

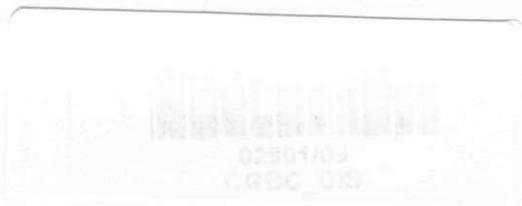
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO PEUAPM COM DEPOSIÇÃO DE
APATITA PARA OSTEOSÍNTESE**

Francisco Vieira de Oliveira

Campina Grande
Dezembro/2008

I- 477-111(3)
048m



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Modificação da superfície do PEUAPM com deposição de apatita para
osteosíntese**

Francisco Vieira de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande
Dezembro/2008



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

O48m

2008 Oliveira, Francisco Vieira de.

Modificação da superfície do PEUAPM com deposição de apatita para osteosíntese / Francisco Vieira de Oliveira. – Campina Grande, 2008. 62fs. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Referências.

Orientador: Dr. Marcus Vinícius Lia Fook.

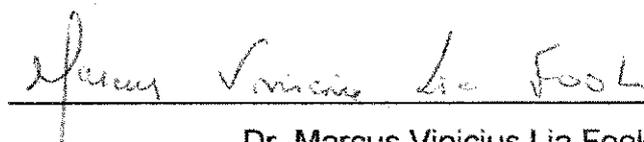
1. Biomateriais. 2. PEUAPM. 3. Apatita. 4. Modificação de Superfície. I. Título.

CDU 615.477 (043)

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO PEUAPM COM DEPOSIÇÃO DE
APATITA PARA OSTEOSÍNTESE**

Francisco Vieira de Oliveira

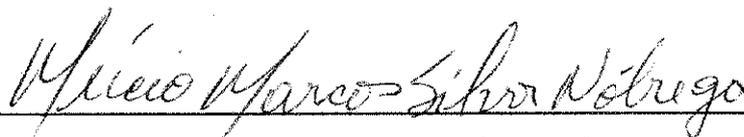
Dissertação Aprovada em 18/12/2008 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Orientador

UAEMa – UFCG



Dr. Múcio Marcos Silva Nóbrega

Examinador Externo

UFPA



Drª. Maria Roberta de Oliveira Pinto

Examinadora Externa

UEPB

RESIDÊNCIA MÉDICA (ESPECIALIZAÇÃO) HOSPITAL CENTRAL DO IASERJ – RIO DE JANEIRO-RJ ESPECIALIDADE: ORTOPEDIA /TRAUMATOLOGIA
PERÍODO: 1988 – 1990
APROVAÇÃO EM CONCURSO PÚBLICO PUBLICADO NO DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO EM 11 DE FEVEREIRO DE 1988, ANO XIV Nº. 26 – PARTE I. PODER EXECUTIVO.

TÍTULO DE ESPECIALISTA PELA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ORTOPEDIA E TRAUMATOLOGIA E ASSOCIAÇÃO MÉDICA BRASILEIRA EM 11 DE JANEIRO DE 1993.

MEMBRO TITULAR DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ORTOPEDIA E TRAUMATOLOGIA EM 11 DE JANEIRO 1996.

III. ATIVIDADES DIDÁTICAS E TÉCNICO-ADMINISTRATIVAS

PROFESSOR RETIDE PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DE C. GRANDE. CAMPUS I – CCBS – CAMPINA GRANDE-PB
DISCIPLINA: ORTOPEDIA / TRAUMATOLOGIA
PERÍODO: ABRIL DE 1993 (PORTARIA / R / SRH Nº. 687/93).

FOI MEMBRO EFETIVO DO CONSELHO SUPERIOR DE ENSINO, EXTENSÃO E PESQUISA.
PERÍODO: AGOSTO DE 1997 A AGOSTO DE 1999

DEDICATÓRIA

À Deus, pelo muito que tem me proporcionado.

A minha esposa, Luciana Rabello e aos nossos filhos: Lucas, Letícia e Lorena;
pelo apóio e compreensão.

Ao meu pai (in memoriam) e minha mãe, responsáveis pelos primeiros passos
desta grande caminhada.

A minha sogra e amiga, Maria Luiza Rabello (in memoriam), pelo incentivo
constante que fez transformar um sonho em realidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o Dr. Marcus Vinícius Lia Fook pela acolhida, incentivo e orientação para concretização deste grande sonho;

A Prof^a Dr^a. Lucina Rocha Sousa, através da qual saúdo a todos (as) colegas que integram o grupo de biomateriais da UAEMa-UFCG; Os meus grandiosos agradecimentos;

A todos os professores que compõem o corpo docente desta Unidade Acadêmica de Engenharia e Ciência de Materiais da UFCG, pela dedicação permanente ao ensino e pesquisa;

Aos funcionários das secretarias (graduação e pós) e dos laboratórios desta unidade, pelo profissionalismo com que exercem suas funções.

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO PEUAPM COM DEPOSIÇÃO DE APATITA PARA OSTEOSÍNTESE

RESUMO

O aumento da expectativa de vida do homem que surgiu em decorrência de fatores econômicos, sociais, alimentares e dos grandes avanços tecnológicos da medicina, tem estimulado cada vez mais a pesquisa e a fabricação de vários tipos de biomateriais. A aplicação dos biomateriais metálicos tem dado ao longo do tempo uma contribuição incalculável à substituição e à recuperação de tecido ósseo danificado. Todavia, nestas últimas décadas, estudo tem mostrado resultados desfavoráveis, tornando-se necessário a pesquisa por novos materiais. O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) apresenta diversas propriedades de destaque, que tem se mostrado eficiente em diversas aplicações nas áreas médica e odontológica. Entretanto, o PEUAPM é classificado como bioinerte, necessitando ter sua superfície modificada para propiciar o seu recobrimento com uma biocerâmica (apatita), a fim de proporcionar uma boa integração com o tecido ósseo. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a interação do material PEUAPM/apatita através da caracterização desta interface, após o polímero ter sido submetido a diferentes condições de tratamento para deposição de apatita, colocada em contato com osso bovino simulando as condições fisiológicas para uma futura aplicação de uma osteosíntese. Esta modificação da superfície das amostras de PEUAPM foi realizada através de polimento com lixas de granulação diferentes e seguido ataques químicos na superfície, com o propósito de alterar a tensão superficial do material. O PEUAPM modificado foi então recoberto por uma camada intermediária de pasta de apatita que foi comprimida contra um seguimento de osso bovino. Este conjunto (PEUAPM/APATITA/OSSO) foi mantido em estufa à temperatura de 37°C durante sete dias. As amostras de PEUAPM modificadas, sem e com apatita, foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Tensão Superficial; Difração de raios X (DRX); Microscopia Óptica (MO); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX). A análise conjunta dos resultados revelou que a melhor amostra para aplicação de osteosíntese foram os PEUAPM lixados 1200, atacados e recobertos com apatita.

Palavras-chave: Biomateriais, PEUAPM, apatita, modificação de superfície.

SURFACE MODIFICATION OF UHMWPE BY DEPOSITION OF APATITE FOR OSTEOSYNTHESIS

ABSTRACT

The increase in human life expectancy, influenced by economic, social and alimentary factors and the great technological advances of the medicine, has stimulated the research and the manufacture of various types of biomaterials. The application metallic biomaterials have made an incalculable contribution to substitution and the recovery of damaged bone. However, during the last decades, studies have shown the need for an exchange of this biomaterial. The UHMWPE, with diverse properties has shown to be efficient in diverse applications in medicine and dentistry. However, the UHMWPE is classified as bioinert, needing to have its surface modified by covering with a bioceramic (apatite), with the objective to provide a good integration in the bone. In view of this, the objective of this work was evaluate the interaction of UHMWPE with apatite by means of characterization of this interface, having previously submitted the polymers to different treatment conditions for apatite deposition and put the final product in contact with bovine bone, simulating physiological conditions for future applications in osteosynthesis. For this surface modification, samples of UHMWPE polished with different sandpapers of granulation were attached chemically of the surface using a hydrogen peroxide solution, with the intention to modify the superficial tension of the material. The modified UHMWPE then was recovered by an intermediate layer of apatite folder that was pressed against a bovine bone. This set (UHMWPE/APATITE/BONE) was kept in greenhouse of a temperature of 37°C during seven days to evaluate the interaction of the polymer-ceramics surfaces. The modified samples of UHMWPE, without and with apatite, made characterized by the following techniques: Superficial tension, X rays Diffraction (XDR), Optical Microscopy (OM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) connected to the elementary microanalysis. The analysis of the results revelead that the best sample for application in osteosynthesis was the attacked smooth UHMWPE with 1200 recovered with apatite.

Key-words: Biomaterials, UHMWPE, apatite, surface modification.

PUBLICAÇÕES

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1- OLIVEIRA, F.V.; FOOK, M. V. L.; BARBOSA, R.C.; CASTANHA, E.M.M.; SOUSA, G.T.; COSTA, R.C. FIDÉLES, T. B.. Importande of the Anatomico-Functional Study of the Coxofemoral Articulation for Substitution with Biomaterials. In: **V Colaob – 5 Congresso Latino Americano de Órgãos e Biomateriais**, Ouro Preto. 2008.

2- OLIVEIRA, F.V.; FOOK, M. V. L.; BARBOSA, R.C.; CASTANHA, E.M.M.; SOUSA, G.T.; COSTA, R.C. FIDÉLES, T. B.. Importande of the Anatomico-Functional Study of the Knee Articulation for Substitution with Biomaterials. In: **V Colaob – 5 Congresso Latino Americano de Órgãos e Biomateriais**, Ouro Preto. 2008.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. JUSTIFICATIVA.....	3
3. OBJETIVOS.....	5
3.1. Objetivo geral.....	5
3.2. Objetivo específico.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1. Biomateriais.....	6
4.1.1. Biomateriais metálicos.....	9
4.1.2. Biomateriais cerâmicos.....	11
4.1.2.1. Apatitas.....	13
4.1.3. Materiais poliméricos.....	16
4.1.3.1. Polietileno de Ultra Ato Peso Molecular – PEUAPM.....	17
4.1.4. Interface de biomateriais.....	22
4.2. Tecido ósseo.....	22
4.2.1. Estrutura Óssea.....	23
4.2.2. Células do tecido ósseo.....	24
4.2.2.1. Osteócitos.....	24
4.2.2.2. Osteoblastos.....	25
4.2.2.3. Osteoclastos.....	25
4.2.3. Tipos de tecido ósseo.....	26
4.2.4. Histogênese.....	26
4.2.5. Crescimento e remodelação dos ossos.....	29
4.2.6. Reparação das fraturas.....	29
4.2.7. Papel metabólico do tecido ósseo.....	30
4.2.8. Propriedades mecânicas do osso.....	31
4.2.9. Classificação das fraturas.....	32
4.2.10. Biomecânica das fraturas.....	33
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
5.1. Materiais.....	35
5.2. Métodos.....	38
5.2.1. Modificação da superfície do polímero.....	38
5.2.2. Preparação do osso bovino.....	38
5.2.3. Recobrimento com apatita.....	38
5.2.4. Caracterização das superfícies.....	39
5.2.4.1. Tensão Superficial (TS).....	40
5.2.4.2. Difração de raios X (DRX).....	40
5.2.4.3. Microscopia óptica.....	40
5.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios (EDX).....	40
5.3. Fluxograma da metodologia.....	41

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1. Tensão Superficial (TS).....	42
6.2. Difração de raios X (DRX).....	43
6.3. Microscopia ótica.....	47
6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	52
7. CONCLUSÕES	56
8. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	57
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipo de implante utilizado atualmente.....	5
Figura 2. Atrito e desgaste do polímero e liga metálica.....	10
Figura 3. Fratura de placa metálica do fêmur.....	12
Figura 4. Célula de osso longo humana crescendo sobre a superfície de espuma cerâmica de hidroxiapatita.....	13
Figura 5. Rede Cristalina da hidroxiapatita.....	16
Figura 6. Esquema ilustrativo da estrutura molecular do PEUAPM.....	21
Figura 7. Esquema ilustrativo da estrutura óssea.....	24
Figura 8. Fotomicrografia de fatia de tecido ósseo seco desgastado.....	27
Figura 9. Blocos de PEUAPM como recebido.....	36
Figura 10. Ossos bovinos seccionados e tratados.....	38
Figura 11. Arranjo experimental de preparação da pasta de apatita.....	39
Figura 12. Esquema ilustrativo do modo de fixação e contato entre as amostras de PEUAPM e o osso bovino utilizado neste trabalho. (a) vista frontal e (b) vista lateral.....	40
Figura 13. Fluxograma da Metodologia.....	42
Figura 14. Espectro de difração de raios X do PEUAPM lixado 1200 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.....	45
Figura 15: Espectro de difração de raios-X do PEUAPM lixado 1200 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.....	46
Figura 16. Espectro de difração de raios-X do PEUAPM lixado 320 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.....	47
Figura 17. Espectro de difração de raios-X do PEUAPM lixado 320 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.....	48
Figura 18. Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 1200 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.....	49
Figura 19. Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 1200 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.....	50
Figura 20: Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 320 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.....	51

Figura 21. Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 320 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.....	52
Figura 22. Imagem de microscopia eletrônica de varredura e EDX do PEUAPM lixado 1200 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.....	53
Figura 23. Imagem de microscopia eletrônica de varredura e EDX do PEUAPM lixado 1200 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.....	54
Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica de varredura e EDX do PEUAPM lixado 320 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.....	55
Figura 25. Imagem de microscopia eletrônica de varredura e EDX do PEUAPM lixado 320 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedade dos fosfatos de cálcio biologicamente importantes.....	14
Tabela 2. Fosfato de cálcio em sistemas biológicos.....	17
Tabela 3. Comparação do módulo de elasticidade e resistência à tração dos metais cerâmicas e polímeros com os tecidos rígidos.....	19
Tabela 4. Características do PEUAPM utilizado neste trabalho.....	37
Tabela 5. Ângulos e condições de molhamento.....	43
Tabela 6. Tensão superficial do PEUAPM estudado.....	44

SÍMBOLOS E ABREVIações

ASTM	American Society for Testing and Materials	PU	Poliuretano
dl/g	Decilitro por Grama	SR	Borracha de estireno
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico	T _g	Temperatura de transição vítrea
g/mol	Gramas por mol	T _m	Temperatura de fusão
Gpa	GigaPascal	µm	Micrometro
HCl	Ácido Clorídrico	%	Porcentagem
J/m	Joules por Metro	°C	Graus Celsius
Kg	Quilograma		
Kgf/cm ²	Quilograma-força por centímetro quadrado		
KJ/m ²	Quilo-Joule por Metro Quadrado		
mg	Miligrama		
mm	Milímetro		
M	Concentração Molar		
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura		
MPa	Megapascal		
PEAD	Poliétileno de Alta Densidade		
PA	Poliacetato		
PET	Politereftalato de Etila		
PEUAPM	Poliétilino de Ultra Alto Peso Molecular		
PEEK	Polieteretercetona		
PMMA	Polimetil Metacrilato		

1. INTRODUÇÃO

A longevidade ou a busca por um padrão superior de vida tem acompanhado o imaginário humano desde longínquos tempos.

O aumento da expectativa de vida do homem, como consequência dos avanços da medicina, da maior preocupação com a alimentação e do conforto gerado pela assim denominada "vida moderna", tem resultado no aumento da população de idosos e, conseqüentemente, das doenças relacionadas à velhice. Dentre os diversos males que afetam a estrutura óssea, a osteoporose (perda de massa óssea) tem sido intensamente estudada devido a seus efeitos devastadores na qualidade de vida das pessoas. Além disso, os problemas de estrutura óssea não são apenas "doença de velhos", eles também atingem indivíduos jovens em sua fase mais produtiva, em decorrência de acidentes, notadamente os automobilísticos e os de trabalho (Ratner et al., 1996).

Decorrentes destes fatos, a demanda de biomateriais cresce de 5 a 15% a cada ano. O uso de pinos, placas e parafusos de fixação de fraturas chega a 1,5 milhões de procedimentos anuais só nos Estados Unidos, onde se estima que sejam realizadas mais de quinhentas mil cirurgias anuais de substituição das articulações de quadril e de joelho (Oréfice et al., 2006).

O desenvolvimento e o crescente emprego de novos materiais no corpo humano tornaram necessária a definição do conceito de uma nova classe de materiais, os Biomateriais. No I Simpósio Internacional de Biomateriais, realizado na Universidade de Clemson, Carolina do Norte, 1967, surgiu o primeiro conceito: materiais sintéticos utilizados no corpo. O termo biomaterial foi definido também na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (Helmus & Tweden, 1995).

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. Há de considerar que, 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 (desnaturação de proteínas), propriedade esta denominada de biofuncionalidade (Ducheyne, 1988; Nicholson, 2002; Williams, 2008).

O grande avanço no conhecimento científico dos biomateriais, segue a passos largos, cadenciado no ritmo frenético da tecnologia que na sinérgica relação com outras áreas do saber vem harmonizando o fluxo das descobertas junto às necessidades cada vez mais complexas de nosso tempo, tentando preencher lacunas para as aspirações de longevidade e qualidade de vida, assim como, a superação de limitações funcionais decorrentes de acidentes e patologias limitantes.

Ultimamente, o desenvolvimento de materiais considerados bioativos e biodegradáveis vem sendo enfatizado já que, além de substituir tecidos traumatizados, estes materiais também podem propiciar a recuperação do tecido danificado através da atuação em metabolismos intra e extracelulares responsáveis pela reprodução celular e propagação dos tecidos em crescimento. Surgindo com isso o termo engenharia de tecido (Rockwood et al., 1993).

Os problemas antes mencionados aumentam a necessidade do desenvolvimento de sistemas diferentes para a regeneração e o reparo de defeitos ósseos. Do ponto de vista de dispositivos para fixação óssea, o uso de placas metálicas tem sido a alternativa de escolha para o tratamento, devido fundamentalmente às superiores propriedades mecânicas que oferecem um menor risco de falha. Entretanto, há outros fatores relacionados ao uso de materiais metálicos que são reconhecidos e desfavoráveis. Dentre eles, destacam-se a diferença de módulo de elasticidade, a tenacidade e o coeficiente de fricção com relação às propriedades do osso. Estes fatores ocasionam, ainda, situações fisiopatológicas variadas nas áreas limítrofes osso/placa. Estas diferenças de propriedades mecânicas nas regiões limítrofes quando no movimento evidenciam-se

e surgem as concentrações de tensão, provocando falha/fratura, sendo motivo de reparação, através de intervenções cirúrgicas (Park, 1984; Lakes, 1992; Park, 1992; Park, 2007).

Potencializando este fato, Oréfice et al. (2006), chamam atenção do efeito danoso que o meio fisiológico circundante oferece e que é altamente agressivo em termos de corrosão neste tipo de implante metálico. No caso de implantes articulados os problemas de desgaste e corrosão desempenham um papel bastante prejudicial no processo de degradação do mesmo. Relatos indicam que os detritos originados nesses processos são nocivos aos tecidos circunvizinhos e também reduzem significativamente o desempenho do implante, pois há perda da resistência e também da forma. Esses detritos são de tamanho bastante reduzido e, por isso, podem ser carregados pela corrente sanguínea, instalando-se em órgãos e prejudicando suas funções.

Outro fator preocupante é que, a aplicação de fixação interna rígida, com placas metálicas, para facilitar a consolidação primária tem uma conseqüência. As placas grandes, que eliminam a micromovimentação no local da fratura também “protegem de esforço” a fratura – isto é, elas desviam esforços que normalmente seriam suportados pelo osso. Se o osso não for adequadamente sujeito ao esforço, ele atrofia, e quando a placa fica *in situ* por algum tempo o osso afina e é vulnerável à fratura após a remoção do metal (Moyen et al., 1978; Moyen et al., 1980).

2. JUSTIFICATIVA

Mencionadas estas desvantagens em relação às implantações das placas metálicas, propomos neste trabalho, a substituição destes materiais usados atualmente, por outros que venha contemplar favoravelmente a relação implante-hospedeiro, desde as suas propriedades mecânicas até as físicas, químicas e biológicas.

Sendo assim, o material escolhido foi o PEUAPM, que se mostra mais favorável à aplicação como implantes de fixação óssea, devido principalmente as suas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência à tração e a compressão), uma vez que os resultados das forças destas propriedades se aproximam mais aos do osso, comparadas as dos metais, e isso reduziria consideravelmente o risco de falha/fratura nos pontos de concentração de tensão.

Assim como as placas metálicas, o PEUAPM também é bioinerte, por isso, será modificada a superfície desse polímero com a deposição de uma camada de apatita, material bioativo, que entrará em contato com o osso e desse modo, será obtido um biomaterial PEUAPM/apatita através do qual se busca aperfeiçoar a interação do implante com o osso. O uso deste biomaterial eliminará os problemas relacionados à corrosão que acontece com as placas metálicas, bem como, a necessidade da sua retirada, de modo a evitar a exposição do paciente ao risco cirúrgico de uma nova intervenção. Ademais, este osso continuará mineralizado por realizar esforços mecânicos, evitando assim o surgimento da osteoporose do seguimento imobilizados e conseqüentes falhas e fraturas.

A Figura 1 ilustra o tipo de implante que é utilizado atualmente. Na situação (a), a placa metálica, de cor rosa assim representada, mostra o aumento de rigidez do segmento do osso reforçado pela mesma no caso de uma falha/fratura óssea, em relação a um material biológico de propriedades mecânicas diferentes, levando a um concentrador de estresse nas suas extremidades. A situação proposta (b) apresenta uma placa de PEUAPM com modificação de superfície com apatita que está em contato com o osso, aqui representada na cor cinza, mostrando a distribuição de estresse que atua neste segmento ósseo, minimizando as concentrações das extremidades.

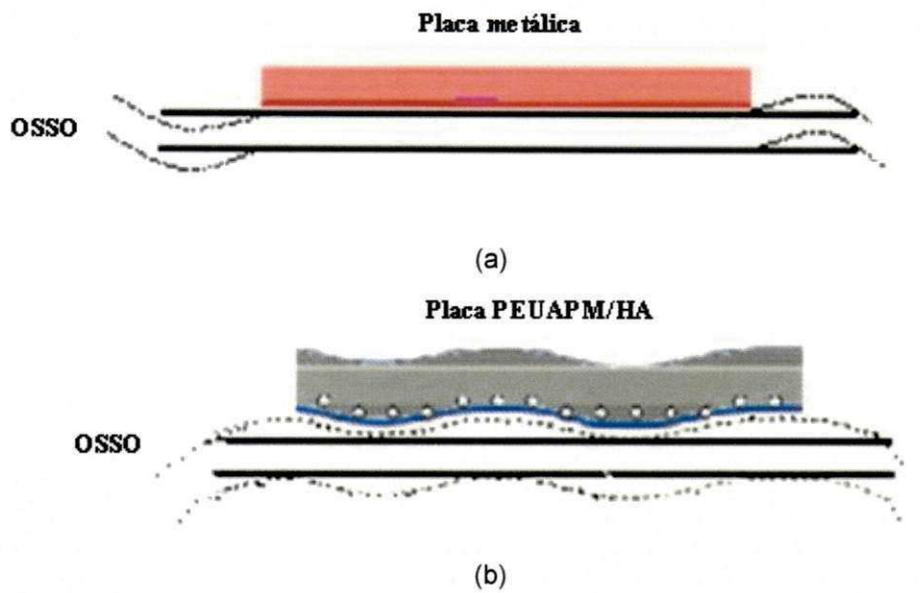


Figura 1. Tipo de implante utilizado atualmente.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a interação do material PEUAPM/apatita através da caracterização desta interface, após o polímero ter sido submetido a diferentes condições de tratamento para deposição de apatita e colocada em contato com osso bovino em temperatura (37°C), simulando as condições fisiológicas.

3.2. Objetivos específicos

- Modificar a superfície do PEUAPM em diferentes condições de lixamento e ataque químico com solução de peróxido de hidrogênio, para melhorar a sua interação com uma camada de apatita;
- Testar diferentes condições de modificação de superfície do PEAUPM para deposição de apatita, denominadas:
 - PEUAPM lixado (lixa 1200) / não atacado / sem apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 1200) / não atacado / com apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 1200) / atacado / sem apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 1200) / atacado / com apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 320) / não atacado / sem apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 320) / não atacado, com apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 320) / atacado / sem apatita;
 - PEUAPM lixado (lixa 320) / atacado / com apatita.
- Caracterizar a morfologia, a composição química e a molhabilidade da superfície do PEAUPM modificado sem e com a deposição de apatita, para as amostras com diferentes condições de tratamento, quando em contato com osso bovino por 168 horas na temperatura de 37°C;
- Avaliar os resultados da análise elementar por EDX, na superfície do PEUAPM não atacado e atacado, sem e com apatita, após o contato com o osso bovino e submetido à temperatura de 37°C, por um período de 168 dias.
- Avaliar e sugerir condições de utilização de placas de PEUAPM, a partir das condições pesquisadas, para fixação óssea.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Biomateriais

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam. Para dispositivos de aplicações em tecidos moles, os materiais se propõem a aumentar ou redefinir o tecido, por exemplo: implantes de seios e implantes faciais. Em aplicações ortopédicas e odontológicas, os materiais são componentes de implantes estruturais (próteses de juntas e implantes de raiz de dentes) ou são usados para reparar defeitos ósseos (parafusos, placas e pinos inseridos em osso) (Park, 1984; Lakes, 1992; Park, 2007).

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sangüíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. As complicações oriundas dos dispositivos implantados irão variar de acordo com a sua aplicação. Por exemplo, infecções e biodegradação irão afetar dispositivos que têm aplicações de longa duração como próteses permanentes e válvulas cardíacas. A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. Segundo Silva (2008), as principais propriedades que devem ser levadas em conta são:

- Resistência: aplicações que requerem alta resistência incluem enxertos de artéria aorta, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Alguns desses dispositivos requerem propriedades bastante específicas;
- Módulo (elasticidade, torsão ou flexão): o módulo de torsão e de flexão é de interesse para materiais como cateteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro dos vasos. Muitos elastômeros devem ter capacidade de se alongar com baixa carga, logo, devem ter baixo módulo de torsão, flexão ou elasticidade;
- Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são em sua maioria feitos de poliuretano, poliésteres e

metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares;

- Rugosidade: em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes de endoprótese, é desejada uma alta rugosidade;
- Taxa de permeação: dispositivos como lentes de contato requerem uma alta taxa de permeação de gases. Geralmente a permeação decresce com a cristalinidade do material. Os hidrogéis são permeáveis à água e são muito utilizados como liberadores de drogas;
- Absorção de água: alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência à tração, à fadiga, à fluência, em seu módulo de elasticidade, torsão ou flexão quando ligeiramente umedecidos. A degradação também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter primeiramente suas superfícies degradadas;
- Bioestabilidade: dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter sua degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis;
- Bioatividade: a bioatividade se refere à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sangüíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies negativamente carregadas iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais para tratamentos como diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes de endopróteses. Essa camada constitui uma superfície bioativa para o ancoramento de osso neoformado;
- Esterilização: o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas quando esterilizados por irradiação com raios gama.

Entre estas várias propriedades, destaca-se uma outra que atualmente vem sendo incorporada no mundo desta grande classe de biomateriais, que são as propriedades tribológicas. A tribologia é definida como a ciência e a tecnologia de superfícies que interagem em movimentos relativos. As propriedades tribológicas de um material correspondem à caracterização de quatro aspectos: mecânica de contato, lubrificação, atrito e desgaste.

O atrito e o desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas sim características da interação desses materiais com variáveis operacionais do processo a que estão submetidos, sendo estes responsáveis, respectivamente, por dissipações de energia e matéria. O atrito é a resistência ao deslocamento e é gerado a partir da interação de sólidos em determinadas áreas de contato; já o desgaste é a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido, decorrente do contato e do movimento relativo deste com outro corpo sólido, líquido ou gasoso. Em muitos setores das atividades humanas o desgaste é um fator indesejável, pois causa perda da vida útil de algum componente (Figura 2). O desgaste por abrasão se caracteriza por movimento relativo entre um corpo duro e uma superfície mais "mole". Neste processo, tanto o corpo duro pode ser fraturado como a superfície mais mole pode ser trincada e/ou deformada, sendo posteriormente removidos da superfície, resultando em mensurável perda de volume (Zum Gahr, 1987).

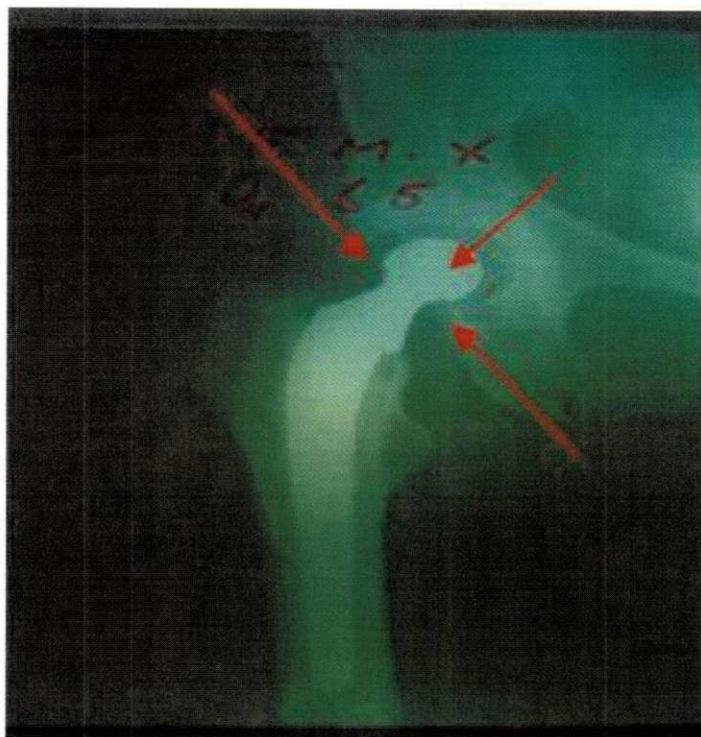


Figura 2. Atrito e desgaste do polímero e liga metálica.

4.1.1. Biomateriais metálicos

Entre os materiais usados na confecção de implantes destacam-se os materiais metálicos, principalmente, devido a sua boa resistência mecânica e elevada tenacidade. A maioria dos elementos metálicos como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, utilizados na confecção de implantes pode ser tolerada pelo corpo em quantidades limitadas, sendo alguns até essenciais para funções celulares ou metabólicas. Entretanto, elementos metálicos não são bem aceitos pelo corpo em quantidades elevadas, o que torna a corrosão metálica passível de ocorrer no ambiente fisiológico que pode ser considerado como altamente agressivo para este tipo de material, sendo este um dos tópicos essenciais no estudo de biomateriais metálicos. O potencial de corrosão e os produtos de corrosão são, portanto, os principais fatores que limitam o tipo de metal que poderá ser empregado como biomaterial. A corrosão pode ainda levar à deterioração das propriedades mecânicas do material, comprometendo o desempenho da função (Oréfice et al., 2006).

Os produtos comercializados para aplicação médica devem ser rigorosamente testados quanto à composição química e características estruturais e mecânicas, para garantir que estão de acordo com os padrões estabelecidos por

normas específicas para implantes metálicos. Dentre os biomateriais metálicos, os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos do tipo 316L (ASTM F138), ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75, F799), Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562), titânio puro, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb (ASTM F67, F136 e F1295), são os mais usados. Eles possuem uma ampla aplicação em ortopedia, principalmente na confecção de próteses articuladas e ainda como elementos estruturais na fixação de fraturas, nas osteosínteses (Oréfice et al., 2006).

A osteosíntese é um procedimento entendido no conceito médico, como: intervenção cirúrgica da fratura óssea com colocação de placas, parafusos e fio de cerclagem, possibilitando a estabilização duradoura destes fragmentos, durante um período de tempo necessário para a consolidação óssea desta fratura (Muller et al., 1980).

Para o idealizador da técnica cirúrgica e design das placas metálicas difundidas hoje no mundo inteiro, Prof. Dr. Maurice E. Muller, "uma osteosíntese completa sua missão, somente, quando se precede de uma fixação aberta e quando possibilita os movimentos ativos e indolores de músculos e articulações" (Muller, 1969).

Finalmente, o implante fabricado pode ser submetido a métodos de modificação superficial e de acabamento, que dependem do metal, da aplicação e do fabricante. Alguns procedimentos que podem ser usados incluem: aplicação de uma camada de revestimento poroso ou microporoso, implantação iônica, nitretação, polimento, limpeza química e passivação. As características superficiais finais do implante serão muito importantes no desempenho biológico do mesmo (Oréfice et al., 2006).

Para uma confirmação de fato, a Figura 3 mostra uma falha/fratura que ocorreu em uma osteosíntese de fêmur, após ter colocado uma placa metálica. Mesmo sabendo da grande resistência mecânica e elevada tenacidade que é apontada como uma importante vantagem para os que defendem as placas metálicas pode-se perceber que os pesquisadores de biomateriais têm muito que estudar e aprimorar nesta substituição da função do corpo humano.



Figura 3. Fratura de placa metálica do fêmur.

4.1.2. Biomateriais cerâmicos

Materiais cerâmicos são compostos inorgânicos, não metálicos, tipicamente duros, frágeis, com altas temperaturas de fusão, baixa condutibilidade elétrica e térmica, e boa estabilidade química. Estes materiais têm uma ampla faixa de aplicações. Na área médica e odontológica tem se intensificado o uso deste material (Oréfice et al., 2006).

Biocerâmicas satisfazem necessidades tão diversas quanto: baixos coeficientes de atrito para a lubrificação de próteses de juntas, superfícies de válvulas de coração que evitam coagulação do sangue, materiais que estimulem o crescimento ósseo e aqueles que podem prender espécies radioativas para tratamentos terapêuticos. Estes materiais podem ser encontrados na forma de microesferas, camadas ou coberturas finas em implantes metálicos, redes porosas, compostos com componentes polímeros (compósitos). Materiais que podem ser classificados como biocerâmicas incluem alumina, zircônia, fosfatos de cálcio, vidros ou vidros cerâmicos a base de sílica e carbonos pirolíticos (Azevedo, et al. 2007).

Existe uma série de cerâmicas de fosfato de cálcio consideradas biocompatíveis. Destas, a maioria é reabsorvível e dissolverá quando expostas aos

ambientes fisiológicos. Em ordem crescente de solubilidade estes materiais incluem: Tetrafosfato de cálcio ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), Fosfato de cálcio amorfo, α -trifosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), β - trifosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Fook., 2007).

Ao contrário dos outros fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita não quebra sob condições fisiológicas. De fato, é termodinamicamente estável em pH fisiológico e participa ativamente na ligação óssea, formando ligações químicas fortes com os ossos em volta. Esta propriedade tem sido explorada para recuperação óssea rápida após traumas mais complexos ou cirurgia. As propriedades mecânicas da hidroxiapatita não a torna apropriada para aplicações de resistência à carga, como em ortopedia. Porém, é utilizada como cobertura em materiais como titânio e ligas de titânio, onde suas propriedades bioativas contribuem efetivamente para que haja uma maior osteointegração entre o metal e osso. Neste caso, o componente metálico contribui com a resistência mecânica suportando o peso. Estas coberturas usando hidroxiapatita são aplicadas por pulverização a plasma. No entanto, é preciso um grande controle dos parâmetros de processamento para evitar decomposição térmica da hidroxiapatita em seus fosfatos de cálcio solúveis, devido às altas temperaturas de processamento utilizadas (Azevedo et al., 2007).

A Figura 4 ilustra o crescimento de uma célula humana ao longo de uma superfície de hidroxiapatita.

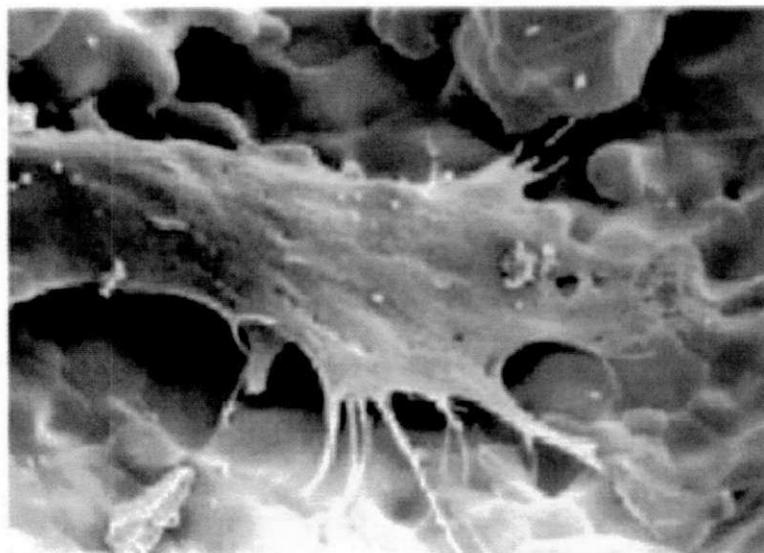


Figura 4. Célula de osso longo humana crescendo sobre a superfície de espuma cerâmica de hidroxiapatita (Fonte: Azevedo et al., 2007).

4.1.2.1. Apatitas

Existe uma grande quantidade de fosfatos de cálcio na natureza e vários desses sais são vistos em calcificações normais e patológicas no corpo humano. Além da solubilidade, a razão Ca/P, cristalinidade, sinterização e presença de poros são parâmetros que diferenciam a maior parte desses fosfatos. Para compostos quimicamente puros, a razão Ca/P varia entre 0,5 e 2,0 sendo que quanto menor é a razão, maior a sua acidez e a sua solubilidade em água, como mostrado na Tabela 1 (Dorozhkin & Epple, 2002).

Tabela 1. Propriedades de fosfatos de cálcio biologicamente importantes.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: Fernandez, et al, 1999a e 1999b.

Apatita é o nome de uma vasta série de minerais isomorfos. O nome "apatites", do grego, enganadora, justifica as dificuldades envolvidas na sua identificação devido à sua falta de estequiometria. As apatitas são formadas sob condições variadas, mas comumente ocorrem como minerais agregados às rochas

ígneas. Elas também ocorrem em rochas sedimentares marinhas formadas por deposição química, em fósseis e em rochas metamórficas. Variam amplamente em tonalidade, desde o transparente, passando pelo amarelo, verde, marrom, vermelho e azul. Algumas apatitas exibem uma fluorescência amarela sob luz ultravioleta. Os cristais são hexagonais, prismáticos e podem se tornar alongados sempre terminando em faces bipiramidais (Silva, 2008).

As apatitas são definidas pela fórmula química $M_{10}(Y)_6Z_2$ e formam uma gama variada de soluções sólidas como resultado da substituição de sítios M^{2+} , XO_4^{3-} ou Z^- . As espécies M^{2+} são tipicamente cátions metálicos divalentes como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ou Cd^{2+} . As espécies Y_3 são tipicamente um dos seguintes ânions trivalentes: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} ou MnO_4^{3-} . Os ânions monovalentes Z são geralmente F^- , OH^- , Br^- ou Cl^- . O ânion divalente CO_3^{2-} no lugar de Z_2 dá origem às carbonatoapatitas (Silva, 2008).

Os fosfatos de cálcio de relevância biológica são: fosfato de cálcio amorfo, brushita, monetita, fosfato de cálcio octacálcio, fosfato de cálcio tricálcio, pirofosfato de cálcio e apatita. Dentre as fases minerais presentes em calcificações normais, ou seja, não patológicas, as apatitas são as mais comumente encontradas. Os membros do grupo das apatitas são diferenciados com base nos seus ânions predominantes, isto é: fluorapatita (F), hidroxiapatita (OH) ou cloroapatita (Cl), dentre outros. A hidroxiapatita pura é um sal duplo de fosfato tricálcio e hidróxido de cálcio e tem estequiometria $Ca_2Ca_3(PO_4)_3OH$ ou $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Cada membro pode fazer uma série de substituições isomórficas catiônicas ou aniônicas, levando à formação dos correspondentes isomorfos ou soluções sólidas. Estas substituições podem ser isoiônicas ou heteroiônicas (Silva, 2008).

A hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ possui razão Ca/P de 1,67 e é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos. A HA pura cristaliza-se sob a forma monoclinica com espaçamento de grupo P21/b; no entanto, a temperaturas acima de 250°C, existe a transição da forma monoclinica para hexagonal (Aoki, 1994). Algumas impurezas, ou substituições parciais da hidroxila por íons cloreto ou fluoreto, estabilizam a forma hexagonal a temperatura ambiente. Por esse motivo, monocristais naturais de HA geralmente exibem uma conformação hexagonal. Sua densidade é de 3,16 Kg/m³ e os parâmetros de rede são $a=b=0,9423$ nm e $c=0,6875$ nm (Fernandez et al., 1999).

A Figura 4 mostra o arranjo de uma célula unitária da HA.

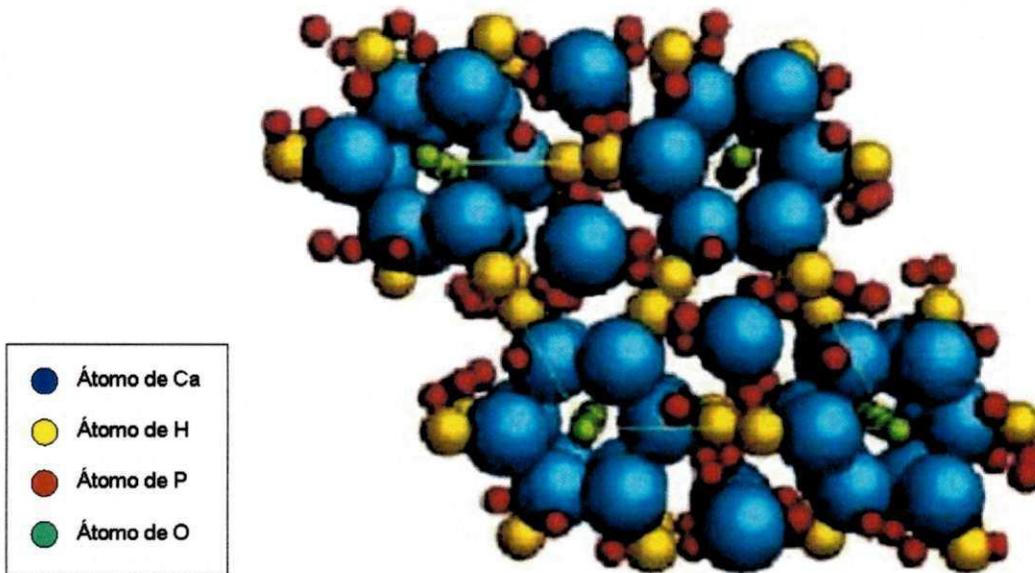


Figura 5. Rede Cristalina da hidroxiapatita (Fonte: Almqvist et. al, 1999).

Os arranjos atômicos da fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ e da cloroapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, onde o fluoreto (F) e o cloreto (Cl), respectivamente, substituem o grupo (OH) na estrutura da apatita são similares. As substituições na estrutura das apatitas nos grupos (Ca), (PO_4) ou (OH) resultam em alterações nos parâmetros de rede e em algumas propriedades como solubilidade e morfologia, sem mudança significativa na simetria hexagonal. A maior estabilidade da fluorapatita é relacionada a uma dificuldade de difusão mássica através do canal formado pelos íons Z^{2+} . Esta estabilidade é refletida na observação da menor solubilidade destas apatitas em relação às apatitas sintéticas sem flúor e também em relação às apatitas biológicas. No caso das cloroapatitas, ocorre perda da simetria hexagonal, exibindo simetria monoclinica (Silva, 2008).

As apatitas biológicas, que compõem as fases minerais dos tecidos calcificados (esmalte, dentina e ossos) e algumas calcificações patológicas (cálculo dentário humano, pedras salivares e urinárias) são geralmente referidas a hidroxiapatitas de cálcio, HA. Porém, diferem da hidroxiapatita pura em estequiometria, composição, cristalinidade e em outras propriedades físicas e mecânicas. As apatitas biológicas são deficientes em cálcio e apresentam

substituição pelo carbonato. Estas apatitas apresentam substituições do tipo B associadas a substituições do Ca^{2+} por Na^+ . Esta dupla substituição é necessária para que haja um balanço de cargas. Em algumas espécies de peixe e tubarão, as substituições são do tipo B associada a OH^- por F^- (Silva, 2008). A Tabela 2 mostra a ocorrência dos fosfatos de cálcio em sistemas biológicos.

Tabela 2. Fosfatos de cálcio em sistemas biológicos

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Ocorrência
Apatita	$(\text{Ca}, \text{M})_{10}(\text{PO}_4, \text{Y})_6\text{Z}_2$	Esmalte, dentina, osso, cálculo dental, rochas, cálculo urinário, calcificações em tecido mole.
Octacálcio fosfato, OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cálculo dental e urinário
Brushita, fosfato dicálcico di-hidratado, DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cálculo dental, condrocalcinose, crystalluria, ossos decompostos
Whitlockita, fosfato tricálcico, β -TCP	$(\text{Ca}, \text{Mg})_9(\text{PO}_4)_6$	Cálculo dental e urinário, pedras salivarias, cáries em dentina, cartilagem artrítica, calcificações em tecido mole
Pirofosfato de cálcio di-hidratado	$\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pseudo depósito de fluidos sinoviais

Fonte: Silva, 2008.

4.1.3. Materiais poliméricos

Polímeros são macromoléculas formadas pela simples repetição de unidades menores, onde *poli* significa “muito”, e *meros*, significa “parte”. São sintetizados através de simples moléculas chamadas *monômeros* por um processo chamado de polimerização (STEVENS, 1999; WESSEL, 2004). Assim como os metais e cerâmicas, os polímeros seguem os princípios da Ciência dos Materiais, que é a ciência que estuda as relações entre a estrutura e propriedades, assim como a relação entre a estrutura dos materiais e seus processamentos. Os polímeros são materiais que integram uma variedade de dispositivos, sejam eles de uso comum (recipientes, embalagens, etc.) ou aqueles chamados de avançados, como dispositivos eletrônicos, biomateriais, etc. (Oréfice et al., 2006).

4.1.3.1. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular – PEUAPM

O polietileno de ultra-alto peso molecular é definido pela norma internacional ISO 11542 como tendo peso molecular maior que 1×10^6 , enquanto que a norma ASTM D 4020 define como tendo peso molecular superior a $3,1 \times 10^6$. Estabelecidas as 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. Outra propriedade refere-se às propriedades tribológicas do PEUAPM que são superiores aos demais polímeros. A Tabela 3 apresenta a comparação do módulo de elasticidade e da resistência à tração dos tecidos rígidos com as classes de materiais utilizados como biomateriais (Ratner et al., 1996; Nicholson, 2002; Park, 2007).

Tabela 3. 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
Osso Cortical (direção transversa)	12,8	52
Osso Trabecular	0,4	7,4
Esmalte	84,3	10
Dentina	11	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
HÁ	95	50
Polímeros		
PEUAPM	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, 2007

Do ponto de vista da Química, o PEUAPM é classificado como um polietileno por ser composto, quimicamente, por carbonos e hidrogênios. No entanto a

semelhança com os polietilenos comuns amplamente utilizados nas indústrias de bens de consumo e embalagens se dá apenas na composição química. Qualquer mudança na quantidade desses elementos químicos muda radicalmente as propriedades finais desse material, transformando-o em um plástico de engenharia de alto valor e desempenho. No caso dos polietilenos, existem unidades repetitivas, o $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}-$, que são quimicamente ligadas formando uma cadeia molecular ou cadeia polimérica (Solomons, 1994; Viana, 2008).

A Figura 5 traz um desenho esquemático da estrutura molecular do PEUAPM e compara qualitativamente a ordem de grandeza na diferença da cadeia polimérica de um polietileno comum para injeção, sopro e extrusão e o Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular - PEUAPM.

Sendo assim, o peso molecular médio de um PEUAPM pode variar de 3 a 10 milhões de g/mol, dez vezes maior que um polietileno comum que está na faixa de 300.000 a 1 milhão de g/mol. Daí vem seu nome, Polietileno de ULTRA- ALTO peso molecular. O altíssimo peso molecular do PEUAPM confere ao produto excelentes propriedades mecânicas permitindo o uso em aplicações de alta performance (Braskem, 2006).

O PEUAPM é um polímero obtido pelo processo de polimerização que emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD (polietileno de alta densidade) convencional. O processo pode ser em batelada ou contínuo. A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, porém tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. Este polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão. A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada fica entre a pressão atmosférica e 30 kgf/cm^2 e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200°C . O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um trialkilalumínio (Coutinho et al., 2003).

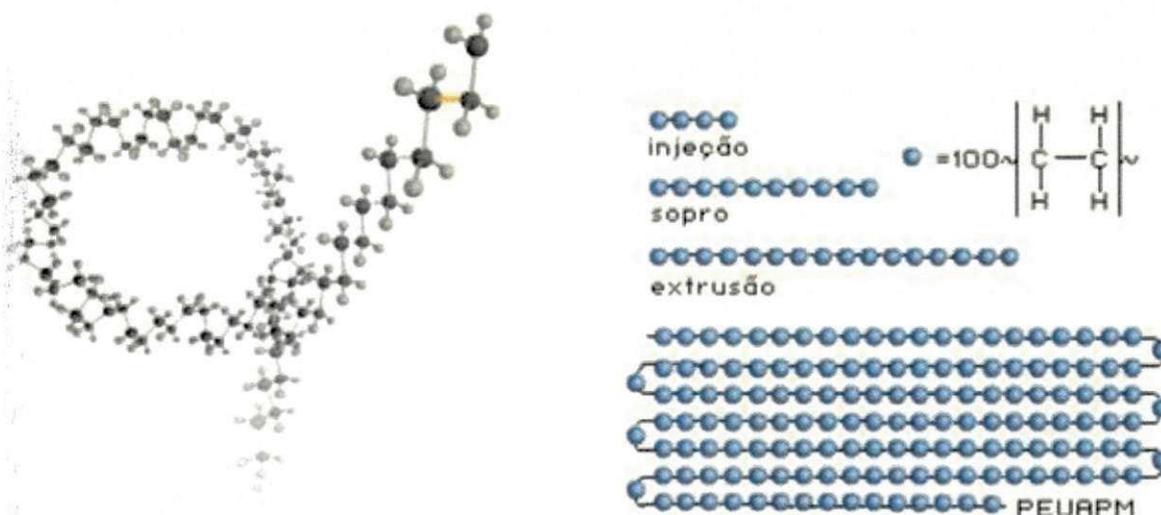


Figura 6. Esquema ilustrativo da estrutura molecular do PEUAPM (Fonte: Viana, 2008).

Em relação à estrutura química, o PEUAPM é um polímero de cadeia essencialmente linear. O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão (T_m) de 135°C, com cristalinidade em torno de 45% (Coutinho *et al.*, 2003).

O peso molecular extremamente elevado do PEUAPM proporciona a esse polímero uma viscosidade no estado fundido tão alta que seu índice de fluidez, medido a 190°C com uma carga de 21,6 kg, se aproxima de zero. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. O método empregado é o de moldagem por compressão ou variações dele como prensagem e extrusão por pistão. Nos dois casos são obtidos produtos semi-acabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior por usinagem (Coutinho *et al.*, 2003).

Segundo Viana (2008), as características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, autolubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos e outras já mencionadas, tornam o PEUAPM particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas:

- Mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos;
- Indústria Química: tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto;

- Indústria Alimentícia e Bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte;
- Papel e Celulose: tampas de caixa de sucção, réguas e perfis;
- Indústria Têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído;
- Outras aplicações: galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos.

O PEUAPM é considerado um material inovador e além de tudo bastante promissor por diversas características. A resistência à abrasão do PEUAPM é maior do que a maioria dos termoplástico e superior aos materiais comumente utilizados na confecção de silos, containeres e equipamentos que sofrem muito desgaste quando estão em operação. O PEUAPM é comparado com polímeros que se destacam por alta resistência ao impacto e é utilizado em aplicações em que essa propriedade é requerida, mesmo em baixas temperaturas. Tal característica faz com que esse material seja utilizado na confecção de equipamentos de esportes de inverno (como esquis e snowboards), além de usos em câmaras frigoríficas e defensas marítimas. No caso dos PEUAPMs, à medida que se aumenta o peso molecular, melhora-se a resistência ao desgaste por abrasão, ao passo que a resistência ao impacto é diminuída. O PEUAPM possui ainda baixo coeficiente de atrito estático e dinâmico. Aplicações industriais diversas (como acoplamentos, trilhos de máquinas, guia para correntes, isoladores de ruído, mancais, pistões, polias, rolamentos, roscas sem fim, silenciadores, apoios, batentes e válvulas) podem ser desenvolvidas com esse material (Viana, 2008).

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UTE[®]) é produzido no Brasil exclusivamente pela Braskem na sua planta Industrial em Camaçari - Bahia. O PEUAPM tem um peso molecular cerca de 10 vezes maior que as resinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Este peso molecular extremamente alto confere ao PEUAPM diversas propriedades de destaque como: alta resistência ao desgaste por abrasão, alta resistência ao impacto, além de baixíssimo coeficiente de atrito que torna o material auto-lubrificante (Viana, 2008).

4.1.4. Interfaces de biomateriais

Por causa dos problemas de interface associados aos biomateriais quase inertes, muitas pesquisas foram dirigidas para estabilizar a interface tecido-biomaterial, controlando as reações químicas ou a microestrutura de biomateriais. O controle das microestruturas está baseado na hipótese de que o tecido pode se desenvolver em poros ou depressões de superfície, se os poros são grandes o bastante para se manter uma provisão vascular e a vitalidade de um tecido. Tamanho médio dos poros pode estar na faixa de 100 – 150 μm (Jones, 2006). Uma membrana fibrosa ainda se interporá entre a superfície, os poros e o tecido infiltrado. Porém, o acoplamento mecânico causado pela interdigitação do tecido vivo e do material inanimado serve para inibir o crescimento de uma cápsula fibrosa, retardando o movimento e provocando a distribuição de tensão em cima de uma grande área de interface. Por causa da área interfacial grande exposta a tecidos e fluidos, é importante que biomateriais porosos sejam especialmente resistentes à corrosão e deterioração no corpo. Biocerâmicas, especialmente óxido de alumínio, têm potencial para controle microestrutural da interface sem formação de produtos de corrosão potencialmente tóxicos. Só alguns metais, por exemplo, titânio e liga cobalto-cromo, exibem resistência de corrosão suficiente para serem considerados para o uso em implantes porosos. Recobrimentos de hidroxiapatita (HA) em metais porosos aumentam o crescimento de osso nos poros (Oréfice et al., 2006).

4.2. Tecido ósseo

O tecido ósseo é o constituinte principal do esqueleto, serve de suporte para as partes moles e protege órgãos vitais, como os contidos nas caixas craniana e torácica e no canal raquidiano. Aloja e protege a medula óssea, formadora das células do sangue. Proporciona apoio aos músculos esqueléticos, transformando suas contrações em movimentos úteis e constitui um sistema de alavancas que amplia as forças geradas na contração muscular. Além dessas funções, os ossos funcionam como depósito de cálcio, fosfato e outros íons, armazenando-os ou liberando-os de maneira controlada, para manter constante a concentração desses importantes íons nos líquidos corporais (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.1. Estrutura óssea

O tecido ósseo (Figura 7) é um tipo especializado de tecido conjuntivo formado por células e material extracelular calcificado, a matriz óssea. As células são: os osteócitos, que se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz; os osteoblastos, produtores da parte orgânica da matriz e os osteoclastos, células gigantes, móveis e multi-nucleadas que reabsorvem o tecido ósseo, participando dos processos de remodelação dos ossos (Junqueira & Carneiro, 2004).

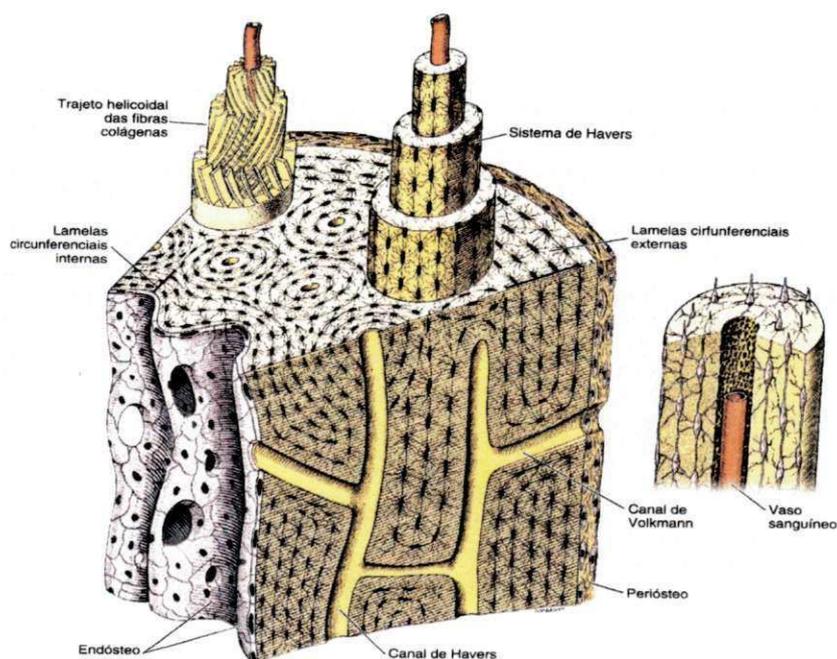


Figura 7: Esquema ilustrativo da estrutura óssea (Junqueira & Carneiro, 2004)

A parte orgânica representa cerca de 50% do peso da matriz óssea. Ela é formada por fibras colágenas (95%) constituídas de colágeno do tipo I e por pequena quantidade de proteoglicanas e glicoproteínas. As glicoproteínas do osso podem ter alguma participação na mineralização da matriz. A parte inorgânica é constituída por vários íons, sendo o fosfato e o cálcio os mais encontrados. Há também bicarbonato, magnésio, potássio, sódio e citrato em pequenas quantidades. O cálcio e o fósforo formam cristais que por análise de difração de raios X mostraram ter a estrutura próxima da hidroxiapatita, com a seguinte composição: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Os íons da superfície do cristal de hidroxiapatita são hidratados, existindo, portanto, uma camada de água e íons em volta do cristal. Essa camada é denominada capa de hidratação. A capa de hidratação facilita a troca de íons entre o cristal e o líquido intersticial. Os cristais da matriz óssea mostram imperfeições e não

são exatamente iguais à hidroxiapatita que se encontra nos minerais das rochas. A associação de hidroxiapatita com fibras colágenas é responsável pela dureza e resistência do tecido ósseo. Após a remoção do cálcio, os ossos mantêm sua forma intacta, porém tornam-se tão flexíveis quanto os tendões. A destruição da parte orgânica, que é principalmente colágeno, pode ser realizada por incineração e também deixa o osso com sua forma intacta, porém tão quebradiço que dificilmente pode ser manipulado sem se partir (Turek, 1991; Rockwood et al., 1993; Junqueira & Carneiro, 2004).

As superfícies internas e externas dos ossos são recobertas por células osteogônicas do tecido conjuntivo, que constituem o endóstio e o perióstio, respectivamente. A camada mais superficial do perióstio contém principalmente fibras colágenas e fibroblastos. Na sua porção profunda, o perióstio é mais celular e apresenta células osteoprogenitoras, morfologicamente parecidas com os fibroblastos. As células osteoprogenitoras se multiplicam por mitose e se diferenciam em osteoblastos, desempenhando papel importante no crescimento dos ossos e na reparação das fraturas. O endóstio é geralmente constituído por uma camada de células osteogônicas achatadas revestindo as cavidades do osso esponjoso, o canal medular, os canais de Havers e os de Volkmann (Figura 8). As principais funções do endóstio e do perióstio são a nutrição do tecido ósseo e o fornecimento de novos osteoblastos, para o crescimento e recuperação do osso (Turek, 1991; Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.2. Células do tecido ósseo

4.2.2.1. Osteócitos

Os osteócitos são as células encontradas no interior da matriz óssea, ocupando as Lacunas das quais partem canalículos. Cada lacuna contém apenas um osteócito. Dentro dos canalículos os prolongamentos dos osteócitos estabelecem contactos através de junções comunicantes, por onde podem passar pequenas moléculas de íons de um osteócito para o outro. A pequena quantidade de material extracelular presente no espaço entre os osteócitos (e seus prolongamentos) e a matriz óssea (colágeno tipo I e fosfato de cálcio) também constitui uma via de transporte de nutrientes e metabólitos entre os vasos

sangüíneos e os osteócitos. Os osteócitos são células achatadas, com forma de amêndoa, que exibem pequena quantidade de retículo endoplasmático rugoso, aparelho de Golgi pequeno e núcleo com cromatina condensada. Embora essas características ultra-estruturais indiquem pequena atividade sintética, os osteócitos são essenciais para a manutenção da matriz óssea. Sua morte é seguida por reabsorção da matriz (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.2.2. Osteoblastos

Os osteoblastos são as células que sintetizam a parte orgânica da matriz óssea. São capazes de concentrar fosfato de cálcio, participando da mineralização da matriz. Dispõem-se sempre nas superfícies ósseas, lado a lado, num arranjo que lembra um epitélio simples. Uma vez aprisionado pela matriz recém-sintetizada, o osteoblasto passa a ser chamado de osteócito. A matriz se deposita ao redor do corpo da célula e de seus prolongamentos, formando assim as lacunas e os canaliculos. Os osteoblastos em fase de síntese mostram as características ultra-estruturais das células produtoras de proteínas. A matriz óssea recém-formada, adjacente aos osteoblastos ativos e que não está ainda calcificada, recebe o nome de osteóide (Turek, 1991; Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.2.3. Osteoclastos

Os osteoclastos são células móveis, gigantes, extensamente ramificadas, com partes dilatadas que contêm de seis a 50 ou mais núcleos. As ramificações são muito irregulares, com forma e espessura variáveis. Como os cortes histológicos revelam apenas pequenas porções dos osteoclastos, a morfologia destas células só recentemente foi esclarecida, através do microscópio eletrônico de varredura. Frequentemente, nas áreas de reabsorção de tecido ósseo encontram-se porções dilatadas dos osteoclastos, colocadas em depressões da matriz escavadas pela atividade dos osteoclastos e conhecidas como lacunas de Howship (Figura 8). A superfície ativa dos osteoclastos, voltada para a matriz óssea, apresenta prolongamentos vilosos irregulares. A maioria desses prolongamentos tem a forma de folhas ou pregas que se subdividem. Circundando essa área com prolongamentos vilosos, existe uma zona citoplasmática, a zona clara, pobre em

organelas porém contendo muitos filamentos de actina. A zona clara é um local de adesão do osteoclasto com a matriz óssea e cria um microambiente fechado, onde tem lugar a reabsorção óssea. Os osteoclastos secretam, para dentro desse microambiente fechado, ácido, colagenase e outras hidrolases que atuam localmente digerindo a matriz orgânica e dissolvendo os cristais de sais de cálcio. A atividade dos osteoclastos é coordenada por citocinas (pequenas proteínas sinalizadoras que atuam localmente) e por hormônios como calcitonina, um hormônio produzido pela glândula tireóide e paratormônio, secretado glândulas paratireóides (Junqueira & Carneiro, 2004; Fook, 2007).

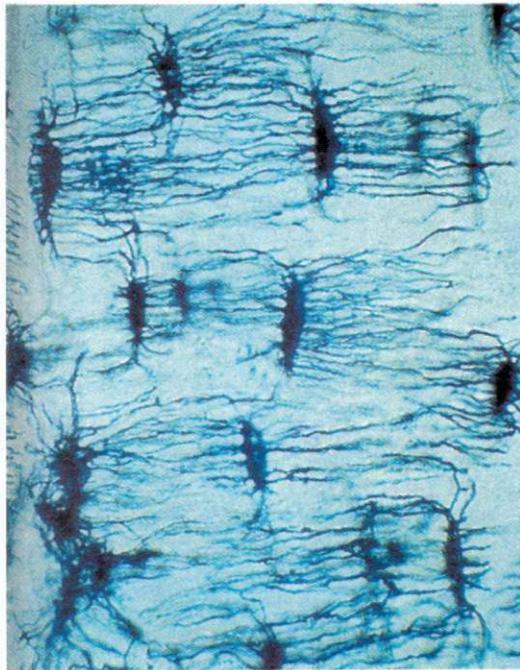


Figura 8: Fotomicrografia de fatia de tecido ósseo seco desgastado (Fonte: Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.3. Tipos de tecido ósseo

Observando-se a olho nu a superfície de um osso serrado, verifica-se que ele é formado por partes sem cavidades visíveis, o osso compacto, e por partes com muitas cavidades intercomunicantes, o osso esponjoso. Essa classificação é macroscópica e não histológica, pois o tecido compacto e os tabiques que separam as cavidades do esponjoso têm a mesma estrutura histológica básica. Nos ossos longos, as extremidades ou epífises são formadas por osso esponjoso com uma

delgada camada superficial compacta. A diáfise (parte cilíndrica) é quase totalmente compacta, com pequena quantidade de osso esponjoso na sua parte profunda, delimitando o canal medular. Principalmente nos ossos longos, o osso compacto é chamado também de osso cortical. Os ossos curtos têm o centro esponjoso, sendo recobertos em toda a sua periferia por uma camada compacta (Junqueira & Carneiro, 2004).

Nos ossos chatos, que constituem a abóbada craniana, existem duas camadas de osso compacto, as tábuas interna e externa, separadas por osso esponjoso que, nesta localização, recebe o nome de diploe. As cavidades do osso esponjoso e o canal medular da diáfise dos ossos longos são ocupados pela medula óssea. No recém-nascido, toda a medula óssea tem cor vermelha, devido ao alto teor de hemácias e é ativa a produção de células do sangue (medula óssea hematogena). Pouco a pouco, com a idade, vai sendo infiltrada por tecido adiposo, com diminuição da atividade hematogena (medula óssea amarela) (Turek, 1991; Junqueira & Carneiro, 2004).

Histologicamente existem dois tipos de tecido ósseo: o imaturo ou primário; e o maduro, secundário ou lamelar. Os dois tipos possuem as mesmas células e os mesmos constituintes da matriz. O tecido primário é o que aparece primeiro, tanto no desenvolvimento embrionário como na reparação das fraturas, sendo temporário e substituído por tecido secundário. No tecido ósseo primário as fibras colágenas se dispõem irregularmente, sem orientação definida, porém no tecido ósseo secundário ou lamelar essas fibras se organizam em lamelas, que adquirem uma disposição muito peculiar. O tecido ósseo secundário é a variedade geralmente encontrada no adulto. Sua principal característica é possuir fibras colágenas organizadas em lamelas de 3 a 7 μm de espessura, que ficam paralelas umas às outras, ou se dispõem em camadas concêntricas em torno de canais com vasos, formando os sistemas de Havers ou ósteons. As lacunas, contendo osteócitos, estão em geral situadas entre as lamelas ósseas, porém algumas vezes estão dentro delas. Em cada lamela, as fibras colágenas são paralelas umas às outras. Separando grupos de lamelas, ocorre frequentemente o acúmulo de uma substância cimentante que consiste em matriz mineralizada porém com muito pouco colágeno (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.4. Histogênese

O tecido ósseo é formado por um processo chamado de ossificação intramembranosa, que ocorre no interior de uma membrana conjuntiva, ou pelo processo de ossificação endocondral. Este último se inicia sobre um molde de cartilagem hialina, que gradualmente é destruído e substituído por tecido ósseo formado a partir de células do tecido conjuntivo adjacente. Tanto na ossificação intramembranosa como na endocondral, o primeiro tecido ósseo formado é do tipo primário. Este é pouco a pouco substituído por tecido secundário ou lamelar. Portanto, durante o crescimento dos ossos podem-se ver, lado a lado, áreas de tecido primário, áreas de reabsorção e áreas de tecido secundário. Uma combinação de formação e remoção de tecido ósseo persiste durante o crescimento do osso. Isto também acontece no adulto, embora em ritmo muito mais lento (Turek, 1991; Junqueira & Carneiro, 2004).

A ossificação endocondral tem início sobre uma peça de cartilagem hialina, de forma parecida a do osso que se vai formar, porém de tamanho menor. Este tipo de ossificação é o principal responsável pela formação dos ossos curtos e longos. A ossificação endocondral consiste essencialmente em dois processos. Primeiro, a cartilagem hialina sofre modificações, havendo hipertrofia dos condró-citos, redução da matriz cartilaginosa a finos tabiques, sua mineralização e a morte dos condró-citos. Segundo, as cavidades previamente ocupadas pelos condró-citos são invadidas por capilares sanguíneos e células osteogênicas vindas do conjuntivo adjacente. Essas células diferenciam-se em osteoblastos, que depositarão matriz óssea sobre os tabiques de cartilagem calcificada. Desse modo, aparece tecido ósseo onde antes havia tecido cartilaginoso sem que ocorra a transformação deste tecido naquele; os tabiques de matriz calcificada da cartilagem servem apenas de ponto de apoio à ossificação (Junqueira & Carneiro, 2004).

Não existe ainda uma hipótese para o mecanismo de calcificação que seja universalmente aceita. Sabe-se que a calcificação começa pela deposição de sais de cálcio sobre as fibrilas colágenas, um processo que parece ser induzido por proteoglicanas e glicoproteínas da matriz. A deposição dos sais de cálcio é também influenciada pela concentração desses minerais em vesículas do citoplasma dos osteoblastos. Essas vesículas são expelidas para a matriz (vesículas da matriz).

Além disso, existe ainda a participação da enzima fosfatase alcalina, sintetizada pelos osteoblastos (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.5. Crescimento e remodelação dos ossos

O crescimento dos ossos consiste na formação de tecido ósseo novo, associada a reabsorção parcial de tecido já formado; deste modo, os ossos conseguem manter sua forma enquanto crescem. Os ossos chatos crescem por formação do tecido ósseo pelo perióstio situado entre as suturas e na face externa do osso, enquanto ocorre reabsorção na face interna. Sendo extremamente plástico, o tecido ósseo responde, por exemplo, ao crescimento do encéfalo, formando uma caixa craniana do tamanho adequado. Havendo deficiência no crescimento do encéfalo, a caixa craniana será pequena. Ao contrário, nas crianças com hidrocefalia, por exemplo, cujo encéfalo é muito volumoso, a caixa craniana é também muito maior do que o normal. Nos adultos também existe remodelação dos ossos, um processo fisiológico que ocorre simultaneamente em diversas partes do esqueleto. Nesse caso a remodelação não está relacionada com o crescimento e é muito mais lenta. Estima-se que a remodelação nas crianças pequenas seja 200 vezes mais rápida do que nos adultos (Rockwood et al., 1993; Junqueira & Carneiro, 2004).

Apesar da sua resistência às pressões e da sua dureza, o tecido ósseo é muito plástico, sendo capaz de remodelar sua estrutura interna em resposta a modificações nas forças a que está submetido (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.6. Reparação das Fraturas

Nos locais de fratura óssea, ocorre hemorragia, pela lesão dos vasos sanguíneos, destruição de matriz e morte, de células ósseas. Para que a reparação se inicie, o coágulo sanguíneo e os restos celulares e da matriz devem ser removidos pelos macrófagos. O perióstio e o endóstio próximos à área fraturada respondem com uma intensa proliferação, formando um tecido muito rico em células osteoprogenitoras que constitui um colar em torno da fratura e penetra entre as extremidades ósseas rompidas, Nesse anel ou colar conjuntivo, bem como no que se localiza entre as extremidades ósseas fraturadas, surge tecido ósseo imaturo,

tanto pela ossificação endocondral de pequenos pedaços de cartilagem que aí se formam, como também por ossificação intramembranosa. Podem, pois, ser encontradas no local de reparação, ao mesmo tempo, áreas de cartilagem, áreas de ossificação intramembranosa e áreas de ossificação endocondral. Esse processo evolui de modo a aparecer, após algum tempo, um calo ósseo que envolve a extremidade dos ossos fraturados. O calo ósseo é constituído por tecido ósseo imaturo que une provisoriamente as extremidades do osso fraturado (Turek, 1991; Rockwood et al., 1993; Junqueira & Carneiro, 2004).

As trações e pressões exercidas sobre o osso durante a reparação da fratura, e após o retorno do paciente a suas atividades normais, causam a remodelação do calo ósseo e sua completa substituição por tecido ósseo lamelar. Se essas trações e pressões forem idênticas às exercidas sobre o osso antes da fratura, a estrutura do osso volta a ser a mesma que existia anteriormente. Ao contrário dos outros tecidos conjuntivos, o tecido ósseo, apesar de ser duro, repara-se sem a formação de cicatriz (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.7. Papel metabólico do tecido ósseo

O esqueleto contém 99% do cálcio no organismo e funciona como uma reserva desse íon, cuja concentração no sangue (calcemia) deve ser mantida constante, para o funcionamento normal do organismo. Há um intercâmbio contínuo entre o cálcio do plasma sanguíneo e o dos ossos. O cálcio absorvido da alimentação e que faria aumentar a concentração sanguínea deste íon é depositado rapidamente no tecido ósseo, e, inversamente, o cálcio dos ossos é mobilizado quando diminui sua concentração no sangue. Existem dois mecanismos de mobilização do cálcio depositado nos ossos. O primeiro é a simples transferência dos íons dos cristais de hidroxiapatita para o líquido intersticial, do qual o cálcio passa para o sangue. Esse mecanismo, puramente físico, é favorecido pela grande superfície dos cristais de hidroxiapatita e tem lugar principalmente no osso esponjoso. As lamelas ósseas mais jovens, pouco calcificadas, que existem mesmo no osso adulto, devido à remodelação contínua, são as que recebem e cedem Ca^{2+} com maior facilidade. Essas lamelas são mais importantes na manutenção da calcemia do que as lamelas antigas, muito calcificadas e cujos papéis principais são de suporte e proteção (Turek, 1991; Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.8. Propriedades mecânicas do osso

Quando comparado ao ferro fundido, o osso é três vezes mais leve e dez vezes mais flexível, porém ambos os materiais possuem aproximadamente a mesma resistência à tração. O osso é um material com duas fases que consistem na matriz, que é principalmente colágeno e no mineral ósseo. O mineral ósseo (hidroxiapatita) é mais rígido que o osso, com um módulo de 114×10^9 newtons/m² em comparação com 18×10^9 newtons/m² do osso (1×10^9 newton = 1 bilhão de newtons), e é mais forte em compressão que em tensão. O colágeno ósseo, por outro lado, não oferece nenhuma resistência à compressão, mas possui uma resistência à tração cinco vezes a do osso. Parece que este composto deve sua resistência à tração ao seu colágeno e sua rigidez e resistência à compressão ao seu conteúdo mineral. O osso possui uma resistência à tração de cerca, de 140 Nm/m^2 e uma resistência à compressão de 200 Nm/m^2 . A disposição dos cristais de apatita estreitamente agregados, porém em unidades individualizadas, pode proteger o osso da propagação de fissura, porque uma fissura atravessando um cristal encontrará uma interface, assim formando uma fissura em forma de T que dissipa energia e impede a fissura de estender-se (mecanismo de Cook-Gordon). Este é o mesmo mecanismo observado quando a propagação de uma rachadura em uma estrutura de madeira é interrompida quando um furo é perfurado na extremidade de avanço da rachadura. Além disso, a rigidez e a resistência estática aumentam com o grau de mineralização do osso, de tal modo que sua resistência final é três vezes maior com mineralização de 70% do que a 60%. Uma curva de esforço-deformação do osso mostra que ele é dúctil; porém, sendo anisotrópico, sua resistência à tração e seu módulo de Young são maiores quando o osso é carregado no seu eixo longitudinal do que em outras direções. O osso pode ser deformado 0,75% antes que ocorra deformidade plástica, e a deformação de ruptura é 2% a 4%. Durante a deformação plástica ele é capaz de absorver seis vezes mais energia antes de fraturar do que durante a fase elástica. Isto é conhecido como o *efeito Poisson*, e a razão de Poisson, alteração de diâmetro em relação a alteração de comprimento $\Delta d/\Delta L$ é descrita como sendo 0,2 a 0,3. Contudo, o osso não é uma substância elástica simples como o aço doce. Se carregarmos uma mola, a deformação será imediata e não importando durante quanto tempo a carga seja aplicada, não haverá nenhuma alteração na deformação a não ser que a carga seja alterada. O osso é um material

viscoelástico e a adição da viscosidade introduz um elemento de dependência da velocidade nos efeitos do carregamento. Sendo o osso um material viscoelástico, a velocidade de aplicação do esforço constitui um fator importante na determinação do grau de lesão do osso e tecidos moles, quando ocorrem fraturas. Quanto mais alta a velocidade de carregamento, maior a capacidade do osso de absorver energia; entretanto, se o carregamento for levado até a falha, a quantidade de energia grandemente aumentada, quando dissipada, descarrega uma devastação no osso. As fraturas de baixa energia são geralmente lineares sem muito desvio, mas com quantidades cada vez maiores de energia a cominuição e o desvio das fraturas aumentarão, bem como a lesão dos componentes de tecidos moles da extremidade (Rockwood et al., 1993; Junqueira & Carneiro, 2004).

O osso, quando testado no laboratório, não possui limite de resistência e afinal falhará quando submetido a ciclos suficientes. Porém o osso *in vivo*, diversamente dos outros materiais, possui a propriedade de auto-reparação, de modo que repouso e proteção de esforço permitirão a essas fraturas que elas consolidem. A resistência do osso é dependente da densidade do osso, do seu conteúdo mineral e da qualidade e quantidade de colágeno. Segue-se que qualquer condição que diminua estes atributos (osteoporose, osteomalacia, escorbuto e assim por diante) aumentará a suscetibilidade à fratura. Um aumento na densidade unicamente, no entanto, não constitui garantia de resistência. A osteopetrose e a doença de Paget estão ambas associadas a um risco aumentado de fratura (Junqueira & Carneiro, 2004).

4.2.9. Classificação das fraturas

As fraturas podem ser classificadas de vários modos: (1) pela localização anatômica (terço proximal, médio ou distal da diáfise; supracondiliana; subtrocanteriana); (2) pela direção da linha de fratura (transversa, oblíqua, espiral); e (3) conforme a fratura seja linear ou cominutiva (isto é, com múltiplas extensões, dando origem a muitos fragmentos pequenos). Fraturas em galho verde, tão comuns em crianças, raramente, se jamais, são encontradas em adultos, mas ocasionalmente pode ser vista uma fratura incompleta. Quando a diáfise de um osso longo foi impulsionada para dentro da sua extremidade esponjosa, diz-se que ela foi "impactada". Isto é comum em fraturas do úmero superior, mas nós acreditamos que

a chamada fratura impactada do colo do fêmur é na realidade uma denominação errada para uma fratura incompleta ou parcial (Rockwood et al., 1993).

As fraturas são ditas “expostas” quando os tecidos moles sobrejacentes foram rompidos, expondo a fratura ao ambiente exterior, ou “fechadas” quando a pele ainda está intacta. Uma fratura patológica é aquela na qual um osso é quebrado através de uma área enfraquecida por doença preexistente, por um grau de esforço que teria deixado intacto um osso normal. Osteoporose de qualquer causa pode ser uma fonte de fratura patológica e constitui um dos fatores importantes implicados na alta incidência de fraturas no idoso. Embora as fraturas através de qualquer tipo de lesão possam aceitavelmente ser chamadas patológicas, algumas vezes o termo é usado em um sentido mais restrito para descrever uma fratura através de uma lesão maligna, tal como uma metástase óssea ou um tumor primário (por exemplo, mieloma). O osso, como outros materiais, reage ao carregamento repetido. Ocasionalmente, ele fatiga e desenvolve uma fenda, que pode levar a uma fratura completa – uma fratura por estresse. Estas fraturas são vistas mais frequentemente em instalações militares onde recrutas são submetidos a treinamento rigoroso. Entretanto, elas às vezes são encontradas em dançarinos de ballet e atletas, e nenhum grupo etário ou ocupacional está imune (Rockwood et al., 1993).

4.2.10. Biomecânica das fraturas

A biomecânica, para muitos profissionais da área de saúde, constitui um assunto inerentemente desinteressante. Porém, para alguns que participam da elaboração de projetos, desde a constituição química e estrutural do material até o design do produto juntamente com uma equipe multidisciplinar de engenheiros, químicos e de designer industrial, este assunto é extremamente vital para a elaboração e fabricação de próteses, placas, hastes, fixadores externos, etc. Todavia, é aconselhável ao cirurgião compreender princípios básicos necessários para tratar fraturas racionalmente. Evans (1961) listou as propriedades do osso que são importantes na determinação da sua suscetibilidade a fratura, que são: a capacidade de absorção de energia, o módulo de elasticidade (módulo de Young), a resistência à fadiga e a densidade.

De acordo com Frankel & Burstein (1970), a energia absorvida para produzir a falha de um colo femoral foi determinada experimentalmente como sendo 60 kg/

cm. Entretanto, nas quedas é produzida energia cinética muitíssimo acima deste nível. Esta energia – se ela puder ser dissipada pela ação muscular, deformação elástica e plástica dos tecidos moles, e outros mecanismos – não produzirão uma fratura. Na idade avançada, estes mecanismos tornam-se progressivamente prejudicados, sendo este um potente fator na produção de fraturas no idoso.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Blocos de PEUAPM (UTE[®]), grade 6540, fornecido pela BRASKEM S/A – Camaçari – BA (Figura 9), cujas características estão apresentadas na Tabela 4;

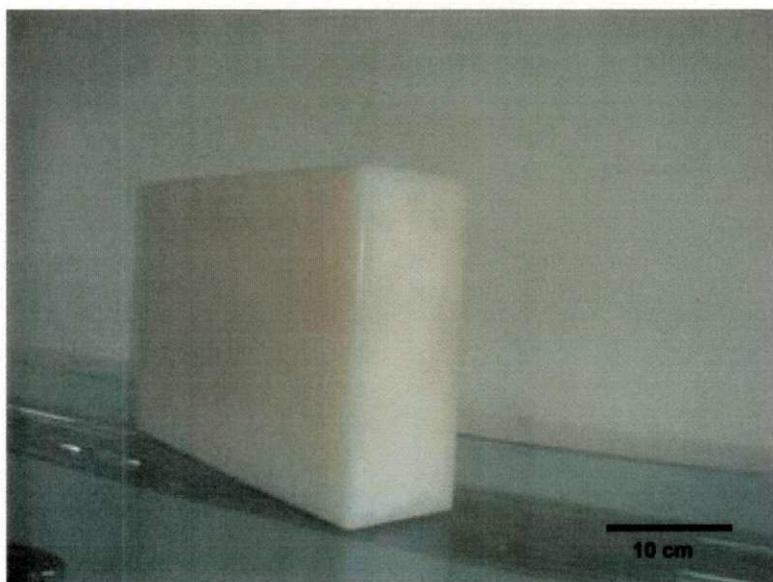


Figura 9. Blocos de PEUAPM como recebido.

Tabela 4. Características do PEUAPM utilizado neste trabalho

Propriedades Físicas			
Descrição	Métodos ASTM	Unidades	Valores típicos
Viscosidade intrínseca média	D-4020-01a	dl/g	> 26
Peso molecular médio	-	g/mol	> 7,0 x 10 ⁵
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, 2008.

- Ossos bovinos (Figura 10) foram adquiridos em uma casa de comércio local, sendo extraído de um fêmur de um animal adulto recém abatido. Operações de corte foram realizadas nesta casa comercial em máquina de serra elétrica.



Figura 10. Ossos bovinos seccionados e tratados.

- Pasta de apatita obtida pelo método de reação direta a partir de soluções diluídas de ácido fosfórico 5 M e hidróxido de cálcio 5 M, preparada por alunos do Grupo de Biomateriais, em dispositivo instalado no laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG (Figura 11).

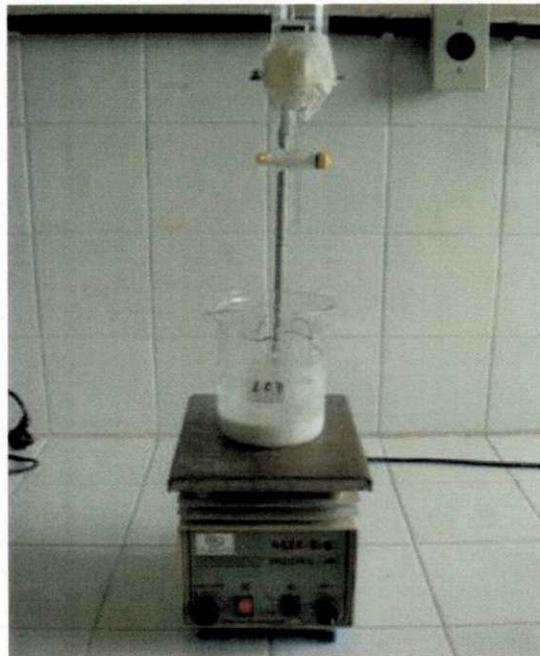


Figura 11. Arranjo experimental de preparação da pasta de apatita.

5.2. Métodos

5.2.1. Modificação da superfície do Polímero

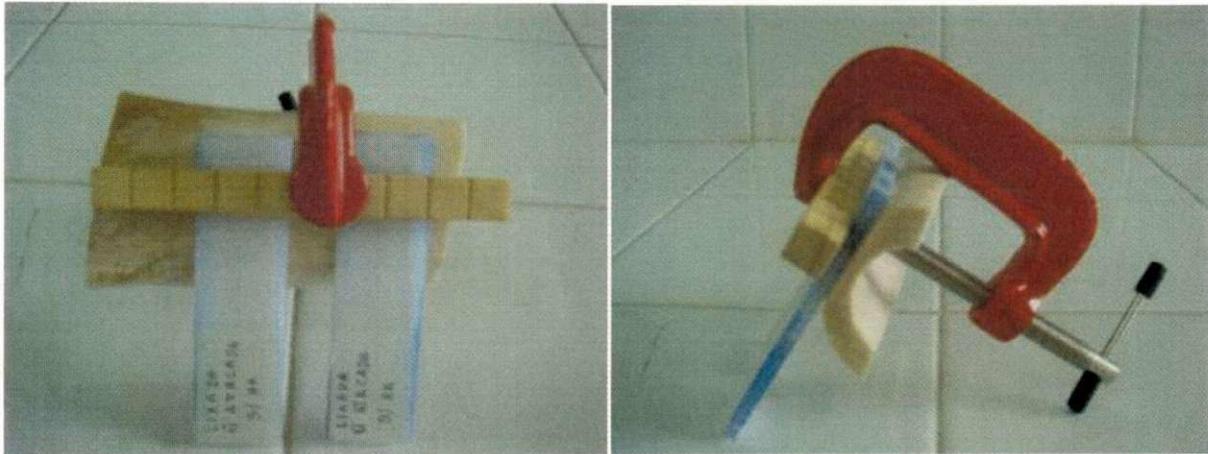
A modificação da superfície do PEUAPM foi realizada mediante a aplicação de um processo por via úmida, após a amostra ser lixada (lixa 320 e 1200). Esse processo consiste na imersão das amostras em solução de peróxido de hidrogênio (50% em massa) por um período de 24h a uma temperatura ambiente, a fim de aumentar a tensão superficial através da oxidação.

5.2.2. Preparação do osso bovino

O osso bovino após ter sido adquirido e cortado, foi realizada a limpeza das peças no laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG com aplicação de solução de HCl de concentração 0,1 M, por um tempo de 24 horas à temperatura ambiente, tendo sido extraída todo o resíduo superficial.

5.2.3. Recobrimento do PEUAPM

O recobrimento com apatita foi realizado após estabelecer as condições de superfície do polímero com o lixamento com lixas 320 e 1200 mesh. As amostras foram colocadas em contato com um osso bovino, conforme ilustra a Figura 12, devidamente limpo e lixado. Posteriormente, o conjunto PEUAPM/osso foi colocado em estufa à 37°C durante sete dias (168 horas).



(a)

(b)

Figura 12. Esquema ilustrativo do modo de fixação e contato entre as amostras de PEUAPM e o osso bovino utilizado neste trabalho. (a) vista frontal e (b) vista lateral.

5.2.4. Caracterização das superfícies

As caracterizações das superfícies foram realizadas nas amostras submetidas às diversas situações:

- PEUAPM lixado (lixa 1200) / não atacado / sem apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 1200) / não atacado / com apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 1200) / atacado / sem apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 1200) / atacado / com apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 320) / não atacado / sem apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 320) / não atacado, com apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 320) / atacado / sem apatita;
- PEUAPM lixado (lixa 320) / atacado / com apatita.

A análise de tensão superficial foi realizada para obtenção do ângulo de contato sólido/líquido. A morfologia superficial das peças foi caracterizada utilizando a técnica de microscopia óptica (MO) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX) foram usadas para caracterizar a estrutura cristalina e a composição química, respectivamente.

5.2.4.1. Tensão superficial

A caracterização pela medida de tensão superficial foi realizada em um equipamento desenvolvido por alunos da UFCG instalado no laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG, através da técnica de medida de ângulo de contato, com ensaios realizados após os sete dias de contato com o osso bovino, para todas as amostras.

5.2.4.2. Difração de Raios-X

As amostras foram submetidas à análise por difração de raios X (DRX), neste trabalho, utilizou-se um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000) com varredura angular $5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$, na montagem de Bragg-Brentano, sistema θ - 2θ , utilizando-se radiação de Cu ($K\alpha_1$) com varredura no passo de 0,02 (2θ), com intervalo de 0,5 segundo para cada amostra. As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

5.2.4.3. Microscopia Ótica

As caracterizações por Microscopia Ótica foram realizadas em um Microscópio Óptico Leica DMR, acoplado a uma estação de captura e análise de imagem, com auxílio do Leica Software Qwin, instalado no Laboratório de Biomateriais do Instituto de Química – Unesp/Araraquara.

5.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Philips, modelo XL30, acoplado com EDX. As amostras receberam recobrimento em ouro. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás – CTGás em Natal no Rio Grande do Norte.

5.3. Fluxograma da Metodologia

O fluxograma apresentado na Figura 11 descreve as etapas e a seqüência de desenvolvimento da pesquisa.

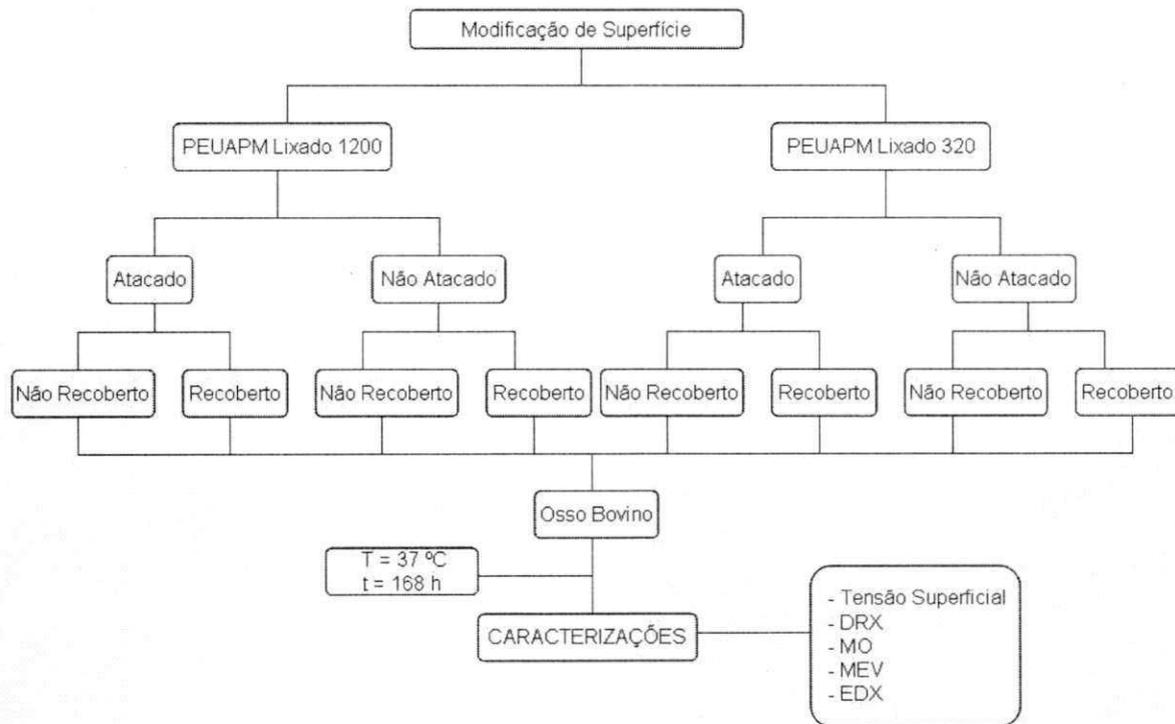


Figura 13. Fluxograma da Metodologia

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Tensão superficial

Os resultados de tensão superficial foram expressos em medidas de ângulo de contato. A energia da superfície de um material está relacionada diretamente com sua molhabilidade e esta medida 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 (água) numa superfície tem sido mais um método usada para caracterizar a molhabilidade desta superfície. A Tabela 3 mostra a relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade da superfície:

Tabela 5. Ângulos e condições de molhamento.

Ângulo de contato	Molhabilidade
$\theta = 0$	Molhamento completo
$0 < \theta < 90^\circ$	Molhamento parcial
$\theta > 90^\circ$	Não há molhamento

Fonte: Park, 1992; Fook, 2005; Park, 2007.

Os resultados obtidos para o molhamento da superfície do PEUAPM estudado neste trabalho estão apresentados na Tabela 6. A discussão dos resultados foi colocada em duas vertentes de análise. A primeira com as medidas dos PEUAPM atacados com peróxido de hidrogênio, com recobrimento e sem recobrimento de apatita. A segunda aborda as medidas dos PEUAPM não submetida à reação com o peróxido de hidrogênio, com recobrimento e sem recobrimento de apatita.

Tabela 6. Tensão superficial do PEUAPM estudado.

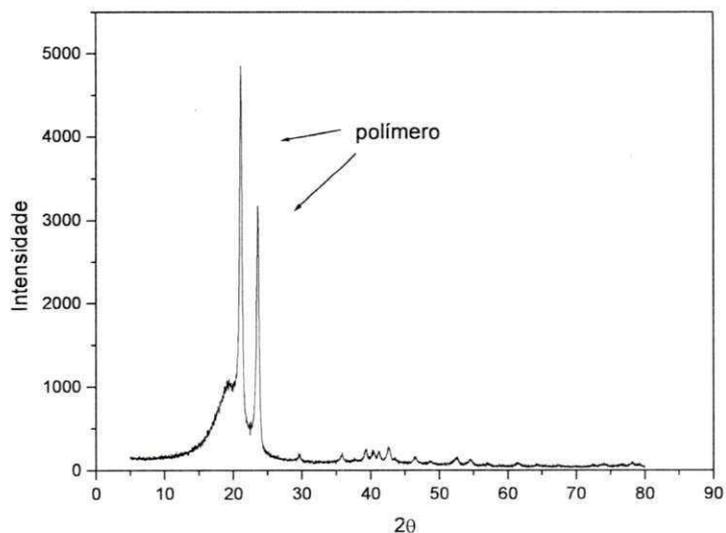
AMOSTRA	ÂNGULO DE CONTATO
PEUAPM lixado 1200 não atacado sem apatita	49,360°
PEUAPM lixado 1200 não atacado com apatita	35,434°
PEUAPM lixado 1200 atacado sem apatita	44,368°
PEUAPM lixado 1200 atacado com apatita	32,642°
PEUAPM lixado 320 não atacado sem apatita	50,014°
PEUAPM lixado 320 não atacado com apatita	39,460°
PEUAPM lixado 320 atacado sem apatita	47,206°
PEUAPM lixado 320 atacado com apatita	36,544°

Ao analisar as medidas dos ângulos de contato, para as amostras com as superfícies nas diversas condições pesquisadas, podemos discutir os resultados sob duas vertentes. Para as amostras sem apatita constata-se interação superior para as amostras oxidadas, confirmando a efetividade do agente oxidante utilizado. Observa-se ainda, mesmo que tênue, a maior efetividade para esta vertente é a condição PEUAPM lixado 1200 atacado sem apatita. Em todas as situações ficou evidente a interação com o osso. Para as amostras modificadas com apatitas, ocorreu comportamento similar. Demonstrando para esta caracterização que a condição mais efetiva foi à superfície lixada 1200 com ataque oxidativo.

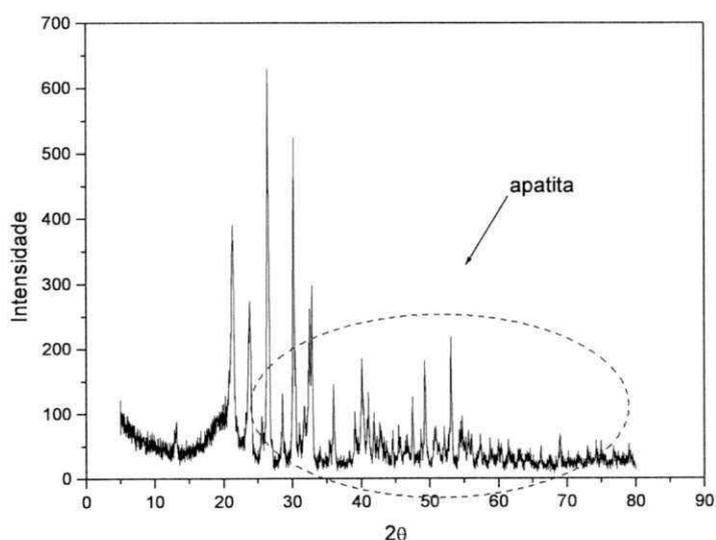
6.2. Difração de raios X

Os resultados de difração de raios X obtidos para as diferentes amostras de PEUAPM estão apresentados das Figuras 14 a 17.

As figuras 14(a) e 14(b) mostram, respectivamente, o espectro do PEUAPM lixado 1200 não atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície.



(a)

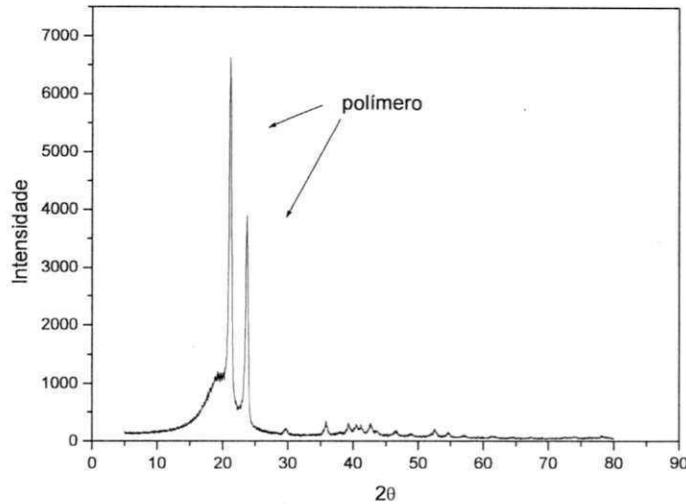


(b)

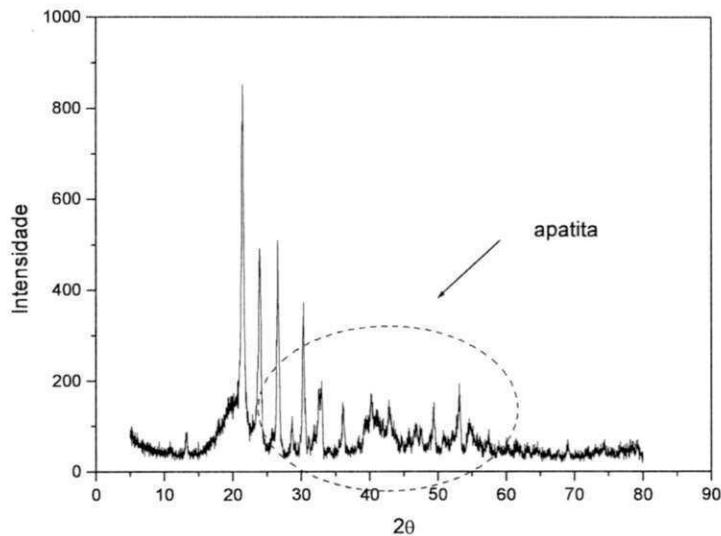
Figura 14. Espectro de difração de raios X do PEUAPM lixado 1200 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.

Analisando os espectros de DRX do PEUAPM lixado 1200 não atacado sem apatita (Figura 14a) e com apatita (Figura 14b), pode-se observar que os picos em aproximadamente 20° e 25° são referentes ao PEUAPM, já os picos que aparecem compreendidos na região $30^\circ < 2\theta < 55^\circ$ são provavelmente referentes a apatita, respectivamente.

As figuras 15(a) e 15(b) mostram o espectro do PEUAPM lixado 1200 atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.



(a)

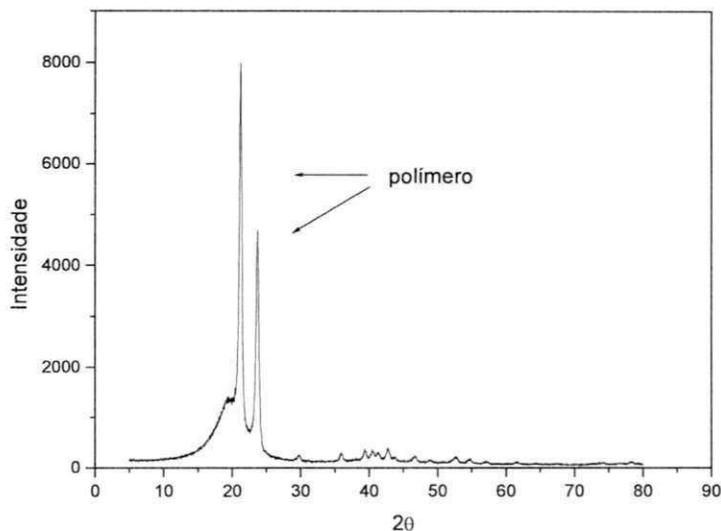


(b)

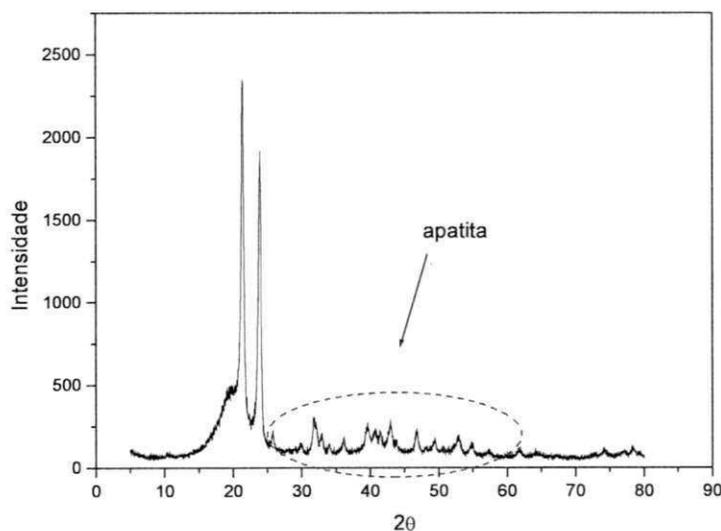
Figura 15: Espectro de difração de raios-X do PEUAPM lixado 1200 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.

Comportamento semelhante ao apresentado na Figura 14 pode ser observado na Figura 15, onde podemos verificar a presença de picos na região compreendida entre $30^\circ < 2\theta < 55^\circ$ referentes ao recobrimento com apatita. Porém, comparando os espectros das Figuras 14b e 15b podemos observar que o ataque da superfície do PEUAPM anterior ao recobrimento com apatita promoveu o crescimento de cristais de apatita, pois os picos observados na Figura 15b mostram-se bem mais definidos e de maior intensidade do que os observados na Figura 14b.

As figuras 16(a) e 16(b) mostram o espectro do PEUAPM lixado 320 não atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.



(a)



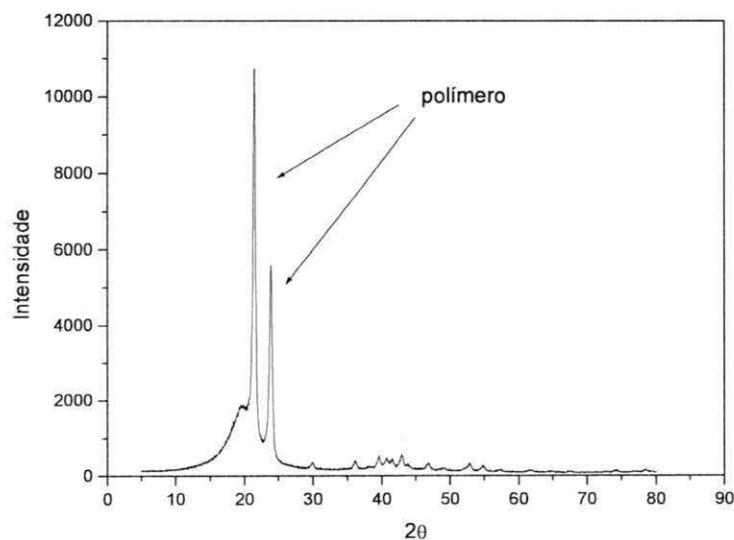
(b)

Figura 16. Espectro de difração de raios-X do PEUAPM lixado 320 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.

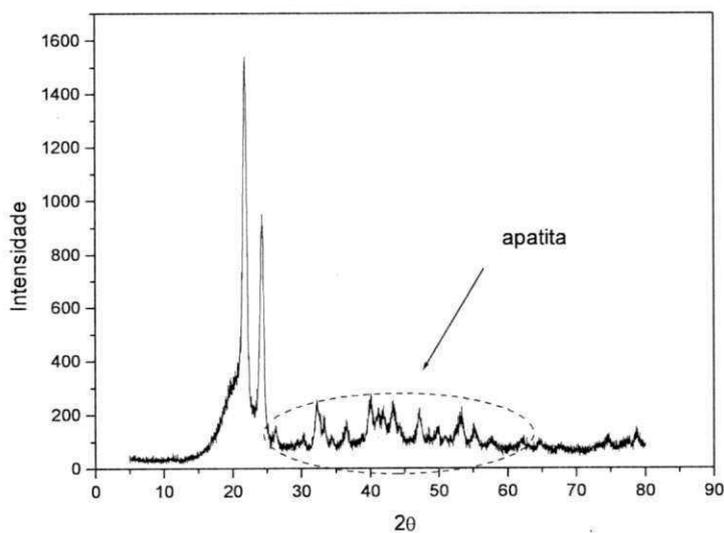
Por meio da análise da Figura 16a e 16b podemos observar que o fato da superfície do PEUAPM ter sido submetida ao lixamento (lixa 320) não favoreceu o crescimento de cristais de apatita como observado na Figura 15b referente ao PEUAPM lixado 1200, este fato pode ser atribuído provavelmente à introdução de

“ranhuras” na superfície do polímero e que não favoreceu um crescimento uniforme da fase cerâmica.

As figuras 17(a) e 17(b) mostram o espectro do PEUAPM lixado 320 atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 17. Espectro de difração de raios-X do PEUAPM lixado 320 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita.

Comportamento semelhante ao apresentado na Figura 16 pode ser observado também na Figura 17, o que mais uma vez comprova que o lixamento da superfície do polímero não favorece o crescimento do biofilme da fase cerâmica mesmo após o ataque químico.

Fazendo uma análise geral dos difratogramas apresentados nas Figuras 14 a 17 podemos comprovar que, de acordo com o DRX, a amostra que apresentou melhor condição para a integração uniforme do filme de apatita foi o PEUAPM lixado 1200 atacado (Figura 15b) onde foi observada a maior quantidade de picos bem definidos referentes à fase cerâmica.

6.4. Microscopia Ótica

As imagens de microscopia ótica obtidos para as diferentes amostras de PEUAPM estão apresentadas nas Figuras 18 a 21.



(a)



(b)

Figura 18. Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 1200 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X

Analisando a micrografia apresentada na Figura 18a e 18b podemos observar nitidamente o aparecimento de uma “fase” esbranquiçada referente à morfologia da apatita com mais intensidade na situação em que foi aplicada a pasta de apatita.



(a)

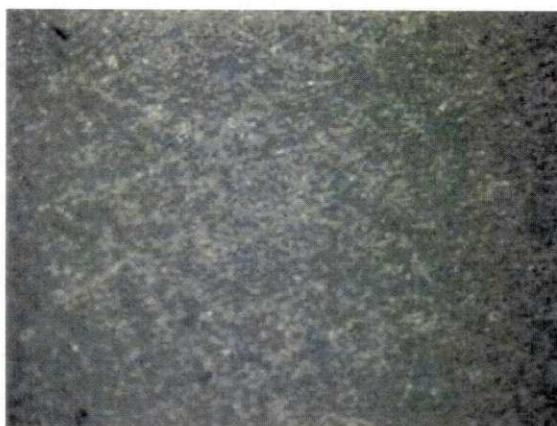


(b)

Figura 19. Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 1200 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.

Analisando a fotomicrografia apresentada na Figura 19a e 19b podemos observar uma evolução na atividade superficial do polímero. O aparecimento da “fase” esbranquiçada referente ao filme de apatita sobre a superfície do polímero, sendo que desta vez o filme se apresentou depositado homogeneamente sobre toda a superfície do polímero, o que vem a comprovar a eficiência do ataque químico do peróxido de hidrogênio na superfície do PEUAPM, aumentando a compatibilidade entre o polímero e a biocerâmica. Estes resultados corroboram com os resultados de

DRX apresentados na Figura 15b onde observou-se a melhor reflexão da fase cerâmica.



(a)

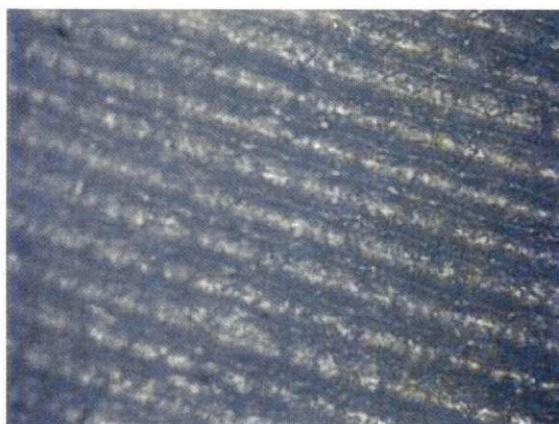


(b)

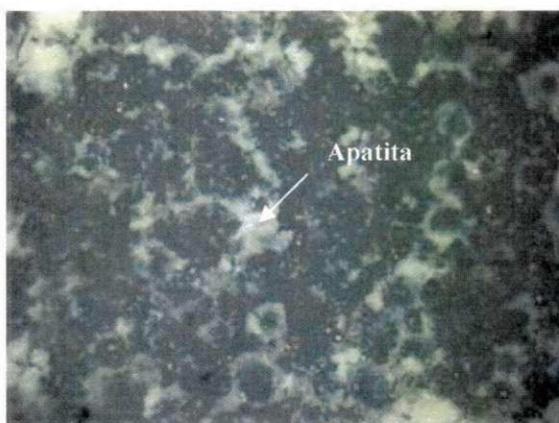
Figura 20: Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 320 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.

De acordo com a análise da micrografia apresentada na Figura 20a e 20b podemos observar novamente o crescimento da apatita sobre a superfície do polímero, sendo esta de forma aglomerada em determinada região da superfície do PEUAPM. Comparando as micrografias das Figuras 18 e 20, referentes ao PEUAPM lixado 1200 não atacado e PEUAPM lixado 320 não atacado, respectivamente, fica claro mais uma vez, como já observado por meio dos DRX, que a condição de lixamento (lixa 320) da superfície do polímero favorece o crescimento da fase cerâmica de forma heterogênea e preferencial em determinadas regiões da superfície do polímero. Este crescimento se torna prejudicial para a aplicação que se

propõe às placas de PEUAPM, pois para a sua utilização em osteosíntese a superfície do mesmo deve estar completamente recoberta pelo filme de apatita promovendo um crescimento uniforme com o meio biológico.



(a)



(b)

Figura 21. Imagem de microscopia ótica do PEUAPM lixado 320 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 50X.

Da mesma forma que observado anteriormente para nas Figuras 18 a 20, a Figura 21a e 21b mostra que o ataque com peróxido revelou o lixamento unidirecional da superfície do PEUAPM. Na Figura 21b nota-se que o recobrimento de apatita foi mais uniforme após o ataque com peróxido, enquanto que sem o ataque observam-se aglomerados da apatita em grande quantidade, contudo, essa falta de uniformidade do recobrimento como já foi mencionado, não é desejável na aplicação clínica.

Finalmente, comparando-se todas as micrografias das amostras com depósito de apatita conclui-se que o melhor resultado foi apresentado mais uma vez para a

amostra PEUAPM lixado 1200 e 320 atacados e recobertos com apatita (Figura 19b).

6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

As imagens de microscopia eletrônica obtidas para as diferentes amostras de PEUAPM estão apresentadas nas Figuras 22 a 25.

As figuras 22(a) e 22(b) mostram a microscopia eletrônica com EDX do PEUAPM lixado 1200 não atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.

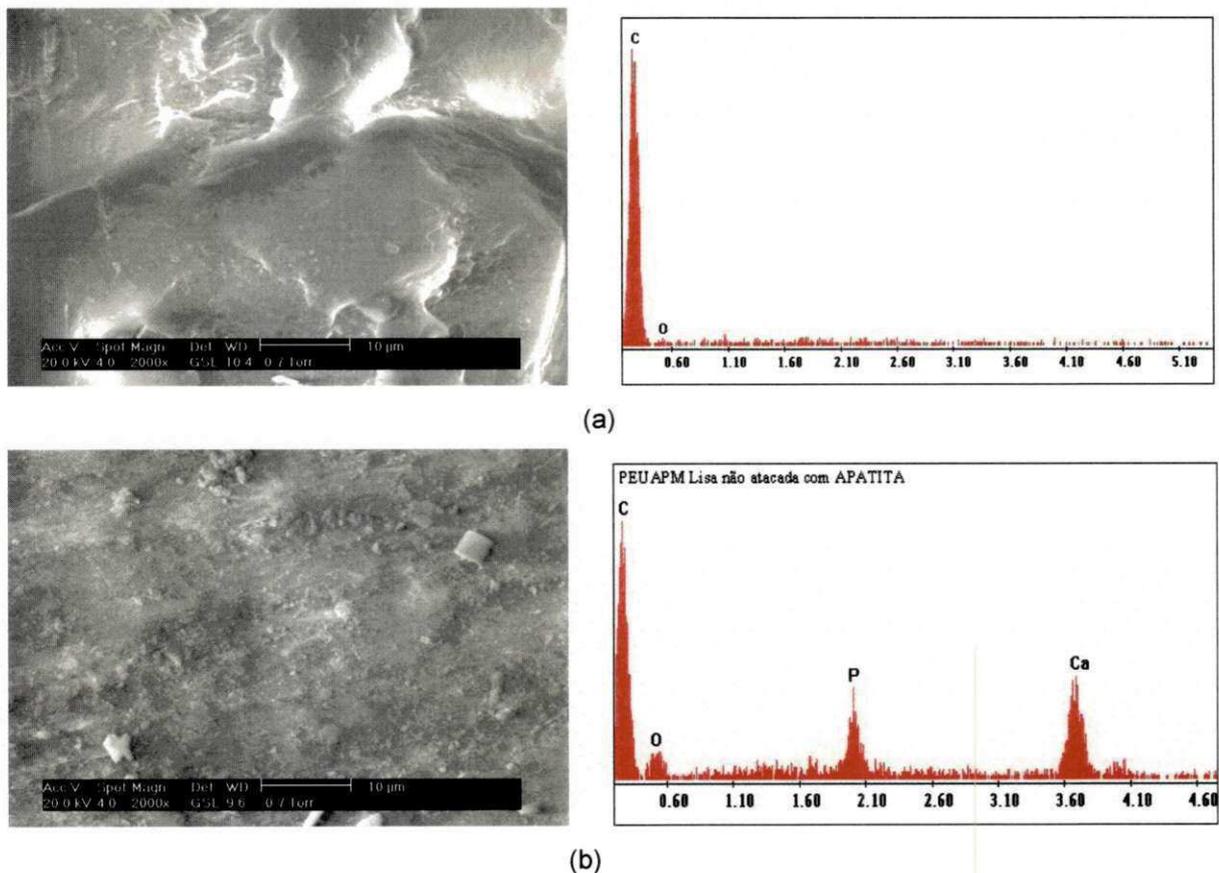


Figura 22. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com EDX do PEUAPM lixado 1200 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.

As figuras 23(a) e 23(b) mostram a microscopia eletrônica de varredura com DRX do PEUAPM lixado 1200 atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.

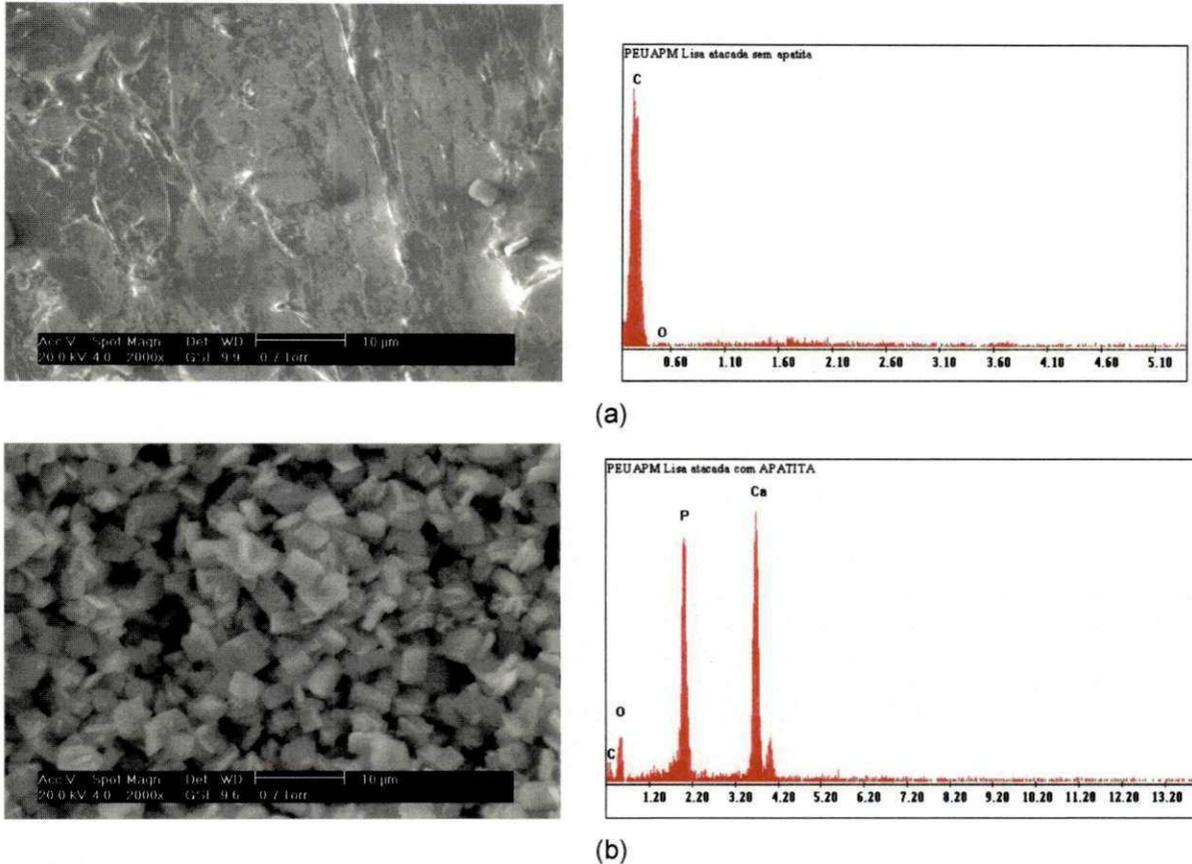
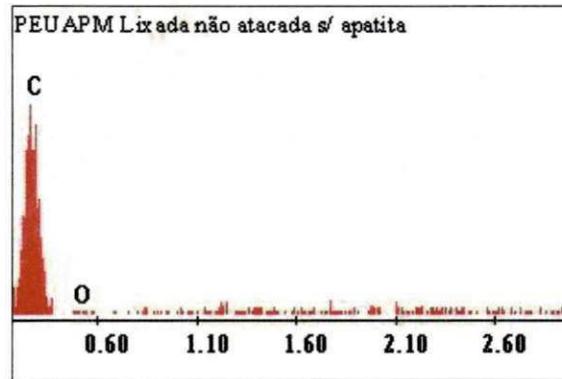


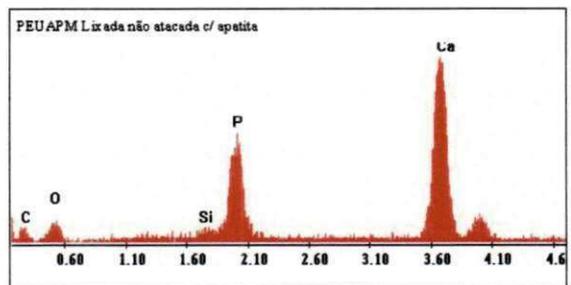
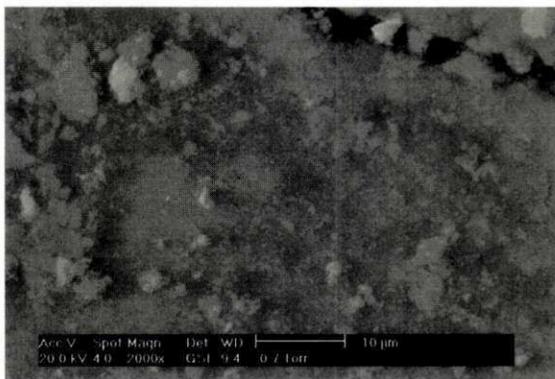
Figura 23. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com EDX do PEUAPM lixado 1200 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.

Analisando as micrografias com os respectivos espectros de EDX para as amostras lixadas com lixa 1200 nas situações de não atacada e atacada, observa-se um crescente aumento da bioatividade da superfície do polímero na seguinte ordem: PEUAPM lixado 1200 não atacado sem apatita (Figura 22a) < PEUAPM lixado 1200 atacado sem apatita (Figura 23a) < PEUAPM lixado 1200 não atacado com apatita (Figura 22b) < PEUAPM lixado 1200 atacado com apatita (Figura 23b).

As figuras 24(a) e 24(b) mostram a microscopia eletrônica de varredura com EDX do PEUAPM lixado 320 não atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.



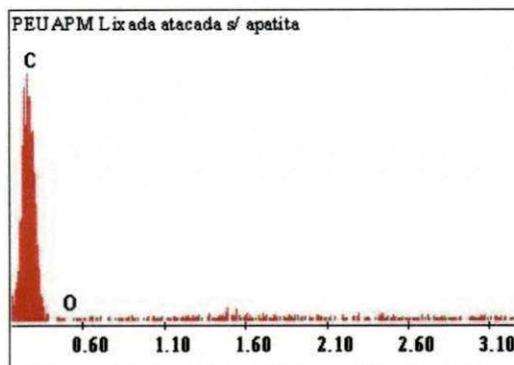
(a)



(b)

Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com EDX do PEUAPM lixado 320 não atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.

As figuras 25(a) e 25(b) mostram a microscopia eletrônica de varredura com EDX do PEUAPM lixado 320 atacado sem e com recobrimento de apatita na superfície, respectivamente.



(a)

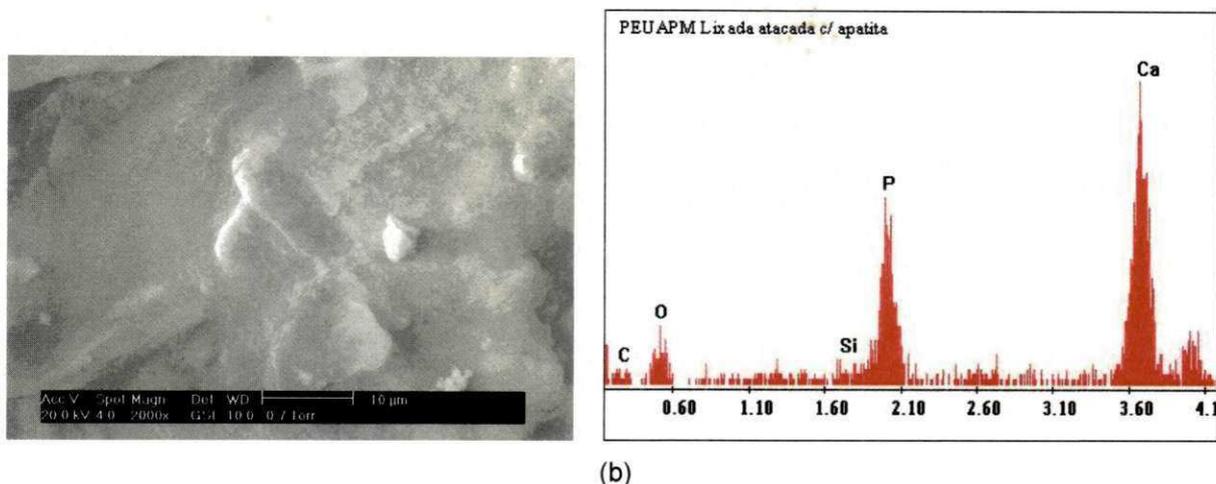


Figura 25. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com EDX do PEUAPM lixado 320 atacado. (a) sem apatita e (b) com apatita. Aumento de 2000X.

Quanto às amostras lixadas com lixa 320, obtiveram-se resultados semelhantes aos obtidos para a situação anterior: PEUAPM lixado 320 não atacado sem apatita (Figura 24a) < PEUAPM lixado 320 atacado sem apatita (Figura 25a) < PEUAPM lixado 320 não atacado com apatita (Figura 24b) < PEUAPM lixado 320 atacado com apatita (Figura 25b). Todavia, destaca-se que nesta condição houve um aumento da relação Ca/P.

Analisando-se conjuntamente as microscopias eletrônicas de varreduras para as diferentes amostras de PEUAPM podemos observar que o ataque químico com peróxido de hidrogênio (Figuras 23 e 25) provocou certa rugosidade na superfície do polímero, evidenciando a eficácia deste tratamento no aumento da tensão superficial, e conseqüentemente no aumento de sua interação com a fase cerâmica. Resultados esses que condizem com os resultados obtidos através das medidas de ângulo de contato.

Evidencia-se ainda que a amostra atacada com H_2O_2 apresentou maior quantidade de Ca, P e O do que a amostra não atacada, o que mais uma vez vem a comprovar uma maior integração entre o polímero e a cerâmica promovida pelo tratamento com o peróxido. Evidenciou-se também que a amostra sem recobrimento com apatita (lixado 1200, atacado) foi a única que teve interação com o tecido ósseo bovino, comprovado pela presença de P nos resultados da análise elementar por EDX (% atômico).

7. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

- As condições de lixamento (lixa 320 e 1200) influenciaram na homogeneidade do recobrimento da fase cerâmica, sendo o lixamento com a lixa 1200 a que apresentou melhor condição de recobrimento da superfície;
- A partir dos resultados de tensão superficial e difração de raios X podemos concluir que houve maior integração PEUAPM com apatita para a condição de lixamento 1200, comparativamente com lixamento 320, atacado ou não;
- As Caracterizações químicas e morfológicas (EDX e MEV) comprovaram que o ataque químico com peróxido de hidrogênio melhorou a integração de todas as amostras de PEUAPM lixado com apatita, enquanto que as amostras sem apatita, a única que mostrou esta integração foi à amostra de PEUAPM lixado 1200 atacado;
- A Modificação da superfície do PEUAPM foi alcançada por meio de lixamento e ataque químico com peróxido de hidrogênio comprovado pelas caracterizações de TS, MO, MEV e EDX ocorrida após a integração com o sistema PEUAPM/apatita/Osso;
- A análise conjunta dos resultados revelou que a melhor amostra para aplicação de osteosíntese foi o PEUAPM lixado 1200, atacado com apatita.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A ciência como inesgotável fonte de conhecimento, sempre foi e continua sendo vista pelos cientistas e estudiosos da humanidade como um meio e não um fim. A pesquisa, não se contempla em um objetivo finito, ela suscita a cada instante passos largos e firmes à procura do desconhecido. Baseado nesta premissa, não podia um jovem pesquisador satisfazer-se somente com o nascer de uma semente, ela necessita amadurecer.

Portanto, após a conclusão deste trabalho, onde mostrou que a modificação da superfície do PEUAPM com lixamento e ataque químico possibilitou modificação e uma integração com a pasta de apatita, principalmente com a amostra que foi submetida a um lixamento (lixa 1200 mesh), atacada quimicamente e depois feita deposição desta pasta, como também: conhecendo as propriedades mecânicas deste polímero (módulo de elasticidade principalmente) próximas ao do osso e as já comprovadas desvantagens das placas metálicas, a opção pretendida é o desenvolvimento de uma placa de PEUAPM com modificação da superfície e deposição de apatita, que ficará em contato com o osso, proporcionando uma boa integração com o tecido ósseo fraturado quando na realização de uma osteosíntese.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMQVIST, N.; THONSON, N.H.; SMITH, B.L. - Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials. **Materials Science & Engineering** 7; 34-43. 1999.

AOKI, H. **Medical application of hydroxyapatite**. 1º ed, Tokyo; Ishiyaku; EuroAmericana. 1994.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M. – Materiais cerâmicos utilizados como implantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 35-42, 2007.

BRASKEM. **Polímero de ultra alto peso molecular. UTEC**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br//upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/utec_5041_port.pdf>. Acesso em: 10 de Junho. 2008.

CRENSHAW, M.D.A.H. **Cirurgia Ortopédica de Campbell**. Editora Manole, 8ª edição, São Paulo.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. – Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, **Polímeros: ciência e tecnologia**, vol. 13, nº1, pp 1-13, (2003).

DOROZHKIN, S.V.; EPPLE, M.; **Biological and medical significance of calcium phosphates**; *Angewandte Chemie- International Edition* 41, 3130- 3146. 2002.

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

FERNANDEZ, E.; GIL, F.J.; GINEBRA, M.P. Calcium phosphate bone cements for clinical applications- part I: solution chemistry. **Journal of Materials Science Materials in Medicine** 10, 169-176. 1999a.

EVANS, F.G. **Relation of the Physical Properties of Bone to Fractures**. Instr. Course Lect., XVIII: 110-121, 1961.

FERNANDEZ, E.; GIL, F.J.; GINEBRA, M.P - Calcium phosphate bone cements for clinical applications- part I: solution chemistry. **Journal of Materials Science Materials in Medicine** 10, 169-176. 1999a.

FERNANDEZ, E; GIL, F.J.; GINEBRA, M.P. - Calcium phosphate bone cements for clinical applications- part II. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine** 10,177-183.1999b.

FOOK, A.C.B.M. **Desenvolvimento de Biocerâmicas Porosas para Regeneração Óssea**. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

FOOK, M.V.L. **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial**. 2005. 128 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2005.

FRANKEL, V.H; BURTEIN, A.H **Ortopaedic Biomechanics**. Philadelphia. Lea E Fesiger, 1970.

JONES, A. C. "Assessment of bone ingrowth into porous biomaterials using MICRO-CT". **Biomaterials**, n. 28, p. 2491-2504, 2007; SAIZ, E., et al. "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds." **Materials Science and Engineering** , p. 1-5, 2006..

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

JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. **Histologia Básica**. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 2004, 136 p.

MOYEN, B. J.-L.; P.J.; WEINBERG, E.H.; AND HARRIS, W.H. Effects on intact Femora of dogs of the Application and Removal of Metal Plates: A Metabolic and Structural Study Comparing stiffer and More Flexible Plates. **J. Bone Joint Surg.**, 60A:940-947, 1978.

MOYEN, B.; COMTET, J.J.; ROY, J.C.; BASSET, R.; AND DE-MOURGUES, G.: Refracture After Removal of Internal Fixation Devices: Clinical Study of 20 Cases and Physiopathologic Hypothesis. **Lyon Chir.**, 76:153-157, 1980

MULLER, M.E.; ALLGÖWER, M.; SCHNEIDER, R.; WILLENEGGER, H. **Manual de OSTEOSÍNTESIS**. Editora Científico-Médica, Barcelona, 1980.

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

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Ed. Cultura Médica, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

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.

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.

ROCKWOOD JR.; GREEN, D.P.; BUCHOLZ, R.W. **Fraturas em Adultos**. Editora Manole, São Paulo, 1993.

SILVA, M. H. P. - Apostila de biomateriais. Disponível: http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf_p3/ApostilaBiomateriaias.pdf . Acesso: 11 de abril de 2008.

STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: an introcuction**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1999.

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

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.

VIANA, K. M. S. **Desenvolvimento de diafragmas alternativos para aplicação no processo de produção eletrolítica de cloro-soda**. Qualificação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande. Setembro, 2008.

WESSEL, J. K. **Handbook of advanced materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

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.

WILLIAMS, D.F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v.29, p.2941-2953, 2008.

ZUM GAHR, K. **Microstructure and wear of materials**, Tribology Series, v.10, Elsevier Science Publishers B. V., 560 p, 1987.