

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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PEUAPM / HIDROXIAPATITA  
PARA APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAIS**

**Carlos Henrique Werneck de Toledo**

**CAMPINA GRANDE, PARAÍBA  
ABRIL/2010**

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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PEUAPM / HIDROXIAPATITA  
PARA APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAIS**

**Carlos Henrique Werneck de Toledo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. MARCUS VINICIUS LIA FOOK

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA  
ABRIL/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

T649d

Toledo, Carlos Henrique Werneck de.

Desenvolvimento de compósitos de PEUAPM / Hidroxiapatita para aplicações como biomateriais / Carlos Henrique Werneck de Toledo. — Campina Grande, 2010.

61 f.: il.

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

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook.

1. Polietileno. 2. Biomateriais. 3. PEUAPM. 4. Apatita. 5. Compósito. I. Título.

CDU 678.742.2(043)

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PEUAPM/HIDROXIAPATITA PARA  
APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAIS**

**Carlos Henrique Werneck de Toledo**

Dissertação Aprovada em 30/04/2010 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:

*Dr. Marcus Vinicius Lia Fook*

---

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook  
Orientador  
UAEMa – UFCG

*Maria Roberta de Oliveira Pinto*

---

Dr<sup>a</sup>. Maria Roberta de Oliveira Pinto  
Examinadora Externa  
CCT/UEPB

*Dr. Reginaldo Severo de Macedo*

---

Dr. Reginaldo Severo de Macedo  
Examinador Interno  
UAEMa/UFCG

## DEDICO

*A Deus, que olha por mim e traça os caminhos do meu destino e da minha felicidade.*

*À minha esposa Camila, que me incentiva a percorrer os caminhos que escolho e me acompanha durante a jornada, com dedicação e amor.*

*Ao meu filho Gustavo, que renovou as nossas vidas com sua luz e alegria.*

*Aos nossos futuros filhos, que nos darão amanhã o que o Gustavo nos dá hoje.*

*Aos meus pais Eumar (em memória) e Célia, que me deram a vida e me prepararam para vivê-la, me dando o amor que só agora como pai sou capaz de compreender plenamente.*

## **CARLOS HENRIQUE WERNECK DE TOLEDO**

Nascimento	03 de Novembro de 1971
Naturalidade	Juiz de Fora, MG
Filiação	Eumar Gonçalves de Toledo Célia Maria Werneck de Toledo
Período de Graduação	1990-1992 Graduação em Engenharia Elétrica (incompleto) pela Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora, MG  1993-1997 Graduação em Engenharia de Computação – Mod. Sistemas e Processos Industriais pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP
Período de Mestrado	2008-2010 - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível de Mestrado, na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, PB

## AGRADECIMENTOS

*Os meus sinceros agradecimentos*

*Ao Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook, primeiro por me ensinar, depois por me motivar, em seguida por me incentivar e por fim me orientar, culminando no desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos colegas Thiago Fidéles, Rossemberg, Ana Carolina Brasil, Glória Tamiris e Rosemary Souza Cunha Lima que muito contribuíram com seus conhecimentos, orientações, trabalhos e tempos para que eu pudesse completar este trabalho, e que começaram a dedicar seus esforços ainda antes de me conhecerem.*

*Ao corpo de professores do UAEMA que lecionaram as disciplinas do curso de pós-graduação/mestrado e com isso dividiram comigo o conhecimento necessário ao desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos coordenadores do SENAI CIMATEC-BA que organizaram o curso de pós-graduação/mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Polímeros em conjunto com o PPG-CEMat/UFCG e que com esta iniciativa criaram a oportunidade para vários alunos de progredirem em suas carreiras acadêmicas.*

*Aos colegas do curso de pós-graduação/mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Polímeros que vivenciaram junto comigo a experiência do aprendizado de uma nova área de conhecimento.*

## RESUMO

Em vista da crescente demanda por biomateriais, é justificável o desenvolvimento de pesquisa que objetive a mimetização do tecido ósseo, com a utilização de materiais biocompatíveis que tenham características mecânicas e biológicas mais próximas possíveis do tecido original. Neste trabalho foram desenvolvidos biocompósitos de PEUAPM/hidroxiapatita, nas proporções de 2,5; 5,0; 10 e 43 %/Vol de HAp na matriz de PEUAPM, misturadas a frio e processada sob temperatura e pressão pré estabelecidas em um equipamento projetado para esta pesquisa. Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas FTIR, MEV, EDX e Tensão Superficial. Os corpos de prova apresentaram dispersão macroscópica das partículas de HAp adequada e efetivas condições de plastificação do PEUAPM. A técnica FTIR permitiu observar bandas características das apatitas, nas regiões entre 1000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , relativas aos íons fosfatos, com intensidades proporcionais às concentrações da biocerâmica. Não foi observada a banda relativa às hidroxilas, o que sugere uma possível inibição do PEUAPM a esses grupos funcionais. A MEV revelou uma distribuição não uniforme dos grãos de apatita na matriz polimérica, com aglomerados ao longo das placas; através da espectroscopia por energia dispersiva de raios X comprovou-se a incorporação da apatita na matriz de PEUAPM, através da detecção dos átomos de Ca e P. Evidenciou-se a formação de três regiões distintas de distribuição da biocerâmica no polímero. Destaca-se a formação de uma região com efetiva penetração da hidroxiapatita na matriz polimérica. A análise de tensão superficial via ângulo de contato, mostrou uma tendência de aumento do perfil hidrofílico dos materiais com o aumento da concentração da apatita.

**Palavras-chave:** Polietileno, biomateriais, PEUAPM, apatita, compósito

## ABSTRACT

In sight of the increasing demand for Biomaterials, it is justifiable the development of a research that objectifies the mimetization of bone tissues, with the use of biocompatible materials that have mechanical and biological characteristics as similar as possible to the original tissue. With this work UHMWPE/hydroxyapatite biocomposites were produced in the ratios of 2,5; 5,0; 10 and 43 %/Vol of HAp in a UHMWPE matrix, cold mixed and processed under predefined temperature and pressure in an equipment specially developed for this research. The characterization of the composites were done using FTIR, MEV, EDX and Surface Tension measurement. The samples showed adequate macroscopic dispersion of HAp particles and effective UHMWPE plastification. The FTIR technique allowed to observe apatites characteristic bands in the region of 1000 to 1500  $\text{cm}^{-1}$ , related to phosphate ions, with intensity proportional to the bioceramic concentration. The band relative to hydroxyl was not observed, what suggests a possible inhibition of this functional group by the UHMWPE. The MEV disclosed a not uniform distribution of the apatite grains in the UHMWPE, with accumulations throughout the plates. Through the Energy Dispersive X ray Spectroscopy it was proved the incorporation of the apatite in the PEUAPM matrix, through the detection of Ca and P atoms. It became evident the formation of three distinct regions of the bioceramic distribution in the polymer. It is distinguished the formation of a region with effective penetration of the hydroxyapatite in the polymer matrix. The Surface Tension analysis through contact angle, showed a trend of increase of the hydrophilic profile of the materials with the increase of the concentration of the apatite.

**Key words:** Polyethylene, biomaterials, UHMWPE, apatite, composite

## EXPERIÊNCIAS PROFISSIONAIS

- Patente Requerida: PI0502482-0 Título: PEGA-SACOLA.
- Project Management Professional (PMP), certificado pelo Project Management Institute (PMI) em 2005 e renovado em 2010
- Doze Anos de experiência profissional na indústria automotiva e dez anos de experiência em gerenciamento de projetos na indústria automotiva, destacando:
  - 1- Engenheiro de Planejamento e Manutenção dos sistemas de automação da fábrica da Mercedes Benz em Juiz de Fora, MG, por dois anos e meio.
  - 2- Projeto Amazon de construção da fábrica da Ford em Camaçari, BA, gerenciando os cronogramas de implantação de fábrica dos vinte e três fornecedores que se instalaram no Complexo Industrial Ford Nordeste, por dois anos e meio.
  - 3- Coordenador de projetos e instalações elétricas para montagem da linha de produção final da Mercedes Benz United States International, Tuscaloosa, AL, USA, por dois anos.
  - 4- Criação dos planos de desenvolvimento de produtos (veículos novos), com integração dos planos das diferentes áreas envolvidas, e acompanhamento da execução dos projetos, por cinco anos.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo da Estrutura molecular do PEUAPM.....	7
Figura 2. Estrutura química e célula unitária da hidroxiapatita.....	14
Figura 3. Visão geral do método de desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.....	19
Figura 4. (a) Componentes do equipamento protótipo. (b) Equipamento montado com PEUAPM na cavidade. (c) Equipamento em aquecimento. (d) Amostras produzidas. ....	21
Figura 5. PEUAPM em pó, hidroxiapatita preparada em laboratório e ferramentas de medição de volume utilizadas. ....	22
Figura 6. Imagens de microscopia óptica de amostras obtidas, apresentando o efeito da compactação do PEUAPM enquanto no estado fundido. Da esq. para a dir. o grau de compactação é aumentado.....	24
Figura 7. Painel de controle; (a) visão da parte frontal do painel de controle; (b) visão da parte traseira do painel de controle e (c) visão da bancada de produção. ....	25
Figura 8. Sistema de produção; (a) placas de aquecimento montada com componentes (b) sistema montado no conjunto e em produção.....	26
Figura 9. Sentido horário: visão frontal do molde, visão traseira do molde com mangueiras do circuito de resfriamento conectadas, componentes do sistema hidráulico e bomba d'água acionada sobre o reservatório.....	28
Figura 10. (a) Ferramenta de produção com material (b) amostras de placas produzidas .....	29
Figura 11. Espectro de FTIR do PEUAPM puro.....	31
Figura 12. Espectro FTIR da hidroxiapatita.....	32
Figura 13. Espectros de FTIR do PEUAPM, HAp e dos compósitos com 2,5, 5, 10 e 43% em peso de HAp particulada na matriz de PEUAPM. ....	33
Figura 14. Micrografias do PEUAPM puro (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X .	34
Figura 15. EDX do PEUAPM puro com aumento de 10000X .....	34
Figura 16. MEVs do PEUAPM 2,5% (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X .....	35
Figura 17. EDX do compósito PEUAPM com 2,5% de HAp com aumento de 2000 X.....	36
Figura 18. MEVs do PEUAPM 5% (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X .....	37
Figura 19. EDX do PEUAPM 2,5% 2000 X .....	37
Figura 20. MEVs do PEUAPM 10% (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X .....	38
Figura 21. EDX do PEUAPM 10% 2000X.....	38
Figura 22. MEVs do PEUAPM 43% (a) 500 X; (b) 5000 X e (c) 10000 X .....	39
Figura 23. Ângulos de contato para placa de PEUAPM puro e compósitos PEUAPM/HAp.....	40
Figura 24. Folha de dados do PEUAPM UTEC ® 3040 da Braskem. ....	47

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BR	Brasil	$\beta$	beta
USA	United States of America	$\gamma$	gama
AL	Alabama	ml	mililitros
BA	Bahia	cm	centímetro
MG	Minas Gerais	mm	milímetro
PB	Paraíba	$\mu\text{m}$	mícron
SP	São Paulo	Kg	quilogramas
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba	V	volt
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande	A	ampere
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora	W	watt
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas	CC	corrente contínua
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial	IV	infravermelho
CIMATEC	Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia	$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais	<	menor que
PPG-CEMat	Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais	%	por cento
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia	g/mol	gramas por mol de moléculas
PMI	Project Management Institute	$\text{Kg}/\text{cm}^2$	quilogramas por centímetro quadrado

PMP	Project Management Professional	mm/ano	milímetros por ano
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular	%/Vol	por cento por volume
UHMWPE	Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene	Ca	Cálcio
PEAD	Polietileno de Alta Densidade	P	Fósforo
HA	Hidroxiapatita	Si	Silício
HAp	Hidroxiapatita	Al	Alumínio
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier	KBr	Brometo de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	Ca/P	relação atômica entre Cálcio e Fósforo
EDX	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X	Co-Cr	liga de Cromo-Cobalto
$\alpha$	alfa	pH	medida de acidez ou alcalinidade

## SUMÁRIO

	Pg.
AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	ii
ABSTRACT .....	iii
EXPERIÊNCIAS PROFISSIONAIS .....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	v
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	vi
SUMÁRIO .....	viii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1 Biomateriais</b> .....	<b>4</b>
<b>3.2 Biomateriais Poliméricos</b> .....	<b>6</b>
3.2.1 Polietileno de Ultra Alto Pelo Molecular (PEUAPM) .....	6
<b>3.3 Biocerâmicas</b> .....	<b>9</b>
3.3.1 Fosfatos de Cálcio .....	10
3.3.1.1 Bioatividade dos Fosfatos de Cálcio .....	12
3.3.1.2 Hidroxiapatita .....	13
<b>3.4 Compósitos</b> .....	<b>15</b>
3.4.1 Processamento de compósitos de Hidroxiapatita e PEUAPM .....	16
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1 Local da Pesquisa</b> .....	<b>18</b>
<b>4.2 Materiais</b> .....	<b>18</b>
4.2.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular .....	18
4.2.2 Hidroxiapatita .....	18
<b>4.3 MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
4.3.1 Introdução .....	18
4.3.2 Metodologia Investigativa .....	20
4.3.3 Metodologia Desenvolvida .....	21
4.3.3.1 Preparação da Hidroxiapatita em Laboratório .....	21
4.3.3.2 Preparação das Formulações dos Compósitos .....	22
4.3.3.3 O Novo Equipamento de Produção .....	23
4.3.3.4. Produção das Amostras dos compósitos de PEUAPM e HAp .....	28
<b>4.4 Caracterizações</b> .....	<b>29</b>
4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	29
4.4.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX) .....	30
4.4.4 Tensão Superficial .....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>31</b>
<b>5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)</b> .....	<b>33</b>

<b>5.3 Tensão Superficial</b> .....	40
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	41
<b>7 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</b> .....	42
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	43
<b>9 ANEXOS</b> .....	47
<b>ANEXO A</b> .....	47

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços da medicina têm proporcionado o aumento da longevidade da população. Com o aumento da expectativa de vida, vem também o aumento do número de casos de doenças associadas à idade, entre elas a osteoporose.

Paralelamente, há um crescimento vegetativo da população. Com isso, mais pessoas saem de casa, dirigem automóveis, pilotam motocicletas, andam de skates, jogam futebol, sobem e descem escadas, tropeçam em buracos nas calçadas. Enfim, se expõe mais a acidentes. Não há limites de situações inesperadas que podem levar a traumatismos da estrutura óssea, incluindo trincas, rupturas e afundamentos ósseos.

Somado a tudo isso, há também doenças que causam desgastes prematuros da estrutura óssea, como desgastes das articulações dos joelhos e do ombros, da extremidade do fêmur contra o quadril e coluna vertebral.

Neste âmbito geral de aumento do número de casualidades que afetam nossa estrutura óssea é que os pesquisadores são motivados a buscar novos materiais, materiais mais modernos, que apresentem uma reação imunológica menor ou nula, quando implantados.

Esses materiais que entram em contato com o meio fisiológico e que não geram uma resposta imunológica do meio, são denominados biomateriais.

Pesquisas buscam desenvolver novos sistemas de tratamento em que os materiais introduzidos tenham uma melhor interação com o sistema biológico, ao mesmo tempo em que apresentem propriedades mecânicas mais próximas às dos tecidos que irão substituir.

Em relação ao meio biológico, buscam-se materiais com características melhores que a dos bioinertes, que simplesmente não ativam uma resposta imunológica. Desejam-se materiais que sejam bioativos, que ativem o crescimento dos tecidos circundantes em direção ao material, promovendo uma fixação mais natural e eficiente. Ou biomateriais biodegradáveis, também conhecidos como bioindutores, que induzem o crescimento dos tecidos à sua volta, através do fornecimento de íons resultantes de sua própria decomposição.

Por outro lado, buscando-se biomateriais com propriedades mecânicas mais próximas às dos tecidos originais, espera-se minimizar os efeitos colaterais causados pela introdução de um corpo estranho ao meio fisiológico. As propriedades mecânicas do material introduzido devem no mínimo se igualar às dos tecidos originais. Caso contrário, seu uso não se justificaria. Placas e próteses metálicas são exemplos de aplicações em que as propriedades mecânicas do material introduzido superam os requisitos. Por isso seus usos são tão difundidos.

No entanto, propriedades mecânicas muito superiores preservam o material implantado em detrimento do tecido natural à sua volta. Por exemplo, em casos de impactos excessivos atingindo a região implantada.

Dentro deste contexto de uma demanda crescente de materiais para correções e substituição ósseas, é plenamente justificável a busca por materiais que mimetizem o tecido ósseo, possibilitando uma ligação implante tecido mais natural, mais efetiva e com menores efeitos colaterais.

Fazendo-se uma analogia com a estrutura dos ossos corticais, que são compostos por uma matriz de colágeno (que é uma proteína polimérica natural) com cristais de Hidroxiapatita dispersos, o compósito proposto é uma matriz de PEUAPM (que é o polímero com módulo de elasticidade mais próximo ao dos ossos) com hidroxiapatita dispersa.

A escolha do PEUAPM como biomaterial polimérico para a matriz dos compósitos desenvolvidos foi feita devido às suas excelentes propriedades tribológicas (atrito, desgaste, fricção e lubrificação), mecânicas (que são as mais próximas dos ossos entre os polímeros) e de biocompatibilidade (bioinerte). No entanto, seu altíssimo peso molecular lhe confere uma viscosidade no estado fundido tão alta que o impede de ser processado por meios convencionais como injeção, sopro ou extrusão.

Assim, para possibilitar o desenvolvimento dos compósitos objetivos deste trabalho, foi necessário primeiramente superar as dificuldades de processamento do PEUAPM. Isto foi feito através do desenvolvimento e construção de um equipamento exclusivo para esta pesquisa, capaz de processar o polímero, levando-o a uma plastificação efetiva.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolvimento de compósitos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) com Hidroxiapatita (HAp) para a aplicação como biomateriais.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Propor diferentes formulações de compósitos;
- Desenvolver técnica para o processamento do compósito;
- Desenvolvimento de equipamento para produção de peças em escala piloto;
- Determinar e controlar as variáveis necessárias para obtenção de compósitos plastificados;
- Avaliar a morfologia dos compósitos obtidos através de Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Relacionar a morfologia, composição química e molhabilidade dos compósitos, com suas composições e condições de processamento, no âmbito de suas aplicações como biomaterial.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Biomateriais**

Os biomateriais são definidos como materiais naturais ou sintéticos, que fazem fronteira com sistemas biológicos e que encontram aplicação em um vasto espectro de dispositivos médicos, incluindo implantes médicos e dentários ou próteses para reparo, aumento ou substituição de tecidos naturais (BONFIELD, 2002, BÁRTOLO e BIDANDA, 2008).

Os critérios de seleção de biomateriais baseiam-se principalmente na aplicação a que estes 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; PARK E LAKES, 1992; PARK E LAKES, 2007). 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 sanguíneas, eles devem também ser não-trombogênicos.

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 (HENCH, 1998; NICHOLSON, 2002).

A avaliação de biomateriais para aplicações específicas deve passar por critérios bastante severos. As propriedades físico-químicas, a durabilidade do material, a função requerida da prótese, a natureza fisiológica do meio, os

efeitos adversos em caso de falhas, assim como o custo devem ser considerados (DEE et al., 2002).

As alternativas de transplante e implante criadas para substituição de tecidos revolucionaram a medicina a cerca de 30 anos. No entanto, a maioria dos implantes apresenta problemas de estabilidade interfacial com os tecidos hospedeiros, diferença biomecânica do módulo elástico, liberação de partículas e de manutenção de um suprimento de sangue estável. Além disto, os implantes atuais ainda carecem de duas das mais importantes características dos tecidos biológicos: capacidade de auto-reparação e modificação de suas estruturas e propriedades para responder a estímulos externos tais como carga mecânica e fluxo de sangue (HENCH, 1998).

O esforço mecânico a que será submetido o biomaterial deve ser avaliado na escolha do material para aplicação biomédica. A resistência do material (tanto à tensão como à compressão), a dureza, durabilidade e estabilidade dimensional devem ser levadas em consideração no projeto de dispositivos protéticos, para minimizar a possibilidade de falhas. Pesquisas biomédicas exploram novas fronteiras científicas para diagnosticar, tratar, curar e prevenir doenças. Uma vez que esses novos conhecimentos sejam adquiridos, serão realizadas formulações e/ou modificações inovadoras nos materiais disponíveis (DEE et al., 2002).

Para que um material possa ser utilizado como implante, uma das primeiras avaliações que devem ser feitas é quanto à sua citotoxicidade. O material é posto em contato com células de mamíferos de maneira direta ou indireta e verifica-se o nível de letalidade das células. Este critério determina se o material é ou não citotóxico. Testes *in vivo* também devem ser executados para avaliação da biocompatibilidade do material. Deve-se ainda confirmar a sua biofuncionalidade, definida como a capacidade do material de atender as funções às quais o implante será destinado (SEPÚLVEDA et al., 1999).

## 3.2 Biomateriais Poliméricos

Biomateriais poliméricos são polímeros que podem ser utilizados em aplicações como biomateriais. Uma grande variedade de materiais desta classe vem sendo utilizada em aplicações biomédicas, graças às suas características físico-químicas e às suas versatilidades estruturais, que permitem adequar suas propriedades a cada aplicação específica. Os biomateriais poliméricos podem ser naturais ou sintéticos e ainda estáveis ou biodegradáveis quando expostos ao meio fisiológico (ORÉFICE et al., 2006). Os polímeros sintéticos vêm sendo utilizados desde 1950, e os mais conhecidos em aplicações biomédicas são: polimetilmetacrilato, polietileno e poliuretano (TURRER E FERREIRA, 2008). Boa parte dos polímeros usados em aplicações biomédicas são materiais projetados e produzidos com finalidades mais gerais de engenharia. A partir do momento em que estes polímeros foram testados como biomateriais e mostraram resultados satisfatórios, eles se tornaram rapidamente uma opção interessante para este tipo de aplicação (ORÉFICE et al., 2006).

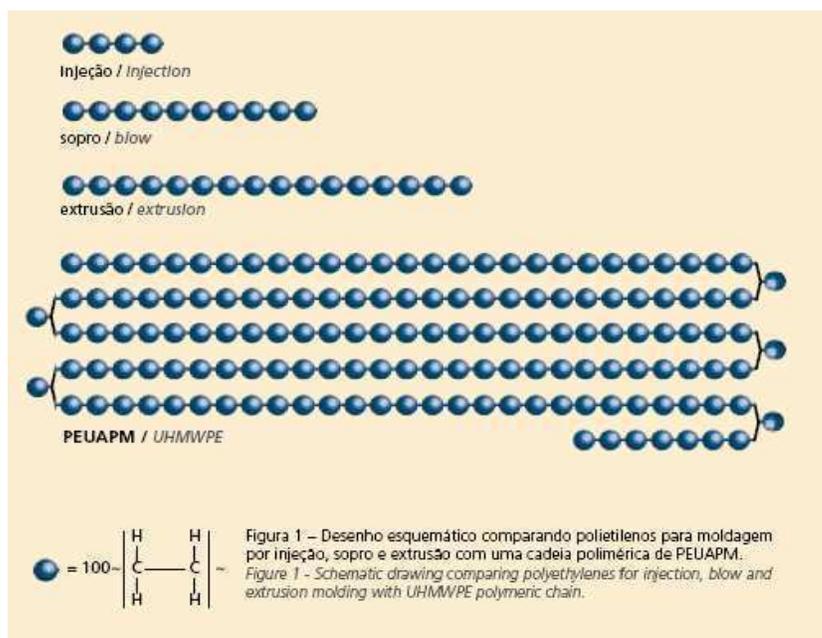
### 3.2.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (PEUAPM) faz parte do grupo das poliolefinas e possui um peso molecular cerca de 10 vezes maior que o das resinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), ou ainda 50 a 80 vezes maior que os polietilenos convencionais. O altíssimo peso molecular resulta em propriedades mecânicas excelentes, como alta resistência a abrasão e a agentes químicos, alta resistência ao impacto, baixo coeficiente de atrito, além de ser auto-lubrificante e não higroscópico (COUTINHO et al., 2003).

Dentre todos os Polímeros utilizados na área de implantes, o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é o que mais se adequa as propriedades requeridas. O PEUAPM é um polietileno com cadeias ultra longas e peso molecular de 2 milhões a 10 milhões g/mol. Assim como o PEAD (Polietileno de alta densidade), o PEUAPM é produzido em composições

especiais para aplicações como biomaterial. As diferenças básicas entre os PEUAPMs comuns e os para aplicações como biomaterial estão no grau de pureza do material, eliminando impurezas indesejadas, e no processo de esterilização a que o material é submetido. O altíssimo peso molecular do PEUAPM confere ao produto excelentes propriedades mecânicas permitindo o uso em aplicações em que alto desempenho é requerido (Braskem, 2009).

A Figura 1 ilustra um esquema da estrutura molecular do PEUAPM e compara qualitativamente a diferença na ordem de grandeza da cadeia polimérica de um polietileno comum para injeção, sopro e extrusão e o PEUAPM.



**Figura 1.** Esquema ilustrativo da Estrutura molecular do PEUAPM

Fonte: Braskem, 2009.

Duas propriedades determinam a prioridade na pesquisa e aplicação deste polímero como biomaterial, particularmente em implantes ortopédicos. A primeira é o módulo de elasticidade, que é o mais próximo do osso dentre os materiais mais utilizados. A segunda refere-se às propriedades tribológicas do PEUAPM que são superiores aos demais polímeros (RATNER et al., 1996; NICHOLSON, 2002; PARK E LAKES, 2007).

Em relação à composição química, podemos ressaltar que o PEUAPM tem uma estrutura aparentemente simples, composto somente por hidrogênio e carbono (COUTINHO et al., 2003).

Por apresentar características mecânicas superiores às do PEAD em muitos aspectos interessantes à implantologia, o PEUAPM tornou-se um substituto do PEAD para aplicações de implantes. Atualmente, uma grande parte dos copos acetabulares dos implantes de quadril, por exemplo, são feitos de PEUAPM. No entanto, há resultados de pesquisas sobre copos acetabulares extraídos de implantados mostrando que uma parte deles apresentou falhas, como o desprendimento de partículas ao longo do uso e afundamento da cavidade do copo. No primeiro caso, o corpo implantado pode reagir contra a presença de tais partículas e provocar o encapsulamento das mesmas (com possível paralisação da prótese) ou reações inflamatórias, ambos indesejáveis. No segundo caso, o movimento do implante fica prejudicado e pode chegar ao ponto de causar a perda de função da prótese (ORAL et al., 2007).

Experiências clínicas têm demonstrado fenômeno de desgaste da ordem de 0,1-0,3 mm/ano em termos de desgaste linear (esfera da prótese femural penetrando a cavidade do copo acetabular). O desgaste mecânico gera partículas que terminam por serem transferidas aos tecidos à sua volta. A presença de partículas de desgaste determina a ativação de processo inflamatório e ativação de macrófagos que podem, em última instância, causar a imobilização da prótese. Já é determinado que a imobilização da prótese induzida pelos detritos de desgaste é a maior causa de falha a médio/longo prazo de próteses ortopédicas (KURTZ et al., 1998).

Durante o processo de esterilização do PEUAPM com raios gama, percebeu-se a indução de quebras de cadeia, com exposição de radicais livres, e o surgimento de reticulações entre as moléculas de PEUAPM. Estudos mostram que as reticulações aumentam o módulo de elasticidade do PEUAPM, melhorando o comportamento mecânico do mesmo. No entanto, os radicais livres liberados aceleram o processo de degradação do polímero e reduzem sua biocompatibilidade. Tratamentos térmicos pós irradiação, com fusão dos

cristais levam a presença de radicais livres residuais a níveis imperceptíveis, prevenindo a oxidação a longo prazo. Porém, as moléculas reticuladas dificultam o processo de recristalização, com conseqüente redução no grau de cristalização. Portanto, se por um lado o tratamento com raios gama ajuda a aumentar as propriedades mecânicas, por outro, ou determina uma maior possibilidade de degradação do material e conseqüente redução da biocompatibilidade ou causam uma redução das propriedades mecânicas pela redução do grau de cristalinidade (ORAL et al., 2007).

Determinou-se também que o  $\alpha$ -tocoferol (Vitamina E) ajuda a evitar a formação de radicais livres quando incorporado ao PEUAPM previamente a este ser submetido ao tratamento por raios gama, sem prejudicar o efeito de esterilização do mesmo. Vale registrar que a vitamina E, necessária aos vertebrados, tem efeito lubrificante que pode ajudar a reduzir o desgaste em juntas, a exemplo da esfera e do copo acetabular de implantes femurais-acetabulares. No entanto, há registros de redução do grau de cristalização do PEUAPM quando a vitamina E é empregada (BRACCO, et al., 2006).

O peso molecular extremamente elevado do PEUAPM proporciona a esse polímero uma viscosidade tão alta no estado fundido 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. Os métodos empregados são moldagem por compressão, prensagem e extrusão por pistão. Nos dois últimos casos são obtidos produtos semi-acabados em forma de chapas ou tarugos para acabamento posterior por usinagem (COUTINHO et al., 2003).

### **3.3 Biocerâmicas**

Devido ao aumento do número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, fez-se necessário classificá-los em grupos distintos. Em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas em bioinertes e bioativas (AOKI, 1998; VALLET-REGÍ, 1997). De acordo com a Conferência da Sociedade Européia

para Biomateriais realizada na Inglaterra em 1986 (WILLIAMS, 1987), o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que mínima, devendo, por este motivo, ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado, tendo sido definido por June Wilson (WILSON, 1997), como sendo um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material. Como exemplos de biocerâmicas bioinertes podemos citar a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (AOKI, 1998; VALLET-REGÍ, 1997). Por outro lado, uma biocerâmica bioativa (termo ainda aceito) é definida como aquela que induz uma atividade biológica específica (WILLIAMS, 1987). Como exemplos destas últimas destacam-se a hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], o fosfato tricálcico [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] e os biovidros.

### 3.3.1 Fosfatos de Cálcio

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por não apresentarem toxicidade local ou sistêmica (biocompatibilidade), ausência de respostas de corpo estranho ou inflamações, aparente habilidade em interagir com o tecido hospedeiro e se assemelham à composição do osso (SANTOS et al, 2005).

Esses materiais têm sido amplamente utilizados em aplicações que requeiram baixa ou nenhuma sustentação. Em cirurgias ortopédicas, essas cerâmicas têm sido usadas para preenchimento de defeitos ósseos em consequência da remoção de ossos doentes ou defeituosos. Recobrimentos densos ou porosos de cerâmica de fosfato de cálcio são frequentemente aplicados em materiais de boa resistência mecânica para fixação biológica ou osseointegração de implantes de sustentação como hastes de quadril e raízes de dentes artificiais (MIAO, 2004).

Os fosfatos de cálcio podem ser definidos a partir da relação atômica entre os átomos de cálcio e fósforo - Ca/P. Esta relação varia de 0,5 a 2,0 e formam diferentes fases conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Fórmula e razão Ca/P das fases de apatita.

Ca/ P	Nome	Fórmula
2,0	Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
1,67	Hidroxiapatita (HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
1,5	Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,5	Fosfato Tricálcico ( $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
1,33	Fosfato Octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,0	Fosfato Dicálcio Dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,0	Fosfato Dicálcio (DCP)	$\text{CaHPO}_4$
1,0	Pirofosfato de Cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
1,0	Pirofosfato de Cálcio Dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,7	Fosfato Heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$
0,67	Dihidrogênio Fosfato Tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$
0,5	Fosfato Monocálcico Monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,5	Metafosfato de Cálcio ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Fonte: AOKI,1988

De forma genérica, as biocerâmicas de fosfato de cálcio degradam, com uma velocidade dada pela seguinte ordem:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . A reabsorção do material que representa esta degradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local no meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, como a fagocitose, a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local (KAWACHI et al., 2000).

Os fosfatos de cálcio podem ser produzidos por uma série complexa e lenta de reações de síntese utilizando, principalmente, hidróxido ou carbonato de cálcio e ácido fosfórico. Ao final dessas reações obtêm-se as cerâmicas na forma de um pó, isto é, um aglomerado de partículas em simples justaposição, mantidas juntas por ligações muito fracas, resultando baixas propriedades mecânicas (ROSA et al., 2000). As reações de síntese dos fosfatos de cálcio têm sido realizadas por precipitação em soluções aquosas, reações no estado sólido, métodos hidrotérmicos, processo sol-gel, e mais recentemente, micro emulsão (FINISIE et al., 2001).

### 3.3.1.1 Bioatividade dos Fosfatos de Cálcio

Materiais definidos como cerâmicas bioativas são os que são capazes de exercer alguma influência biológica em tecidos e são influenciados por estes. São quimicamente compostos por espécies atômicas utilizadas em ciclos biológicos e são geralmente fosfatos de cálcio (BARBUCCI, 2002).

Biocompatibilidade corresponde à compatibilidade fisiológica de longa duração. Um material biocompatível não pode ser nocivo ao material biológico em contato e não pode causar reações imunológicas. Os corpos biológicos reagem a um invasor indesejado de forma a tentar destruí-lo ou encapsulá-lo em uma parede biológica impenetrável (SHACKELFORD, 1999).

Bioatividade é uma resposta interfacial dos tecidos em direção ao material e que resulta ao final na fixação do tecido ao material. Nos ossos, a bioatividade de um material pode ser subdividida em *osteoidução* (bioestimulação celular e/ou atividade do tecido ósseo para reparar ou crescer, devido à liberação de íons no ambiente biológico) e *osteodução* (processo em que osso é direcionado a se conformar à superfície do material).

Materiais bioativos estão sujeitos a reabsorção biológica (processo de remoção de material para biodegradação exercido pelo ambiente biológico) ou podem apresentar estabilidade biológica (capacidade do material de resistir às mudanças no ambiente biológico).

A hidroxiapatita, sendo similar ao produto estável encontrado nos ossos é termodinamicamente estável neste ambiente e, portanto bio-estável nos ossos. Além disso, a hidroxiapatita confere à superfície boa bio-conexão e bio-adesão (os estados resultantes entre tecido e material pela conexão mecânica ou química, respectivamente). O uso de hidroxiapatita é recomendado não só por sua total tolerância biológica, como também por sua habilidade de influenciar o crescimento de ossos neo-formados e de ser envolvida por eles (osteoidução e osteodução).

Pela característica da HAp de ser bioativa e osteodutora (BARBUCCI, 2002), ossos podem se fixar às Hidroxiapatitas porosas através do crescimento intrusivo dos tecidos ósseos aos poros, levando a um inter-travamento

mecânico, quando os poros possuem tamanho superior a  $100\mu\text{m}$  (SHACKELFORD, 1999).

### 3.3.1.2 Hidroxiapatita

Dentre os fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HAp), com fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Figura 2), foi um dos primeiros materiais estudados em procedimentos cirúrgicos, principalmente devido a sua similaridade com o componente inorgânico dos ossos e dentes (TROMMER, 2009). A principal diferença entre a hidroxiapatita sinterizada e o mineral osso é a sua alta cristalinidade e a ausência de carbonato. Isto resulta em uma taxa de biodegradação menor em comparação com o mineral ósseo nanocristalino (TADIC, 2004). A hidroxiapatita pertence à família das apatitas, termo que designa um conjunto de compostos que possuem estruturas similares, mas que não apresentam necessariamente a mesma composição (TROMMER, 2009).

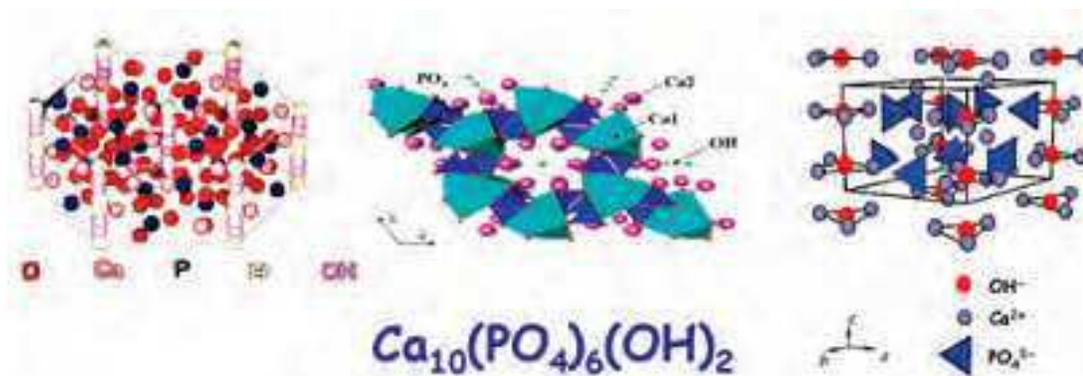
Essa similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos faz da hidroxiapatita um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos, pois favorece o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. Ela, também, possui a capacidade de trocar íons com o meio fisiológico levando ao equilíbrio entre implante e osso (AOKI, 1991; LEGEROS, 1991). A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolos, fazendo com que moléculas de água, além de proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície, induzindo, assim, a regeneração tecidual (HENCH, 1998).

Essa cerâmica é termodinamicamente estável em pH fisiológico e participa ativamente das ligações ósseas, formando forte ligação química no entorno do tecido ósseo (VAZ et al., 2006; ROSSI et al., 2006) Esta propriedade tem sido explorada para recuperação óssea rápida após traumas

mais complexos ou cirurgias. Ela é também osteocondutora, ou seja, favorece o desenvolvimento de células ósseas (AOKI, 1991; KAWACHI, 2000).

Tachibana (2003) utilizou grânulos de hidroxiapatita na reparação de tecido ósseo em fêmur de humanos e a análise histológica revelou que a periferia da área implantada ficou completamente envolvida por osso; em algumas áreas, os grânulos ficaram parcialmente em contato com o osso e o restante foi recoberto por tecido fibroso, podendo-se concluir que os grânulos de hidroxiapatita estão sujeitos ao processo de biodegradação e que não ocorrem, nesses casos, reações de corpos estranhos.

O sucesso do uso de cimento de hidroxiapatita em cirurgias de correção de defeitos em ossos temporais foi observado em 97% dos casos; a reparação foi adequada e a reconstrução permaneceu estável (KVEON, 2004).



**Figura 2.** Estrutura química e célula unitária da hidroxiapatita.

A produção de hidroxiapatita para uso biomédico tornou-se importante graças à alta compatibilidade com tecidos ósseos. Porém, devido a sua resistência mecânica não ser muito alta, aplicações de implante de objetos baseados em fosfatos de cálcio cerâmicos são, apesar de numerosas, limitadas àqueles implantes ósseos sobre os quais grandes cargas não são aplicadas (BARBUCCI, 2002). A HAp é, no entanto, 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 (AZEVEDO et al., 2007).

A utilização como cobertura de implantes metálicos tem duas funções principais (BARBUCCI, 2002):

- a) preservar o substrato e prevenir seu contato com fluidos biológicos.
- b) permitir a ancoragem dos tecidos o mais naturalmente possível.

Essa camada de HAp é produzida por plasma-spray sobre os implantes de liga de Co-Cr ou titânio (SHACKELFORD, 1999). Um desempenho ótimo é obtido com camadas da ordem de 25-30 micrômetros.

A fixação mecânica de implantes usando a HAp é de 5 a 7 vezes superior à dos implantes sem a aplicação superficial de HAp. A fixação mecânica superior se explica pela mineralização dos ossos diretamente sobre a superfície da HAp (não sendo necessário que a camada de hidroxiapatita seja porosa), com sinais de camadas intermediárias de tecidos fibrosos (SHACKELFORD, 1999).

O sucesso dessa técnica de cobertura da superfície metálica com uma fina camada de hidroxiapatita levou a um uso generalizado da aplicação de HAp em próteses femurais-acetabulares.

A média da força máxima de bio-conexão/bio-adesão do osso à hidroxiapatita é da ordem de 50 MPa com desvio padrão de 20 MPa (BARBUCCI, 2002).

### **3.4 Compósitos**

A combinação de dois ou mais materiais de classes diferentes, denominados compósitos, permite obtenção de melhor desempenho, pois as propriedades individuais de cada um podem ser somadas, potencializando as possibilidades de utilização do implante. Esta tem sido importante estratégia na elaboração de implantes mais biocompatíveis e com menor incidência de falhas (TURRER E FERREIRA, 2008).

O objetivo principal de produzir um compósito é a obtenção de um sistema com propriedades superiores às dos componentes unitários. Compósitos bioativos envolvem geralmente a matriz, que confere propriedades mecânicas, físicas e químicas ao implante, e uma fase bioativa, que assegura a

interação favorável entre implante e tecido vivo através da interface, adesão e proliferação celular. Atualmente existem muitas pesquisas com biomateriais com composições e concentrações diversas, permitindo maior especificidade na indicação de utilização dos mesmos. Um exemplo importante é o tecido ósseo. O osso é um compósito natural constituído por interfaces entre a fase mineral e a fase celular. Esta interface microestrutural apatita-colágeno é a base para o desenvolvimento de compósitos com objetivo de substituir tecido ósseo. Compósitos de matriz polimérica (proporciona ductibilidade e outras propriedades necessárias à substituição óssea), contendo partículas de componente bioativo (promove a adesão e proliferação celular a partir da superfície do implante) apresentam-se como escolha natural para substituição óssea (TURRER E FERREIRA, 2008).

#### 3.4.1 Processamento de compósitos de Hidroxiapatita e PEUAPM

O processamento mais simples do compósito é feito pela mistura mecânica a frio das partículas sólidas de PEUAPM e HAp, com posterior fusão da mistura (conformação a quente ou outro método) (FANG et al., 2004). Esta forma de processamento é simples, mas a ligação interfacial é fraca por ser baseada apenas no inter-travamento mecânico entre matriz e fase dispersa (FANG et al., 2004). Nesta forma de processamento também não é de se esperar uma dispersão de HAp na matriz de PEUAPM melhor no material obtido pós-fusão do que a alcançada na mistura mecânica a frio dos componentes do compósito. Se for requerido determinado tamanho de partícula de HAp no compósito, deve-se trabalhar o material para atingir o objetivo antes de se realizar a mistura com o PEUAPM particulado. Se for desejada uma determinada concentração de HAp na matriz de PEUAPM, deve-se trabalhar na proporção volumétrica dos materiais envolvidos na mistura. Wang e Bonfield (1997) obteve uma combinação ótima de desempenho mecânico e biológico com HAp na concentração de 40% em volume no compósito com PEUAPM, com propriedades mecânicas comparáveis às dos ossos corticais.

A movimentação da HAp no PEUAPM fundido é dificultada pelo tamanho das partículas de HAp e pela viscosidade do PEUAPM, ambos os fatores dificultando a penetração de partículas de HAp nas ilhas de PEUAPM fundido (FANG et al., 2004).

Fang e colaboradores (2004) conseguiram uma distribuição de nanopartículas de HAp em PEUAPM através do processamento por moinho de bolas e utilizando parafina líquida (óleo) como plastificante. Com isso, atingiu resultado de melhoria das características mecânicas do compósito relativas ao PEUAPM puro (~90% de aumento no módulo de Young), a que atribui à boa dispersão das nanopartículas de HAp.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Local da Pesquisa**

O desenvolvimento das formulações, bem como a obtenção dos compósitos hidroxiapatita/PEUAPM, foi realizado em Salvador, BA. As caracterizações físico-químicas e microestruturais dos compósitos foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

### **4.2 Materiais**

#### **4.2.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular**

Considerando as características exigíveis do PEUAPM avaliadas neste trabalho e a disponibilidade no mercado local, o material escolhido foi o PEUAPM UTEC(R) 3040, Braskem (anexo A).

#### **4.2.2 Hidroxiapatita**

Na fase investigativa a hidroxiapatita foi obtida de osso bovino.

Na fase de desenvolvimento a hidroxiapatita (fosfato de cálcio com razão Ca/P 1,67) foi desenvolvida pelo Grupo de Biomateriais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

## **4.3 MÉTODOS**

### **4.3.1 Introdução**

Devido às características do PEUAPM, principalmente relativas à sua alta viscosidade no estado fundido, o mesmo não pode ser processado

utilizando-se métodos usuais de produção de peças de materiais plásticos como injeção, extrusão e sopro. As formas mais utilizadas de produção envolvendo o PEUAPM são a produção de chapas pela utilização de prensas térmicas e tarugos pela utilização de extrusoras por pistão. No Brasil ainda são poucas as indústrias preparadas para produzir peças de PEUAPM e os processos industriais disponíveis são focados em produção de peças de grande volume. Desta forma, o apoio de indústrias para o desenvolvimento desta pesquisa foi impossibilitado pela inexistência de indústrias que produzem peças de PEUAPM na região em que a pesquisa foi desenvolvida e pelo grande volume de material que seria necessário para produzir amostras, caso o apoio de indústrias fosse obtido.

Por outro lado, equipamentos laboratoriais capazes de produzir as amostras necessárias também não estavam disponíveis para o desenvolvimento da pesquisa, seja pela indisponibilidade de laboratórios que contam com tais equipamentos, seja pelo alto custo de aquisição dos mesmos.

A preparação das amostras utilizadas neste trabalho demandou o desenvolvimento de um conceito de processo de produção que envolveu o método de preparação das formulações e o desenvolvimento de um equipamento capaz de produzir as amostras em si. A Figura 3 apresenta uma visão geral da metodologia utilizada para produção das amostras.



**Figura 3.** Visão geral do método de desenvolvimento deste trabalho de pesquisa  
Fonte: arquivo próprio

#### 4.3.2 Metodologia Investigativa

Buscando a aquisição de conhecimentos práticos básicos sobre o comportamento da hidroxiapatita em compósitos com PEUAPM, a obtenção da HAp foi inicialmente feita a partir de ossos bovinos. Um pedaço de osso bovino foi adquirido em um estabelecimento comercial de produtos veterinários e foi serrado para obtenção do pó de hidroxiapatita. O pó obtido foi peneirado com peneira de uso doméstico para separação dos grânulos menores dos de maior dimensão.

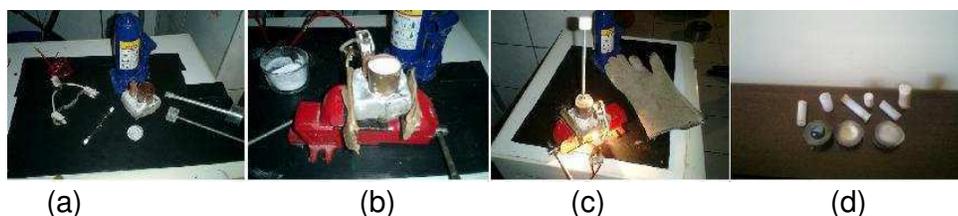
Objetivando a eliminação da parte orgânica o pó foi embebido em hipoclorito de sódio de uso residencial por 48 horas. O material foi então lavado com água corrente e levado a forno comum para secagem a uma temperatura aproximada de 300°C. O material preparado desta forma foi utilizado em alguns testes e apresentava escurecimento durante a fase de aquecimento do compósito (200°C), o que indicou que a parte orgânica não havia sido completamente eliminada.

Em uma segunda fase de testes, peróxido de hidrogênio foi utilizado na tentativa de obter-se uma eliminação mais eficiente das matérias orgânicas e para clareamento da hidroxiapatita. O escurecimento durante a fase de aquecimento foi reduzido, porém não eliminado, indicando mais uma vez que matéria orgânica ainda existia no material.

Os compósitos foram preparados pela mistura da hidroxiapatita bovina ao PEUAPM na proporção de 20%/Vol. O material era colocado dentro do tubo da ferramenta protótipo e a resistência de aquecimento era acionada. Após um tempo de aquecimento de aproximadamente 10 minutos, pressão era aplicada manualmente ao material com o uso de um êmbolo. A pressão era mantida por algum tempo para obtenção da compactação máxima. O aquecimento era desligado e após o resfriamento, o compósito era retirado de dentro do tubo aplicando-se novamente pressão com um êmbolo.

Na falta de equipamento disponível que fosse capaz de gerar o aquecimento e compressão do PEUAPM, o desafio no início deste trabalho foi o de criar um equipamento capaz de produzir peças de PEUAPM de pequeno

volume e com baixo investimento, a ser utilizado, principalmente, para adquirir conhecimentos básicos sobre o processamento do PEUAPM. Após algumas experimentações preliminares, o equipamento protótipo apresentado na Figura 4 foi concebido e produzido.



**Figura 4.** (a) Componentes do equipamento protótipo. (b) Equipamento montado com PEUAPM na cavidade. (c) Equipamento em aquecimento. (d) Amostras produzidas.  
Fonte: arquivo próprio

Apesar de bastante rústico, o equipamento atingiu alguns objetivos importantes:

- Peças de PEUAPM de pequeno volume foram produzidas.
- Foram feitas as primeiras composições de PEUAPM com hidroxiapatita bovina.
- Um conhecimento prático sobre o processamento do PEUAPM foi obtido.
- Os materiais obtidos foram submetidos à avaliação preliminar com resultados satisfatórios.
- Os conhecimentos adquiridos no processo de experimentação com este equipamento permitiu partir para a concepção de um equipamento tecnologicamente mais avançado e com melhores características de controle do processo de produção.

### 4.3.3 Metodologia Desenvolvida

#### 4.3.3.1 Preparação da Hidroxiapatita em Laboratório

Para a obtenção de pó cerâmico de hidroxiapatita foi utilizado o método empregado pelo Grupo de Biomateriais da Universidade Federal de Campina

Grande – UFCG. O processo de reação por via úmida utilizando como reagentes o hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  e ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). As quantidades das soluções foram estequiometricamente determinadas de acordo com os valores das relações atômicas ou razões entre os átomos de cálcio e fósforo - Ca/P, relativas à hidroxiapatita (Ca/P 1.67). O processo de sinterização dos pós para esta razão Ca/P foi de 900 °C por 2 horas.

#### 4.3.3.2 Preparação das Formulações dos Compósitos

A preparação das amostras dos compósitos foi realizada por mistura a frio dos componentes PEUAPM e Hidroxiapatita nos volumes apropriados para atingir as proporções desejadas (Figura 5).



Figura 5. PEUAPM em pó, hidroxiapatita preparada em laboratório e ferramentas de medição de volume utilizadas.  
Fonte: arquivo próprio

As proporções volumétricas escolhidas foram de 2,5; 5,0; 10 e 43 %/Vol de hidroxiapatita na matriz de PEUAPM. As formulações com menor volume de HAp (2,5; 5; 10 %/vol) permitem avaliar melhor as interfaces entre a matriz e o material disperso, enquanto a proporção maior (43%) permite avaliar as características do compósito com volume de HAp disperso equivalente ao existente nos ossos.

Para cada amostra a ser preparada foi determinado o volume final da mistura de componentes necessária para a produção da mesma. Posteriormente, determinou-se o volume de PEUAPM e de HAp necessários para compor a mistura. A aplicação de compressão sobre o PEUAPM em pó, conforme recebido do fornecedor, não gera uma redução de volume perceptível. Já a compressão sobre o pó de hidroxiapatita leva a uma redução de volume da ordem de 40%. Desta forma, uma simples medição de volume do PEUAPM conforme recebido é suficiente para a formulação. Por outro lado, torna-se necessário medir o volume de hidroxiapatita após compactação, para se obter uma melhor precisão na formulação volumétrica do compósito.

É necessário misturar adequadamente o PEUAPM e a HAp para se obter uma dispersão homogênea. Durante o processo de compressão a quente, não se espera nenhum movimento das partículas de HAp na matriz de PEUAPM, devido à grande viscosidade do mesmo. Assim, toda a qualidade da dispersão é determinada neste processo de mistura dos componentes.

Para se obter uma melhor dispersão da HAp na matriz de PEUAPM, a mistura dos componentes foi peneirada várias vezes, intercaladas por movimentos do recipiente para movimentação da mistura.

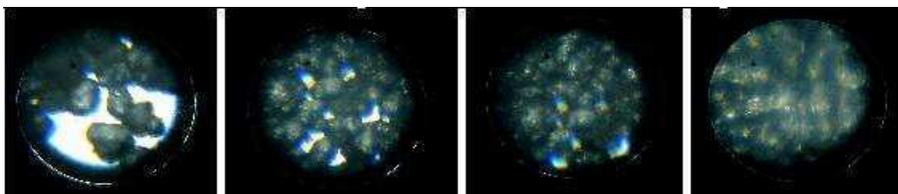
Uma vez preparado o material componente das amostras conforme descrito acima, o próximo passo foi introduzir o material na cavidade da prensa térmica e iniciou-se o processo de compressão e aquecimento controlados.

#### 4.3.3.3 O Novo Equipamento de Produção

Para se produzir peças de PEUAPM por fusão e compressão foram necessários aplicar ao material uma compressão da ordem de 70 Kg/cm<sup>2</sup> e levar a temperatura do material a 210 °C (Braskem, 2009). Além disso, a amostra deve ser mantida na temperatura desejada por um tempo suficiente para que o material atinja completamente o equilíbrio de temperatura no estado fundido. O resfriamento do material também é de grande importância para determinar as características finais do mesmo, uma vez que é durante o resfriamento que se dá o processo de cristalização das moléculas de PE, por

volta dos 130 °C, que determinará características como o módulo elástico do material.

O processo de compressão conjunto com o aquecimento é determinante para o sucesso da produção de peças de PEUAPM. A condutividade térmica do PEUAPM no estado de pó é muito baixa e o aquecimento do material através das superfícies de contato com a fonte de calor é insuficiente para fundir o material no interior da peça. Devido à alta viscosidade do PEUAPM no estado fundido, quando os grânulos de pó são fundidos, eles mantêm sua forma original quase inalterada, pois não fluem, e as superfícies de contato com outros grânulos à sua volta são geralmente pequenas e insuficientes para uma eficiente transmissão do calor. Com a aplicação de compressão, os grânulos fundidos são achatados e deformados sobre os grânulos ainda sólidos aumentando a eficiência da troca de calor. Por outro lado, a compressão também se faz necessária para a eliminação dos gases que podem ficar aprisionados entre os grânulos de PEUAPM fundidos. Na Figura 6 é apresentado o efeito da compactação do PEUAPM quando no estado fundido. Note na primeira fotografia à esquerda como a região de contato entre os grânulos de PEUAPM pode ser mínimo, insuficiente para uma transmissão de calor necessária para a propagação da fusão.



**Figura 6.** Imagens de microscopia óptica de amostras obtidas, apresentando o efeito da compactação do PEUAPM enquanto no estado fundido. Da esq. para a dir. o grau de compactação é aumentado.

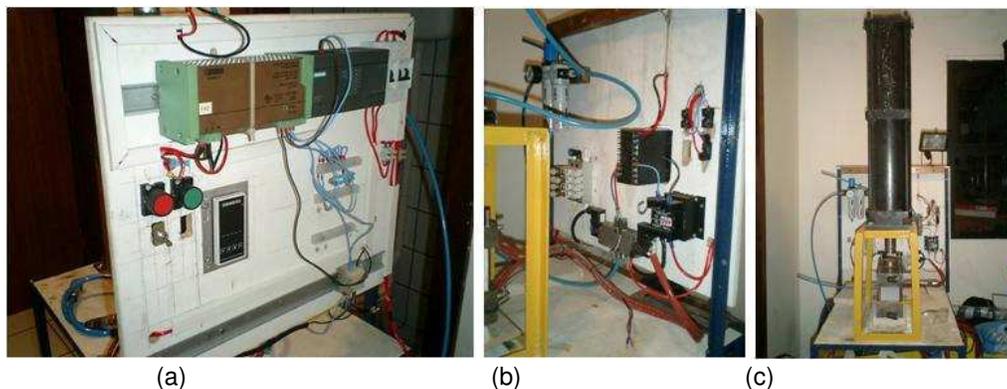
Fonte: arquivo próprio

Considerando o que foi descrito anteriormente, o equipamento para a produção de peças de PEUAPM deve ser capaz de:

- Aquecer o material e mantê-lo a uma temperatura controlada pelo tempo necessário para a fusão completa.

- Aplicar uma compressão controlada sobre o material pelo tempo necessário para a completa fusão e promover a eliminação dos gases do interior do mesmo.
- Resfriar o material de forma controlada para se influenciar, dentro do possível, a cristalização do material e para reduzir os tempos entre ciclos de produção.

A Figura 7 apresenta as visões frontal e traseira da bancada do novo equipamento desenvolvido.



**Figura 7.** Painel de controle; (a) visão da parte frontal do painel de controle; (b) visão da parte traseira do painel de controle e (c) visão da bancada de produção.

Fonte: arquivo próprio

O novo equipamento é capaz de atender as especificações requeridas e é composto por quatro sistemas:

- Sistema mecânico.
- Sistema elétrico e de automação.
- Sistema pneumático.
- Sistema de refrigeração.

O sistema mecânico é composto pela bancada de trabalho móvel, estrutura de suporte do cilindro e a ferramenta de produção em si. Na bancada são montados todos os componentes do sistema exceto o compressor e o reservatório de água de resfriamento. A estrutura de suporte do cilindro e da ferramenta de produção tem, além da função de montagem dos componentes, o objetivo de conter a ferramenta de produção quando comprimida pelo cilindro pneumático. A ferramenta de produção, que pode ser vista na Figura 8, é o único componente do sistema com projeto exclusivo para esta aplicação. Ela é

composta de duas placas de aquecimento e compressão e uma matriz para deposição do material a constituir o compósito, alinhadas por quatro eixos nas extremidades. Nas placas superior e inferior são instaladas as resistências de aquecimento e os sensores de temperatura e elas possuem um canal vazado para o circuito de resfriamento. Na placa superior é montado o macho da ferramenta que conjuntamente com a matriz darão forma às peças a serem produzidas.



**Figura 8.** Sistema de produção; (a) placas de aquecimento montada com componentes (b) sistema montado no conjunto e em produção.  
Fonte: arquivo próprio

O sistema elétrico e de automação é composto por três subsistemas:

- Subsistema de energia: composto por um disjuntor monofásico para proteção dos circuitos de 110V, um disjuntor bifásico para proteção das resistências cartucho, uma fonte 24V CC 5A para acionamento das válvulas eletro-pneumáticas.
- Subsistema de comando pneumático: composto por botoeiras para acionamento das válvulas eletro-pneumáticas e válvulas eletro-pneumáticas, que também fazem parte do sistema pneumático.
- Subsistema de controle de temperatura: composto por um controlador de temperatura, um relé de estado sólido, para comutação de energia para as resistências de aquecimento, resistências cartucho (220V 800W) para aquecimento da ferramenta de produção, sensores (tipo K para até 1200°C) para

leitura da temperatura da ferramenta de produção. O controlador de temperatura é programável, pode ser ajustado para a temperatura desejada e apresenta no visor a temperatura programada e a lida no momento. Uma vez determinada a temperatura de trabalho, o controlador fará a leitura do sensor de temperatura e acionará o fornecimento de energia às resistências para que a temperatura desejada seja atingida. Ele possui um controle PID e é capaz de acionar ou cortar a energia das resistências, através do relé de estado sólido, para regular a temperatura na faixa desejada.

Os componentes do sistema elétrico e de automação podem ser vistos na Figura 9 no painel frontal e traseiro.

O sistema pneumático é composto de compressor de ar com reservatório, lubrificador, válvulas eletro-pneumáticas, cilindro pneumático e mangueiras. O cilindro pneumático executa a compressão do material na ferramenta de produção e tem seus movimentos de extensão e recuo controlados pelas válvulas pneumáticas de acionamento elétrico. Através do lubrificador se controla a pressão no sistema e conseqüentemente a força de compressão que o cilindro pneumático exerce sobre a amostra. Na Figura 9 podem-se ver os componentes do sistema pneumático.

O sistema de refrigeração é composto por uma bomba d'água com acionamento elétrico, mangueiras, conectores de engate rápido e reservatório de água. No momento em que o resfriamento do molde se faz necessário, a bomba d'água é acionada e um fluxo de água percorre os canais de resfriamento do molde, reduzindo sua temperatura. Quando a temperatura desejada é atingida o sistema é desligado e o molde passa a se resfriar mais lentamente, dependendo somente da troca de calor com o ambiente. A Figura 9 mostra os componentes do sistema hidráulico e o sistema montado em operação.



**Figura 9.** Sentido horário: visão frontal do molde, visão traseira do molde com mangueiras do circuito de resfriamento conectadas, componentes do sistema hidráulico e bomba d'água acionada sobre o reservatório.

Fonte: arquivo próprio

#### 4.3.3.4. Produção das Amostras dos compósitos de PEUAPM e HAp

Para atender os objetivos deste trabalho, foram escolhidas as proporções volumétricas de 2,5; 5,0; 10 e 43 %/Vol de hidroxiapatita na matriz de PEUAPM. Na Figura 10, podem-se ver a ferramenta de produção preenchida com o material para a produção de um compósito e exemplos de placas de compósitos com diferentes formulações e espessuras.

Uma vez formulados os compósitos, o material é depositado na ferramenta de produção. A fase de ajuste do equipamento consiste em programar a temperatura desejada no controlador e ajustar a pressão da linha de ar comprimido. Para operação, aciona-se o controlador de temperatura e opera-se o cilindro pneumático para aplicação e alívio da pressão. O sistema de refrigeração é montado na ferramenta de produção somente no momento em que o resfriamento se faz necessário e a temperatura é controlada visualmente no painel digital do controlador de temperatura. Antes de se

acionar o resfriamento, a energia aplicada às resistências é cortada e o aquecimento é interrompido.



(a) (b)  
**Figura 10.** (a) Ferramenta de produção com material (b) amostras de placas produzidas  
Fonte: arquivo próprio

A partir das placas produzidas com as formulações a serem investigadas foram retiradas amostras para a realização das caracterizações.

#### 4.4 Caracterizações

##### 4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com a técnica de espectroscopia de infravermelho, foi observada a interação PEUAPM/Hidroxiapatita, através do surgimento de bandas características da hidroxiapatita no espectro da placa de PEUAPM. As amostras de PEUAPM/Hidroxiapatita foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier em um espectrômetro modelo Spectrum 400 FT Mid-IR PerkinElmer (UAEMa/CCT/UFCG) com varredura de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , sem a necessidade de preparação de pastilhas de KBr, já que todas as amostras estavam no estado sólido. As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. A microscopia eletrônica fornece informação morfológica e topográfica sobre superfícies de sólidos, necessária para se entender o comportamento de superfícies. As placas de PEUAPM/Hidroxiapatita foram caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de bancada, modelo TM 1000 HITACHI (UAEMa/CCT/UFCG). As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

#### 4.4.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

O EDX é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, no qual os elementos químicos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios-X emitido pela amostra. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual. As placas de PEUAPM/Hidroxiapatita foram caracterizados utilizando um microscópio eletrônico de bancada, modelo TM 1000 HITACHI (UAEMa/CCT/UFCG). As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

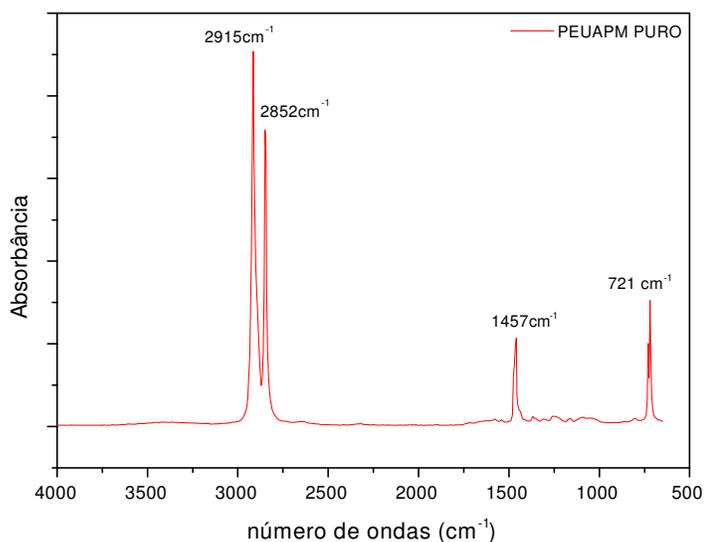
#### 4.4.4 Tensão Superficial

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 para todas as amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

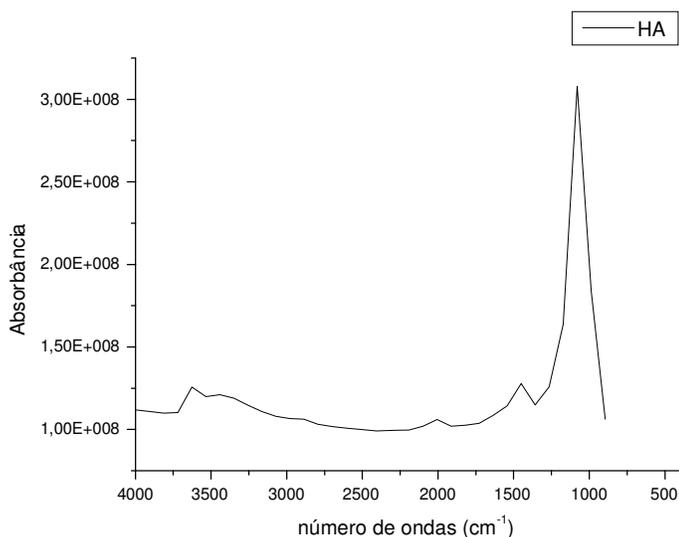
### 5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de IV referentes às amostras do PEUAPM, HAp e dos compósitos estão ilustrados nas Figuras 11, 12 e 13, respectivamente. O espectro obtido para amostra do PEUAPM apresenta conformidade com um espectro de hidrocarboneto alifático, podendo ser observados os picos das bandas característicos do PEUAPM. Destacam-se as bandas relativas às absorções relativas aos estiramentos simétricos/assimétricos dos grupos metila em  $2872\text{ cm}^{-1}$ ,  $2915\text{ cm}^{-1}$  e às deformações simétricas do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) em  $721\text{ cm}^{-1}$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$ .



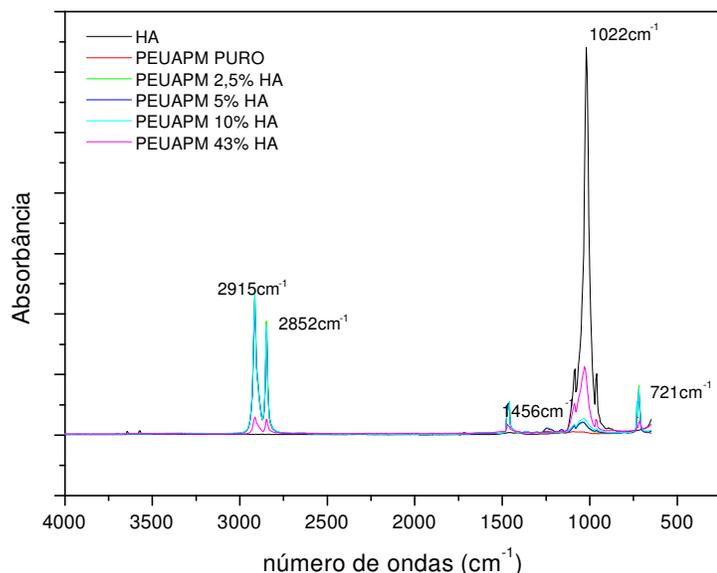
**Figura 11.** Espectro de FTIR do PEUAPM puro.

A Figura 12 mostra o espectro da amostra do pó de HAp. As bandas na região de  $963$ ,  $1022$ ,  $1088\text{ cm}^{-1}$  apresentadas no espectro de IV correspondem às vibrações de estiramentos e flexões do P- O dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ .



**Figura 12.** Espectro FTIR da hidroxiapatita.

A Figura 13 mostra os espectros de IV do PEUAPM, HAp e dos compósitos com 2,5, 5, 10 e 43% em volume de HAp particulada na matriz de PEUAPM. Observa-se a presença das bandas características do PEUAPM e da HAp em todas as composições. A intensidade destas bandas variou de acordo com o teor de HAp no compósito, isto é, quanto maior o teor de carga mais intenso é o pico da banda característica da HAp em 1022 cm<sup>-1</sup> e menos intenso os picos das bandas do PEUAPM em 1456, 2852 e 2915 cm<sup>-1</sup>. Destaca-se, contudo, a tendência da atenuação do espectro em 3500cm<sup>-1</sup> em todas as composições que pode ser atribuído a uma possível inibição por parte do PEUAPM, nas condições de preparação das amostras.

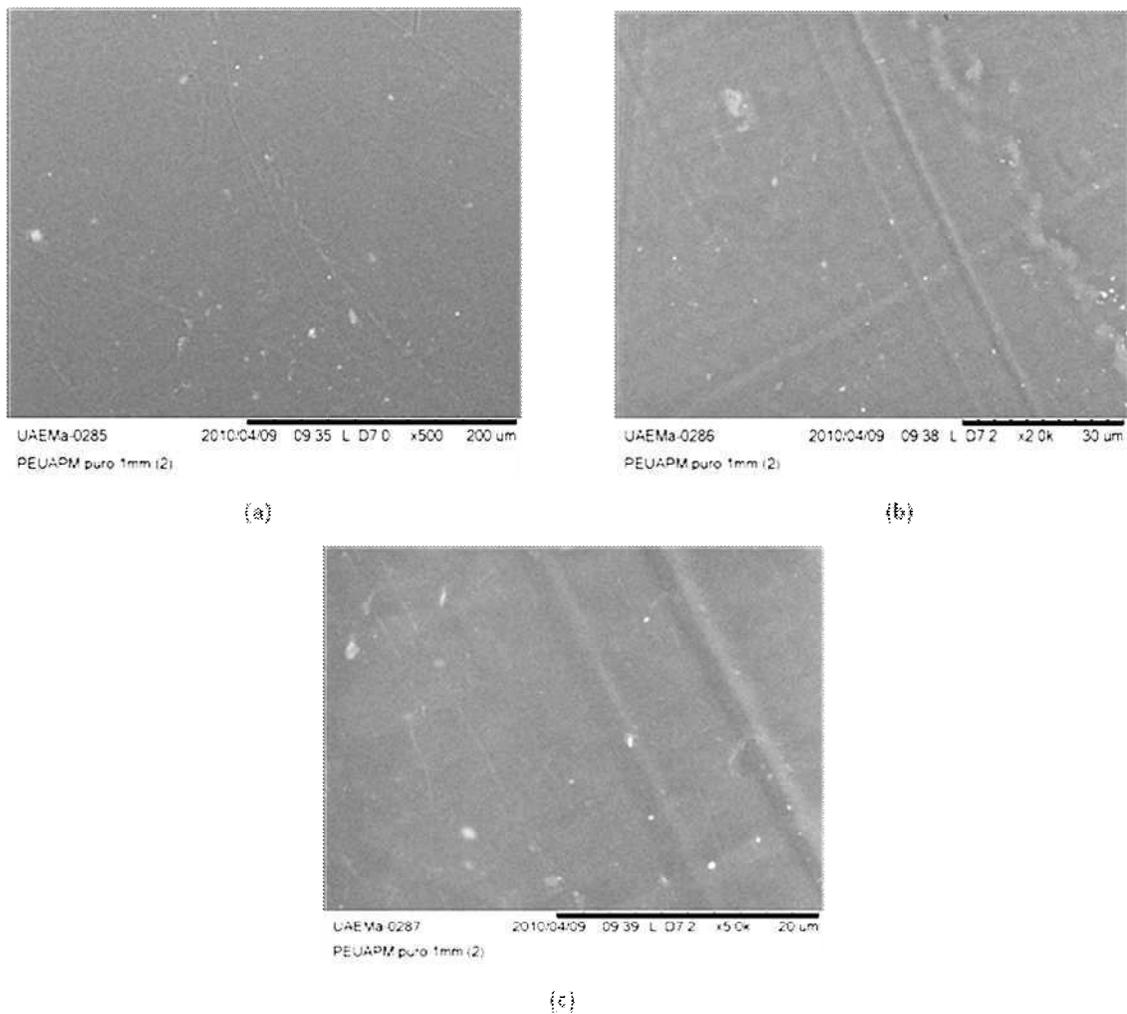


**Figura 13.** Espectros de FTIR do PEUAPM, HAp e dos compósitos com 2.5, 5, 10 e 43% em peso de HAp particulada na matriz de PEUAPM.

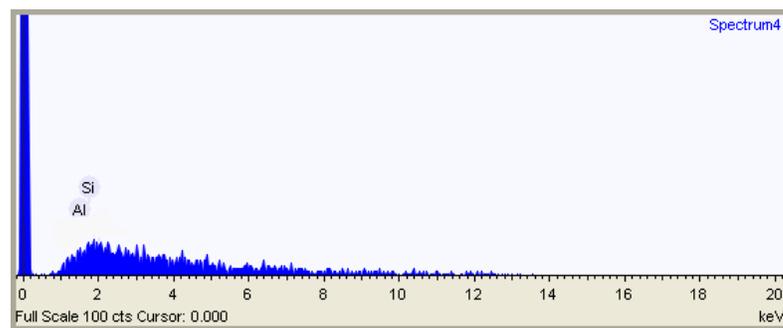
## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

As micrografias do PEUAPM e HAp puros e dos compósitos PEUAPM/HAp estão ilustradas nas Figuras 14 a 21.

As Figuras 14 e 15 apresentam as análises de MEV e EDX do PEUAPM. As micrografias apresentam ondulações geradas pelo molde nas regiões das análises (a, b e c). O resultado da análise de EDX mostrou traços de silício (Si) e alumínio (Al), elementos que não são componentes do material e pode ser atribuído pela presença de impurezas. A composição do PEUAPM é simples, se resume ao hidrogênio e carbono (H e C), prioritariamente. Porém o detector EDX utilizado apenas identifica os elementos químicos com número atômico superior a 11.



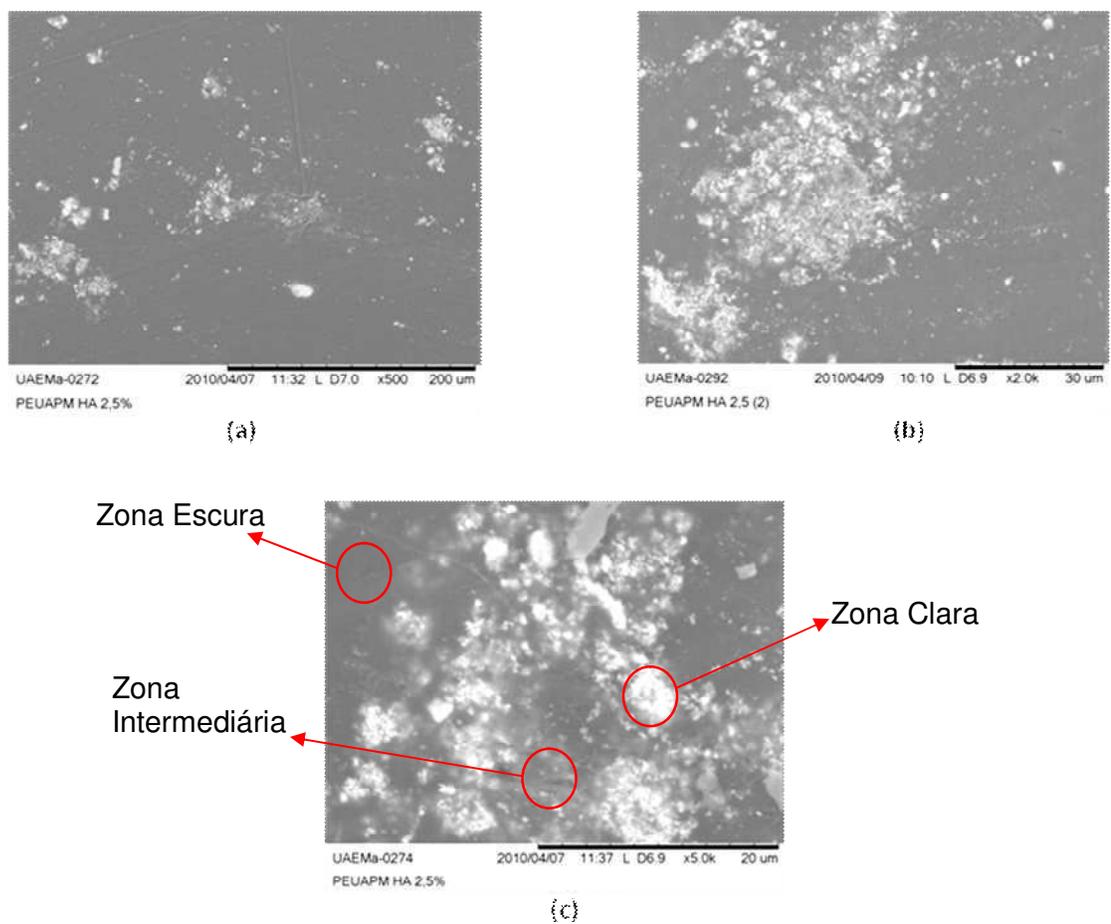
**Figura 14.** Micrografias do PEUAPM puro (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X



**Figura 15.** EDX do PEUAPM puro com aumento de 10000X

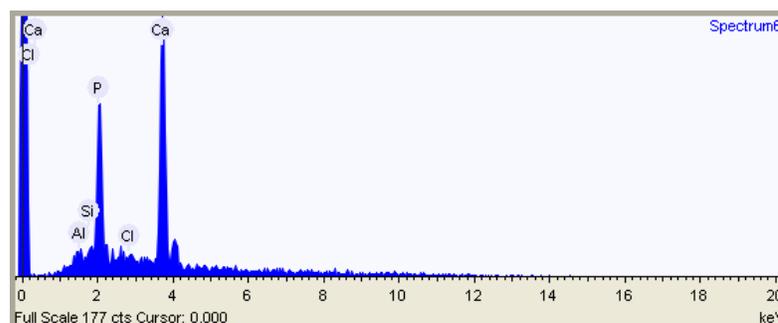
As Figuras 16 e 17 apresentam as análises de MEV e EDX do compósito PEUAPM com 2,5% de HAp. A micrografia com baixa magnificação (Figura

17a) revelou a não-uniformidade de dispersão da HAp na matriz de PEUAPM, com formação de aglomerados em alguns pontos da área analisada. A micrografia com maior magnificação (Figuras 17b) apresenta uma área com maior densidade de partículas de HAp com dimensões variadas. Na Figura 17c observa-se com mais nitidez a formação de 3 zonas na estrutura: zona rica em HAp (zona clara), zona rica em PEUAPM (zona escura) e zona de penetração da HAp na matriz (zona intermediária). O poder de penetração das partículas de HAp na matriz polimérica é limitado pela alta viscosidade do fundido do PEUAPM que reduz a mobilidade das cadeias e conseqüentemente dificulta a processabilidade desse polímero.



**Figura 16.** MEVs do PEUAPM 2,5% (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X

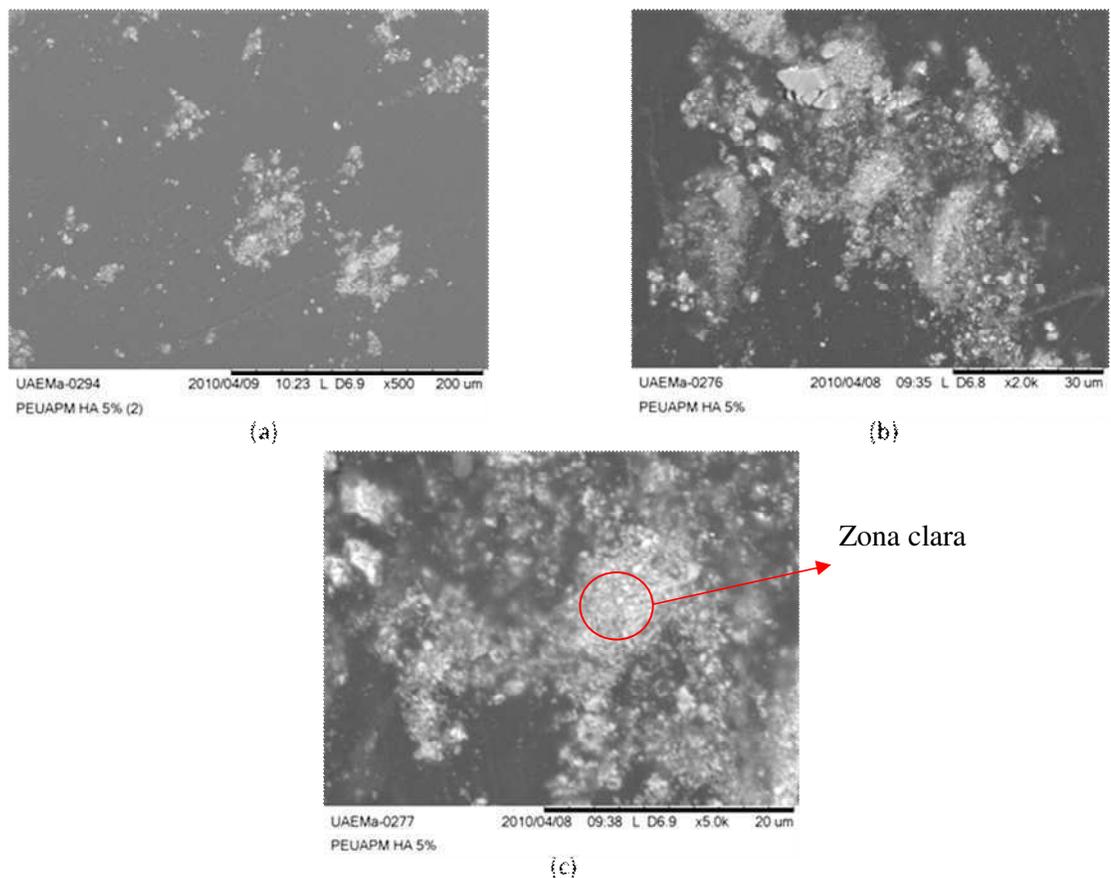
Na análise de EDX observa-se a presença dos elementos químicos Ca, P, e traços de Si, Al e Cl. Dessa forma, verifica-se que houve incorporação da HAp na matriz de PEUAPM.



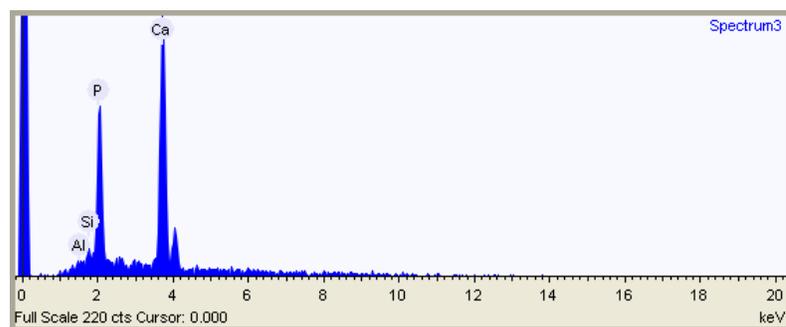
**Figura 17.** EDX do compósito PEUAPM com 2,5% de HAp com aumento de 2000 X

As Figuras 18 e 19 apresentam as análises de MEV e EDX do compósito PEUAPM com 5% de HAp. A Figura 19a revelou a não-uniformidade de dispersão da HAp na matriz de PEUAPM, com formação de aglomerados em alguns pontos da área analisada. Com o aumento da magnificação (Figura 19b e 19c) observa-se uma área com maior densidade de partículas de HAp com dimensões variadas. Na Figura 19c observa-se a formação das 3 zonas na amostra, porém a zona rica em HAp (zona clara) apresenta partículas com tamanhos menores e dispersão mais homogênea.

Na análise de EDX observa-se a presença dos elementos químicos Ca, P, e traços de Si e Al. Verificou-se que houve incorporação da HAp na matriz de PEUAPM.



**Figura 18.** MEVs do PEUAPM 5% (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X



**Figura 19.** EDX do PEUAPM 2,5% 2000 X

As Figuras 20 e 21 apresentam as análises de MEV e EDX do compósito PEUAPM com 10% de HAp. A não-uniformidade de dispersão da HAp na matriz de PEUAPM pode ser observada com a formação de aglomerados (Figura 21a). Na Figura 21b destaca-se a área referente aos aglomerados de partículas de HAp, zona rica em HAp, e observa-se partículas com tamanhos menores e bem dispersas. Na Figura 21c observa-se que há uma redução da

zona intermediária, revelando uma menor penetração das partículas de HAp na matriz de PEUAPM.

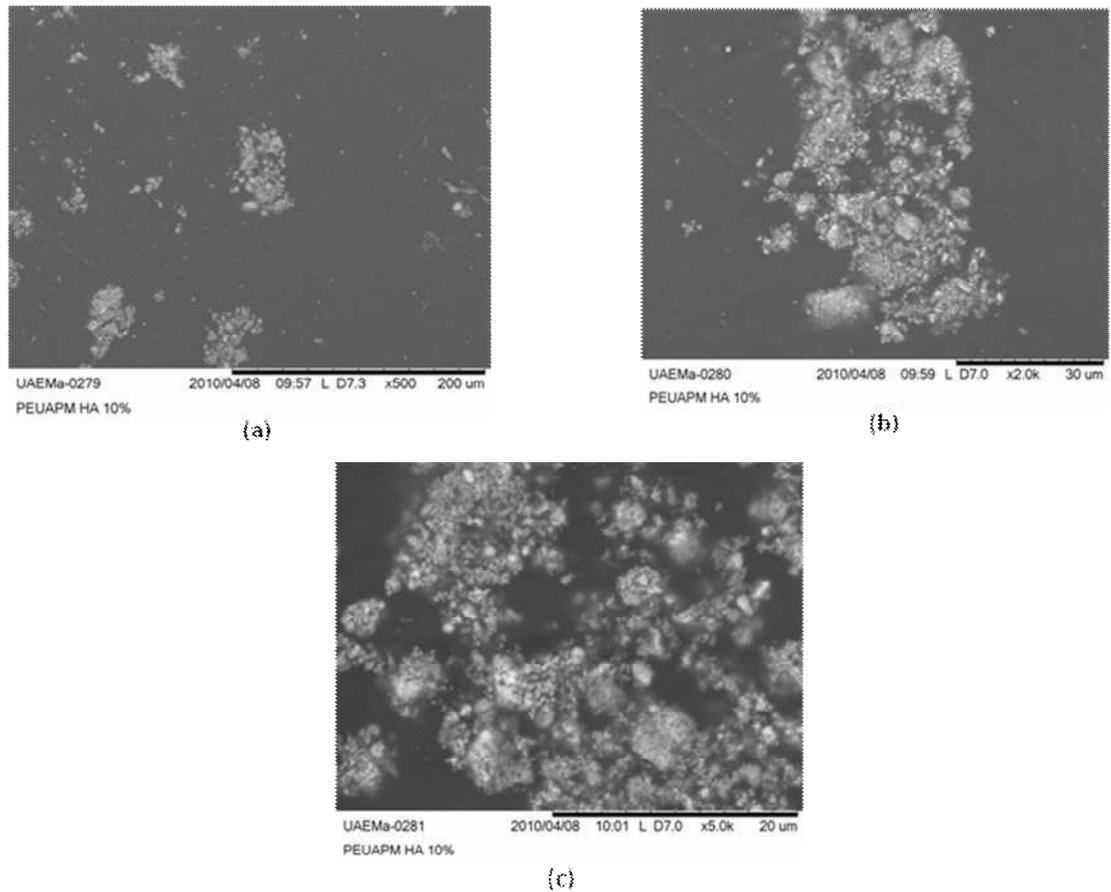


Figura 20. MEVs do PEUAPM 10% (a) 500 X; (b) 2000 X e (c) 5000 X

A análise de EDX apresentou os elementos químicos Ca, P, e traços de Al, comprovado a incorporação da HAp na matriz de PEUAPM.

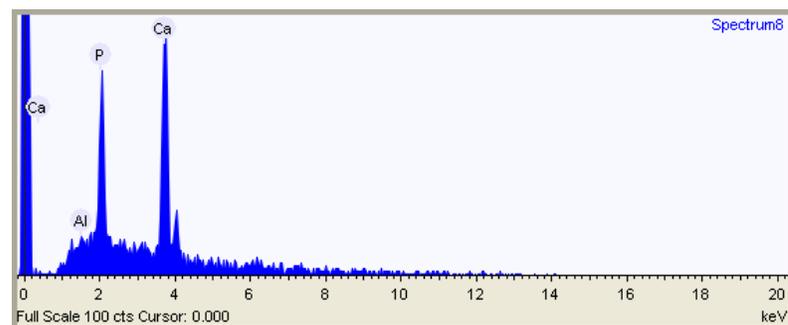
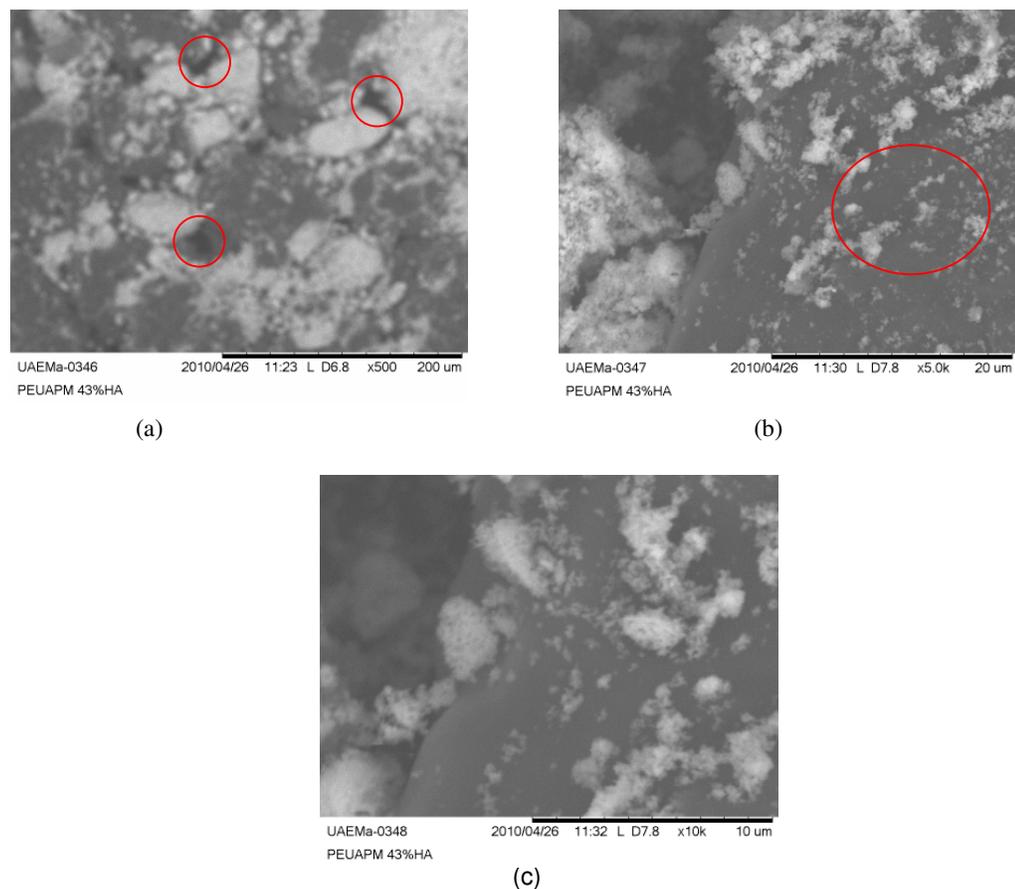


Figura 21. EDX do PEUAPM 10% 2000X

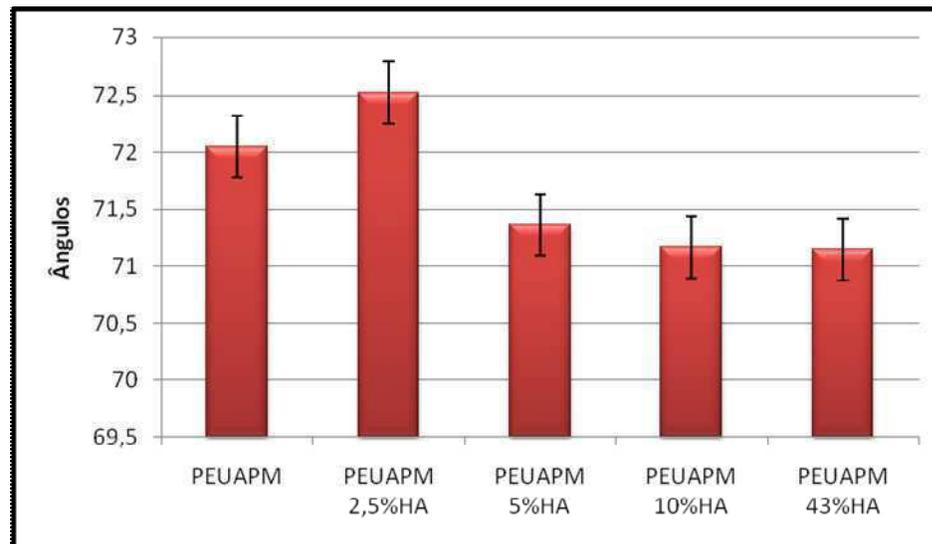
O compósito com percentual volumétrico de 43% de HAp foi estudado após as concentrações pré-estabelecidas (2,5; 5,0 e 10%Vol de HAp) com o propósito de avaliar morfologicamente a dispersão da biocerâmica num percentual mais elevado e correspondente ao percentual de HAp encontrado nos ossos . As morfologias apresentadas na Figura 22 revelam dois aspectos, o primeiro é o surgimento de poros que pode ser atribuído a segregação de fases entre os dois componentes (Figura 22a) e, o segundo aspecto é a dispersão de micropartículas da biocerâmica sobre à fase polimérica (Figura 22b).



**Figura 22.** MEVs do PEUAPM 43% (a) 500 X; (b) 5000 X e (c) 10000 X

### 5.3 Tensão Superficial

Os resultados da análise tensão superficial para o PEUAPM puro e placas de compósitos PEUAPM/HAp estão ilustrados na Figura 23.



**Figura 23.** Ângulos de contato para placa de PEUAPM puro e compósitos PEUAPM/HAp.

Observando os resultados obtidos constata-se a tendência do aumento da molhabilidade com o aumento da concentração da biocerâmica. Particularmente, na concentração de 2,5%, esta tendência não foi observada. E pode ser devido a uma má dispersão e/ou condições de moldagem do corpo de prova.

Quanto à formulação com 43%, não se pode atribuir uma tendência de estabilização da molhabilidade em relação às demais concentrações, pois não foram realizadas medidas com valores intermediários de concentração.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, chegou-se às seguintes conclusões:

- A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permitiu observar a presença de bandas características das apatitas, nas regiões entre 1000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , relativas aos íons fosfatos, com a intensidade destas bandas aumentando com o aumento da concentração da biocerâmica. O não aparecimento da banda relativa às hidroxilas sugere uma possível inibição do PEUAPM a esses grupos funcionais;
- A microscopia eletrônica de varredura revelou uma distribuição não uniforme dos grãos de apatita na matriz polimérica, com formação de aglomerados ao longo das placas;
- Através da espectroscopia por energia dispersiva de raios X comprovou-se a incorporação da apatita na matriz de PEUAPM, através da detecção dos átomos de Ca e P;
- Evidenciou-se a formação de três regiões distintas de distribuição da biocerâmica no polímero. Destaca-se a formação de uma região com efetiva penetração da hidroxiapatita na matriz polimérica.
- A análise de tensão superficial via ângulo de contato, mostrou uma tendência de aumento do perfil hidrofílico dos materiais com o aumento da concentração da apatita.
- O equipamento quanto as variáveis de processamento, pressão e temperatura, mostrou-se eficiente para a produção dos compósitos.
- A técnica desenvolvida neste trabalho permitiu produzir biocompósitos de PEUAPM/HAp com dispersão macroscópica adequada e efetivas condições de plastificação do polímero.

## 7 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

O equipamento desenvolvido pode ser utilizado em novas pesquisas com a utilização de diferentes materiais. Ele pode ser melhorado, introduzindo a automação das operações, para adquirir a capacidade de repetição as formulações dos compósitos com precisão.

A disponibilidade de compósitos de PEUAPM/Hidroxiapatita pode permitir aos pesquisadores darem passos importantes na direção de pesquisas que busquem aplicações com este material. As formulações podem ser alteradas facilmente focando nos objetivos das pesquisas. Como exemplo, com a introdução de NaCl com a granulação desejada nos compósitos de PEUAPM com hidroxiapatita produzidos com a mesma técnica de compressão a quente utilizada neste trabalho, somada à técnica de lixiviação (APARECIDA, A. et al, 2008), pode-se produzir um compósito poroso de PEUAPM com HAp com possíveis aplicações para regeneração óssea.

## 8 REFERÊNCIAS

AOKI, H.; *Transactions JWRI*, 17, 107, 1988.

AOKI, H. ***Science and medical applications of hydroxyapatite*** (JAAS, Tokio, 1991)..

APARECIDA, A. H.; GUSTALDI, A.C., FOOK, M.V.L., Desenvolvimento e Caracterização de Suportes Porosos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular(PEUAPM) para Utilização como Biomaterial para Reposição Óssea, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 18, nº 4, p.277-280, 2008

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.

BARBUCCI, R. ***Integrated Biomaterials Science***, 2002, Interuniversity Research Center for Advanced Medical Systems (C.R.I.S.M.A.) and Department of Chemical and Biosystem Sciences and Technologies University of Siena Siena, Italy

BÁRTOLO, P.; BIDANDA, B. ***Biomaterials and Prototyping Applications in Medicine***. New York: Springer, 216p., 2008

BONFIELD, W.: *European white book on fundamental research in materials science. Max-Planck – Institut Für Metallforschung* Stuttgart. Cap. 2, p. 72, 2002.

BRACCO, P.; BRUNELLA,V.; ZANETTI,M.; LUDA, M.P.; COSTA, L.***Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with Vitamin E***, 2006 - Dipartimento di Chimica IFM e NIS-Centre of Excellence, Università di Torino,Torino, Italy, 2006.

BRASKEM. **Polímero de ultra alto peso molecular. UTEC**. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/foha\\_dados/utec\\_5041\\_port.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/foha_dados/utec_5041_port.pdf)>. Acesso em: Fevereiro 2009.

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.

DEE, K.; PULEO, D.; BIZIOS, R. ***An Introduction to Tissue- Biomaterial Interactions***. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.; 2002.

FANG, L.; LENG, Y.; GAO, R. ***Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications***, 2004

, aDepartment of Mechanical Engineering, The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, China, 2004.

FINISIE, M.R. et al. *Synthesis of Calcium-Phosphate and Chitosan Bioceramics for Bone Regeneration*. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 73, n. 4, 2001.

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

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; DOS REIS, R. R.; ALVES O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Quim. Nova**, v. 23, p. 518-522, 2000.

KVEON J. F.; COELHO D. H. *Hydroxyapatite cement in temporal bone surgery: a 10 year experience*. **Laryngoscope.**;114(1):33-7,2004.

KURTZ, S.M.; MURATOGLU, O.K.; EVANS, M.; EDIDIN, A.A. **Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty**, 1998. Orthopaedic Biomechanics Laboratory, Massachusetts General Hospital, Harvard Medical School, Jackson Building 1206, Boston, MA 02114, 1998.

LEGEROS, R. Z. *Calcium phosphate in oral biology and medicine*. São Francisco: **Meyers**, 1991

MIAO, X. et al. *Porous calcium phosphate ceramics prepared by coating polyurethane foams with calcium phosphate cements*, **Materials Letters**, v. 58 n.3-4, p. 397-402, 2004,.

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

ORAL, E.; WANNOMAE, K.K.; ROWELL,S.L.; MURATOGLU, O.K. **Diffusion of vitamin E in ultra-high molecular weight polyethylene**, 2007 - aDepartment of Orthopaedic Surgery, Massachusetts General Hospital,Boston, 2007.

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,. 459 p.,1984.

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

PARK, J.; LAKES, R.S. **Biomaterials: an Introduction**. 3th Edition. New York: Springer, 2007.

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

ROSA, A.L., SHAREEF, M.Y., NOORT, R.V. Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita. **Pesqui Odontol Brás**, v. 14, n. 3, p. 273-277, 2000.

ROSSI, A. M. et al. A Ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista do CBPF**. Disponível em:  
<<http://portal.cbpf.br/protected/Pages/divulgacao/pdfs/BioMat.pdf>>. Acesso em: 20 Jul. 2006.

SANTOS, M.L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, v. 30. n. 3, 2005.

SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C.; ROGERO, S. O., HIGA, O. Z.; BRESSIANE, J. C. Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas. **Cerâmica**, São Paulo, 1999.

SHACKELFORD, J.F. **Bioceramics (Advanced Ceramics – V. 1)**, Division of Material Science and Engineering – University of California, Davis, 1999.

TACHIBANA Y, NINOMIYA S, KIM YT, SEKIKAWA M. Tissue response to porous hydroxyapatite ceramic in the human femoral head. **J Orthop Sci.**;8(4):549-53., 2003.

TADIC, D. et al. *A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoids sintering*. **Biomaterials** v. 25, p. 3335–3340, 2004.

TROMMER, R.M.; SANTOS, L.A.; BERGMANN, C.P. Nanostructured hydroxyapatite powders produced by a flame-based technique. **Mater. Sci. Eng. C**, 29, 1770–1775, 2009.

TURRER, C.L., FERREIRA, F.P.M. Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial: princípios básicos e aplicações - revisão de literatura. **Rev. Bras. Cir. Plást.**, v.23, n.3, p. 234-239, 2008.

VALLET-REGÍ, M.; **Anales de Química**, 93, 6., 1997.

VAZ, G.J.O. et al. **Cerâmicas com Alta Porosidade para Scaffolds**. IN: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 4. Agosto, 2006.

M.WANG, JOSEPH, W. **BONFIELD Hydroxyapatite-Polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particule size and**

**morphology**, 1997, Interdisciplinary Research Centre (IRC) in Biomedical Materials, Queen Mary and Westfield College, University of London, London E1 4NS, UK

WILLIAMS, D.F. *Definitions in Biomaterials*. Elsevier: Amsterdam, 1987.

WILSON, J.; *Anales de Química* 1997, 93, 15. In *Definitions in biomaterials*; Williams, D. F., Ed.; Elsevier, Amsterdam,; p 66-71, 1987.

## 9 ANEXOS

## ANEXO A



**Folha de Dados**  
Rev. 2 - Agosto/2007  
UTEC3040

**Poliétileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) UTEC3040**

**Descrição:**

UTEC3040 é um Poliétileno de Ultra Alto Peso Molecular com um peso molecular em torno de 10 vezes maior que resinas de Poliétileno de Alta Densidade (PEAD). Seu elevado peso molecular resulta em propriedades únicas a este polímero como altíssima resistência à abrasão e ao impacto, e baixo coeficiente de fricção, o que o torna um material auto-lubrificante.

**Aplicações:**

Aplicações que requerem alta resistência ao impacto: - peças técnicas; porosas, filtros; chapas processadas por moldagem por compressão.

**Propriedades Físicas:**

	Método	Unidades	Valores Típicos
Viscosidade Intrínseca	ASTM D 4020	dL/g	14
Peso Molecular Médio	Interno	g/mol	$3,0 \times 10^6$
Densidade	ASTM D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,925
Densidade Aparente	ASTM D 1895	g/cm <sup>3</sup>	0,45
Tamanho Médio de Partícula Dp50	ASTM D 1921	µm	190

**Propriedades Mecânicas:**

	Método	Unidades	Valores Típicos
Resistência à Tração no escoamento	ASTM D 638 ISO 527	MPa	≥ 17
Resistência à Tração na Ruptura	ASTM D 638 ISO 527	MPa	> 30
Alongamento Final	ASTM D 638 ISO 527	%	> 350 > 400
Resistência ao Impacto Izod	ASTM D 256	J/m	Não fratura
Resistência ao Impacto Charpy <sup>†</sup>	ISO 11542-2	KJ/m <sup>2</sup>	> 180
Índice de Abrasão (referência ISO 15527 = 100)	Lama de areia - Interno	-	100
Índice de Abrasão (referência Aço SAE1020 = 100)	Lama de areia - Interno	-	25
Coefficiente de Fricção Estático	ASTM D 1894	-	0,10
Coefficiente de Fricção Dinâmico	ASTM D 1894	-	0,09
Dureza	ASTM D 2240 ISO 868	Shore D	64
Dureza (após 15 s)	ASTM D 2240 ISO 868	Shore D	57

<sup>†</sup> Determinado com corpos de prova de duplo entalhe de 14º de acordo com a norma ISO 11542-2.

Figura 24. Folha de dados do PEUAPM UTEC © 3040 da Braskem.