1993. 297 p.

FENG, B.; CHEN, J. Y.; QI, S. K.; HE, L.; ZHAO, J. Z.; ZHANG, X. D. Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcification. **Biomaterials**, v. 23, p. 173-179, 2002.

FENG, Q. L.; CHEN, Q. H.; CUI, F. Z. Highly adhesive calcium phosphate layer on UHMWPE prepared by IBAD. **Current Applied Physics**, v. 1, p. 213-214, 2001.

FENG, Q. L.; CUI, F.; WANG, H.; KIM, T. N.; KIM, J. O. Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 210, p. 735-740, 2000.

FENG, Q. L.; WANG, H.; CUI, F. Z.; KIM, T. N. Controlled crystal growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH-treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, p. 550-557, 1999.

FINI, M.; GIAVARESI, G.; TORRICELLI, P.; BORSARI, V.; GIARDINO, R.; NICOLINI, A.; CARPI, A. Osteoporosis and biomaterial osteointegration. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, n. 58, p. 487-493, 2004.

FISCHMAN, G. S. Ceramic for inert biomedical applications. In: FISCHMAN, G.; CLARE, A.; HENCH, L. (Ed.). **Bioceramics:** materials and applications. Westerville: The American Ceramic Society, 1995. 329 p.

FISÍCA.ufc. **Tintim por tintim**. Disponível em: <http://fisica.ifc.br./tintim2-1.htm>. Acesso em: 7 ago. 2003.

GROSS, U. M. Tissue reaction of bioceramics. In: KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 23-26.

GU, J. D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advantages. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, p. 69-91, 2003.

GUEHENNEC, L. L.; LAYROLLE, P.; DACULSI, G. A review of bioceramics and fibrin sealant. **European Cells and Materials**, v. 8 , p. 1-11, 2004.

HALL, R. M.; UNSWORTH, A. Friction in hip prostheses. **Biomaterials,** v. 18, p. 1017-1026, 1997.

HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 1487-1510, 1991.

HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v. 19, p. 1419-1423, 1998.

HENCH, L. L.; ETHRIDGE, E. C. **Biomaterials an interfacial approach**. New York: Academic Press, 1982. 385 p.

HENCH, L. L.; POLAK, J. M. Third – generation biomedical materials**. Bodybuilding: the bionic human**, v. 295, p. 1014-1017, 2002.

HOFSTÉ, J. M.; SCHUT, J. A.; PENNINGS, A. J. The effect of chromic acid treatment on the mechanical and tribological properties of aramid fibre reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composite. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 9, p. 561-566, 1998.

INGHAM, E.; FISHER, J. The role of macrophages in osteolysis of total joint replacement. **Biomaterials**, n. 26, p. 1271-1286, 2005.

JACOBSON, K.; COSTA, L.; BRACCO, P.; AUGUSTSSON, N.; STENBERG, B. Effects of microtoming on oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 141-150, 2001.

JONES, J. R.; HENCH, L. L. Biomedical materials for new millennium: perspective on the future**. Materials Science and Technology**, v. 17, p. 891-899, 2001.

JOO, Y. L.; HAN, O. H.; LEE, H. -K.; SONG, J. K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. **Polymer**, v. 41, p. 1355-1368, 2000.

JOSEPH, R.; MCGREGOR, W. L.; MARTYN, M. T.; TANNER, K. E.; COATES, P. D. Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites. **Biomaterials**, v. 3, p. 4295-4302, 2002.

KANAZAWA, T. (Ed.). **Inorganic phosphate materials**. Tokyo: Kodansha, 1989. 288 p.

KANNAN, S.; BALAMURUGAN, A.; RAJESWARI, S. Bio-composites: a review of literature. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 14, n. 2, p. 30-36, 2001.

KLENERMAN, L. Setting the scene – the start of orthopaedic surgery. **The Evolution of Orthopaedic Surgery**, p. 1-9, 2002.

KOKUBO, T. Formation of biologically active bone-like apatite on metals and polymers by a biomimetic process. **Thermochemical Acta**, v. 280, p. 479-490, 1996.

KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; MIYAJI, F.; TAKADAMA, H.; MIYAZAKI, T. Ceramic-metal and ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, p. 405-409, 1999.

KURTZ, S. M. **The UHMWPE handbook:** principles and clinical applications in total joint replacement. cap.1-6. Disponível em : <http// www.uhmwpe.org/lexicon/FOREWORD.php>. Acesso em: 30 jun. 2004.

KURTZ, S. M.; HOZACK, W.; MARCOLONGO, M.; TURNER, J.; RIMNAC, C.; EDIDIN, A. Degradation of mechanical properties of UHMWPE acetabular liners following long-term implantation. **The Journal of Arthroplasty**, v. 18, n. 7, 2003.

LACEFIELD, W. R. Estágio atual dos revestimentos cerâmicos para os implantes dentários. **Journal of Implant Dentistry**, p. 35-42, 2000.

LEE, I.-S.; WHANG, C.-N.; KIM, H.-E.; PARK, J.-C.; SONG, J. H.; KIM, S. Various Ca/P rations of thin calcium phosphate films. **Materials Science and Engineering C**, v. 22, p. 5-20, 2002.

LEEUW, N. H. Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite. **Journal of Owner Societies**, v. 4, p. 3865-3871, 2002.

LEGEROS, R. S.; LEGEROS, J. P. Calcium phosphate biomaterials in medical applications. In: KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 7-10.

LEGEROS, R. Z.; LEGEROS, J. P. Carbonate apatite: formation and properties. In: KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 161-164.

LEGEROS, R. Z.; LIN, S.; ROHANIZADEH, R.; MIJARES, D.; LEGEROS, J. P. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine****, v. 14, p. 201-209, 2003.***

LI, F.; FENG, Q.; CUI, F.; LI, H.; SCHUBERT, H. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 154, p. 88-93, 2002.

LIDGREN, L. The bone and joint decade 2000-2010. **Thirty years of experience in orthopedic surgery**. p. 2-3. Disponível em: <http://www.billrothhaus.at/orthopedic/>. Acesso em: 03 out. 2005.

LITUIN, A. L.; KAPLAN, D. L. Surface modification of bicompatible substrates for controlled bioceramics coatings. In: KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 363-366.

LIU, C.; HUANG, Y.; SHEN, W.; CUI, J. Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. **Biomaterials**, v. 22, p. 301-306, 2001.

LIU, G. J.; TAKADAMA, H.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Apatite coated on organic polymer by biomimetic process: improvement in adhesion to substrate by ultraviolet irradiation. In; KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 407-410.

LU, S.; ORR, J. F.; BUCHANAN, F. J. The influence of inert packaging on the shelf ageing-irradiation sterilized ultra-high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, v. 24, p. 139-145, 2003.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Apostila. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.Br/lcm/web -MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2004.

MAO, C.; LI, H.; CUI, F.; MA, C.; FENG, Q. Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization. **Journal of Crystal Growth**, v. 206, p. 308-321, 1999.

MEDEL, F. J.; G-ÁLVAREZ, F.; G-BARRENA, E.; PUÉRTOLAS, J. A. Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shell-aging. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 435-443, 2005.

MIYAJI, F.; KIM, H. M.; HANDA, S.; KOKUBO, T. Bonelike apatite coating on organic polymers: novel nucleation process using sodium silicate solution. **Biomaterials**, v. 20, p. 913-919, 1999.

MOORE, D. J.; FREEMAN, M. A. R.; REVELL, P. A.; BRADLEY, G. W.; TUKE, M. Can a total knee replacement prosthesis be made entirely of polymers? *The Journal of Arthroplasty* ***, v. 13, n. 4, p. 388-395 , 1998.***

NEO, M.; HERBST, H.; VOIGT, C. F.; GROSS, U. M. Osteobast activation patterns after implantation of β-TCP particles into bone: an in situ hybridization study. In: KOKUBO, T.; KAKAMURA, T.; MIYAJI, F. (Ed.). **Bioceramics**. Otsu: Pergamon, 1996. p. 57-60.

NEWAY, B. **The influence of morphology on the transport and mechanical properties of polyethylene**. 2003. 63 f. Thesi (Doctor in Fibre and Polymer Technology) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2003.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of medical and dental materials**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. 242 p.

NOVET, T.; JOHNSON, D. C.; FISTER, L. Interfaces, interfacial reactions, and superlattice reactants. In: INTERRANTE, L. V.; CASPER, L. A.; ELLIS, A. B. (Ed.). **Materials chemistry an emerging discipline**. Washington: The America Chemical Society, 1992. p. 425-469.

O'BRIEN, W. J. **Dental materials and their selection**. 2nd ed. Toronto: Quintessence, 1997. p. 315-329.

OLIVEIRA, A. L.; ALVES, C. M.; REIS, R. L. Cell adhesion and proliferation on biomimetic calcium-phosphate coatings produced by a sodium silicate gel methodology. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, p. 1181-1188, 2002.

OLIVEIRA, A. L.; ELVIRA, C.; REIS, R. L.; VÁSQUES, B.; SAN ROMAN, J. Surface modification tailors the characteristics of biomimetic coatings nucleated on starch-based polymers. **Journal of**

Materials Science: Materials in Medicine, v. 10, p. 827-835, 1999.

OLIVEIRA, J. F.; AGUIAR, P. F.; ROSSI, A. M.; SOARES, G. A. Effect of process parameters on the characteristics of porous calcium phosphate ceramics for bone tissue scaffolds. **Artificial Organs**, v. 27, p. 406-411, 2003.

OLLEY, R. H.; HOSIER, I. L.; BASSETT, D. C.; SMITH, N. G. On morphology of consolidated UHMWPE resin in hip cups. **Biomaterials**, v. 20, p. 2037-2047, 1999.

PACH, L.; KOMARNENI, S. Precipitation of hydroxyapatite film under dynamic conditions**.** **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 12/13, p. 1859-1865, 1999.

PARK, J. B. **Biomaterials science and engineering**. New York: Plenum, 1984. 459 p.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials an introduction**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 394 p.

PÉREZ, M.; VILLAFANE, M.; GARCÍA, R. Formación de hidroxiapatita sobre una superficie polimérica por un método biomimético. **Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica**, v. 21, n. 4, p. 137-141, 2000.

POMPE, W.; WORCH, H.; EPPLE, M.; FRIESS, W.; GELINSKY, M.; GREIL, P.; HEMPEL, U.; SCHARNWEBER, D.; SCHULTE, K. Functionally grade materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 362, p. 40-60, 2003.

PRUITT, L. A. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, v. 26, p. 905-915, 2005.

RAMAKRISHNA, S. **Series on biomaterials and bioengineering**. Switzerland: Singapore, 2004. v. 1, 236 p.

RATNER, B. D.; BRYANT, S. J. Biomaterials- where we have been and where we are going. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 6, p. 48-75, 2004.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. (Ed.). **An introductions to materials in medicine**. San Diego: Academic Pres, 1996. 484 p.

REIS, R. L.; CUNHA, A. M. Characterization of two biodegradable polymers of potential application within the biomaterials field. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 6, p. 786-792, 1995.

REIS, R. L.; CUNHA, A. M.; FERNANDES, M. H.; CORREIA, R. N. Treatments to induce the nucleation and growth of apatite-like layers on polymeric surfaces and foams. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, p. 897-905, 1997.

RENO, F.; LOMBARDI, F.; CANNAS, M. UHMWPE oxidation increases granulocytes activation: a role in tissue response after prosthesis implant. **Biomaterials**, v. 24, p. 2895-2900, 2003.

RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; BOSCH, A. O.; CARRODEGUAS, R. G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, p. 21-29, 1999.

ROSEN, S. L. **Fundamental principles of polymeric materials**. 2nd ed. New York: John Willey & Sons, 1993. 420 p.

ROSSI, A. M.; TERRA, J.; MAVROPOULOS, E.; MOREIRA, E. L. A ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista do CBPF**, p. 54-56. Disponível em: <http://www.cbpf.br/RevistaCBPF/pdf/BioMat.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2004.

SARIKAYA, M. Biomimetics: materials fabrication through biology. **PNAS**, v. 96, n. 25, p. 14183-14185, 1999.

SAWYER, L. C. **Polymer microscopy**. 2nd ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1996. 399 p.

SCHWARZ, K.; EPPLE, M. Biomimetic crystallization of apatite in a porous polymer matrix. **Chemical European Journal**, v. 4, n. 10, 1998.

SETHI, R. K.; NEAVYN, M. J.; RUBASH, H. E.; SHANBHAG, A. S. Macrophage response to cross linked and conventional UHMWPE. **Biomaterials**, v. 24, p. 2561-2573, 2003.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 670 p.

SILVER, F. H**. Biomaterials medical devices and tissue engineering an integrated approach**. London: Chapman & Hall, 1994. 208 p.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1994. 1048 p.

SOMORJAI, G. A. Modern surface science and surface technologies – an introduction. **Chemical reviews**, v. 96, p. 1223-1235, 1996.

SOUTO, R. M.; LAZ, M. M.; REIS, R. L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Biomaterials**, v. 24, p. 4213-4221, 2003.

STEIN, H. L. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). In: **ASM International**. p. 167-171, 1999. Disponível em: <http://www.biomet.com/filelibrary/wp_arcom.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2005.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry an introduction**. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1990. 633 p.

STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; BROZEK, A.; STOCH, J.; SZARANIEC, J.; TRYBALSKA, B.; KMITA, G. FTIR absorption – reflection study on biomimetic growth of phosphates on titanium implants. **Journal of Molecular Structure**, v. 555, p. 375-382, 2000.

STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; BROZEK, A.; TRYBALSKA, B.; CICHOCINSKA, M.; SZARAWARA, E. FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluids. **Journal of Molecular Structure**, v. 511, p. 287-294, 1999.

SUCHANEK, W.; YOSHIMURA, M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 1, p. 94-117, 1998.

TADDEI, P.; AFFATATO, S.; FAGNANO, C.; BORDINI, B.; TINTI, A.; TONI, A. Vibrational spectroscopy of ultra-high molecular weight polyethylene hip prostheses: influence of the sterilisation method on crystallinity and surface oxidation. **Journal of Molecular Structure**, v. 613, p. 1221-1229, 2002.

TADDEI, P.; TINTI, A.; FINI, G. Vibrational spectroscopy of polymeric biomaterials. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 619-629, 2001.

TAKAOKA, K.; YOSHIKAWA, H.; MIYAMOTO, S.; HASHIAMOTO, J.; MATSUI, M.; ONO, K. Bone – inducing factors in osteoinductive implants. In: WISE, D. L.; TRANTOLO, D. J.; ALTOBELLI, D. E.; YASZEMSMSKI, M. J.; GRESSER, J. D. (Ed.). **Human biomaterials applications**. New Jersey: Humana Press, 1996. p. 89-98.

TAKEUCHI, M.; ABE, Y.; YOSHIDA, Y.; NAKAYAMA, Y.; OKAZAKI, M.; AKAGAWA, Y. Acid pretreatment of titanium implants. **Biomaterials**, v. 24, p. 1821-1827, 2003.

TANAHASHI, M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T.; KATSURA, Y.; NAGANO, M. Ultra structural study of an apatite layer formed by a biomimetic process and its bonding to bone. **Biomaterials**, v. 17, p. 47-51, 1999.

TANAHASHI, M.; YAO, T.; KOKUBO, T.; MINODA, M.; MIYAMOTO, T.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T. Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: improvement in its adhesion to substrate by glow-discharge treatment. **Journal of Biomedical Material Research**, v. 29, p. 349-357, 1995.

TAS, A. C. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37ºC in synthetic body fluids. **Biomaterials**, v. 21, p. 1429-1438, 2000.

TAS, A. C.; ALDINGER, F. Formation of apatite calcium phosphates in a Na-K-phosphates solution of pH 7.4. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, p. 167-174, 2005.

TAS, A. C.; BHADURI, S. B. Rapid coating of Ti6AL14V at room temperature with calcium phosphate solution similar to 10x simulated body fluid. **Journal Materials Research**, v. 19, n. 9, 2004.

TENHUISEN, K. S.; BROWN, P. W. Formation of calcium-deficient hydroxyapatite from α-tricalcium phosphate. **Biomaterials**, v. 19, p. 2209-2217, 1998.

TORRISI, L.; GAMMINO, S.; MEZZASALMA, A. M.; VISCO, A. M.; BADZIAK, J.; PARYS, P.; WOLOWSKI, J.; WORYNA, E.; KRÁSA, J.; PFEIFER, M.; ROHLENA, K.; BOODY, F. P. Laser ablation of UHMWPE by 438 nm high energy pulsed laser. **Applied Surface Science,** v. 227, p. 164-174, 2004.

UHMWPE LEXICON Standardization guide. Disponível em: <http://www.uhmwpe.org/resources/standardization.php>. Acesso em: 6 ago. 2004.

UJVÁRI, T.; TÓTH, A.; BERTÓTI, A.; NAGY, P. M.; JUHÁSZ, A. Surface treatment of polyethylene by fast atom beams. **Solid State Ionics**, v. 141, p. 225-229, 2001.

VALENZA, A.; VISCO, A. M.; TORRISI, L.; CAMPO, N. Characterization of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation. **Polymer**, v. 45, p. 1707-1715, 2004.

VARELA, J.; PARCO, M.; LIRA, J. **Hydroxyapatite (HA) coating on organics and inorganics substrates by a biomimetic method**. p. 1-6. Disponível em: <http//www.coppe.ufrj.br/~notimat/Resumen/Venezuela/Resumen77.htm>. Acesso em: 25 abr. 2003.

VERCIK, L. C. O. **Estudo do recobrimento de hydroxyapatite sobre superfície de Ti cp e liga Ti-6Al-4V, sem e com deposição de TiO_2 por plasma-spray**. 2004. 127 p. Dissertação (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

VITTE, J.; BENOLIEL, A. M.; PIERRES, A.; BONGRAND, P. Is there a predictable relationship between surface physical – chemical properties and cell behaviour at the interface? **European Cells and Material**, v. 7, p. 52-63, 2004.

WANIVBENHAUS, A. H. **Thirty years of experience in orthopedic surgery**. p. 2-3. Disponível em: <http://www.billrothhaus.at/orthopedic/>. Acesso em: 03 out. 2005.

WEN, H. B.; WOLKE, J. G. C.; DE WIJIN, J. R.; LIU, Q.; CUI, F. Z.; DE GROOT, K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. **Biomaterials**, v. 18, n. 22, 1997.

WEST, A. R**. Basic solid state chemistry**. 2nd ed. West Sussex: John Willey & Sons, 1999. 480 p.

WILLARD, H. H.; MERRIT, L. L.; DEAN, J. **Análise instrumental**. 2nd ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. 986 p.

WILLIAMS, D. F. (Ed.). **Progress in biomedical engineering definitions in biomaterials**. Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1987. 29 p.

WOODWARD, A. E. **Atlas of polymer morphology**. New York: Hanser, 1989. 531 p.

YILDIRIM, I. **Surface free energy characterization of powders**. 2001. 50 f. (Doctor of Philosophy in Mining and Minerals Engineering) - Faculty of the Virginia Polytechnic, Institute and State University, 2001.

ZHANG, Q.; CHEN, J.; FENG, J.; CAO, Y.; DENG, C.; ZHANG, X. Dissolution and mineralization behaviors of HA coatings. **Biomaterials**, v. 24, p. 4731-4748, 2003.

ZHU, P. X.; KOUMOTO, K. Site-selective adhesion of hydroxyapatite microparticles on charged surfaces in a supersaturated solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 243, p. 31-36, 2001.