



**PRODUÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE POROSA DE HIDROXIAPATITA,
PARA O RECOBRIMENTO DE PRÓTESES, UTILIZANDO A TÉCNICA DE
SINTERIZAÇÃO**

Helio Maciel Jr.

**Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Av. BPS, 1303, B. Pinheirinho, Itajubá (MG),
Brasil - helio@efe.br**

Necasio G. Costa

**Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Av. BPS, 1303, B. Pinheirinho, Itajubá (MG),
Brasil - ngcosta@efe.br**

***Resumo.** Próteses para implantes cirúrgicos necessitam ser parcialmente recobertas com uma superfície porosa de maneira aumentar a osseointegração. Este trabalho faz uso da técnica de planejamento de experimentos para estudar os parâmetros que influenciam na sinterização de uma camada de hidroxiapatita (HA) sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304. Os parâmetros escolhidos para o estudo foram: temperatura (1250°C - 1300°C), tempo de sinterização (40-60 minutos) e granulometria do pó de HA (60-100 μm). Inicialmente fez-se a síntese do pó de HA utilizando a técnica de via-úmida, posteriormente compactou-se o pó de HA ao substrato a uma pressão de 2 t e levou-se a um forno de resistências elétricas e a atmosfera inerte para se fazer a sinterização. As amostras foram caracterizadas via Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura MEV-EDS, conseguindo-se assim determinar quais as variáveis que mais influenciam a sinterização e seus respectivos níveis. Os resultados permitiram afirmar que as amostras sinterizadas no nível superior de tempo e de temperatura apresentaram um recobrimento uniforme. Ainda as análises do MO e MEV permitiram concluir que, para os níveis estudados, a granulometria não influencia a uniformidade e sinterização. Os níveis ótimos identificados foram temperatura de 1300°C e tempo de 60 minutos. Os resultados indicaram também que uma menor pressão de compactação poderia contribuir para a melhor aderência da camada sinterizada.*

***Palavras-chave:** Hidroxiapatita, Sinterização, Biomateriais e Planejamento experimental*

1. INTRODUÇÃO.

Os maiores avanços de desenvolvimento e aplicação de materiais avançados tem sido alcançados no campo da medicina. A prótese artificial de quadril apresenta grande sucesso como uma dessas aplicações. A Figura 1 ilustra o procedimento cirúrgico envolvido na substituição de uma junta de quadril danificada ou doente, por uma prótese artificial de quadril. O termo *substituição total de quadril (Total Hip Replacement – THR)* recorre à substituição simultânea do acetábulo e haste da coxa-femural, por materiais biologicamente compatíveis.

A haste da coxa-femural pode ser fixada mediante duas técnicas. Uma dessas técnicas recorre ao uso de um polímero chamado Poli-Metil-Metacrilato (PMMA), utilizado como cimento ósseo para obtenção da ancoragem e fixação da prótese no osso. Outra maneira de obter a fixação da prótese no osso é utilizando-se revestimentos porosos que estimulem o crescimento ósseo em suas cavidades (“*cementless fixation*”).

Implantes obtidos por PMMA, geram uma interface metal/polímero que apresentam superfícies de baixa fricção de contato. Dessa forma, implantes realizados por essa técnica apresentam uma vida típica de 5 anos (limitada principalmente pelo afrouxamento mecânico). A

fixação de utilizando-se revestimentos porosos aumenta a vida útil do implante por um fator de três. Mais de 250.000 cirurgias de THR são executados a cada ano nos Estados Unidos, apresentando um número semelhante cirurgias na Europa, segundo dados de Willmann (1994).

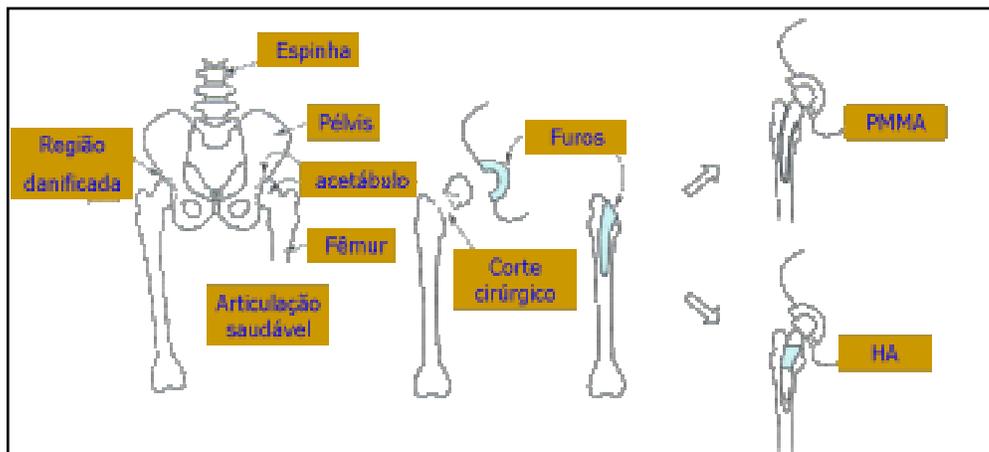


Figura 1. Esquema de uma intervenção cirúrgica THR.

Para o caso de implantes da haste da coxa-femural, Figura 2, um meio de prevenir o movimento relativo da prótese em relação ao osso já formado é promover o crescimento ósseo através da aderência de células osteoblastas na região superior da haste e para isto é necessário o controle da porosidade da camada recoberta nesta área para que se possa dar a aderência dessas células. Implantes porosos melhoram a estabilidade interfacial entre o biomaterial e o tecido ósseo como citado por Cullison e Andrew (1987). Hench (1991) fala que é necessário que os poros sejam maiores do que 100 μm e menores do que 200 μm . Poros maiores que 200 μm não permitem a ancoragem do biomaterial com o tecido ósseo e por outro lado poros menores que 100 μm não permitem o crescimento e portanto impedem a circulação sanguínea necessária para manter as células nesta região. Uma importante contribuição neste campo foi dado por Hulbert et al (1997), onde concluíram a necessidade de espaço suficiente para hospedar componentes celulares e extra-celulares do osso incluindo os vasos sanguíneos. Os poros do revestimento cerâmico devem ser inter-conectados, de modo a permitir a anastomose dos vasos sanguíneos.



Figura 2. Prótese da coxa-femural revestida por HA pelo método plasma spray.

Atualmente o recobrimento de próteses de coxa-femural vem sendo realizado utilizando a técnica de "plasma spray". As principais desvantagens associadas com esta técnica incluem a não possibilidade de se prever qual a fase do fosfato de cálcio que se formará devido a alta temperatura envolvida no processo e a falta de aderência do revestimento ao substrato, que provoca a formação

de debris que pode vir a participar da circulação sanguínea. Ocorre alterações na estrutura da cerâmica pura, e normalmente α -fosfato tricálcio, β -fosfato tricálcio, óxido de cálcio, tetracálcio fosfato e, também, alguma fase amorfa estão presentes na camada final em adição fase de HA. A inadequada estabilidade biomecânica, causada pela adição dessas fases, resulta em um aumento na taxa de biodegradação da camada cerâmica, fazendo com que a mesma perca suas características em torno de um ano segundo Gottlander et al (1997). A metalurgia do pó surge como uma alternativa que permite o controle da porosidade, pode apresentar boa aderência ao substrato e o controle da temperatura do processo permite, através de diagramas de fases, prever as fases resultantes.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são a sinterização de uma camada de HA sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304 e o estudo da influência das variáveis tempo, temperatura e granulometria sobre a sinterização, usando a técnica de análise de experimentos. A hidroxiapatita é um material cerâmico, um fosfato de cálcio, semelhante ao constituinte do osso humano que aumenta a biocompatibilidade da prótese. Esta camada deve ser porosa e ter aderência ao substrato de maneira permitir uma maior osseointegração. A sinterização de material cerâmico sobre um metálico é dificultada pela diferença de coeficiente de dilatação entre os materiais.

A técnica de planejamento experimental permite a aleatoriedade dos experimentos fazendo com que o efeito das variáveis incontroláveis seja atenuado, garantindo assim maior validade aos resultados. Ela também permite uma avaliação dos níveis que podem influenciar a sinterização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Hidroxiapatita.

Para a produção da HA utilizou-se o método de via úmida, no qual se prepara duas soluções, uma contendo nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água destilada, e a outra solução contendo fosfato amônio bivalente ((NH_4)₂HPO₄) também dissolvido em água destilada. Após a preparação deve-se aquecer as soluções à uma temperatura aproximada de 70°C e mantê-las sob agitação. Em seguida acrescenta-se amônia (NH_4OH), até que o PH resultante das soluções seja próximo de 12, mistura-se lentamente as soluções. Depois disso filtra-se a mistura resultante, utilizando um funil de Büchner sobre vácuo. Finalmente segue-se o processo de calcinação do pó numa temperatura de 1200°C durante 3 horas e moagem em um conjunto bastão cerâmico/cuba.

3.2. Forno de sinterização

A sinterização utiliza-se de um forno de resistência elétrica controlada por meio de um CLP (Controle Lógico Programável), através do qual programou-se as curvas de aquecimento, temperatura de sinterização e curva de resfriamento, com seus respectivos tempos e temperaturas. A sinterização foi realizada em atmosfera inerte de hidrogênio evitando assim a oxidação da base. Seguindo o planejamento experimental foram sinterizadas 8 amostras.

3.3 Caracterização das amostras via MEV

As amostras foram caracterizadas morfológica e quimicamente via MEV acoplada a um EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). A superfície para análise do MEV deve possuir boa condutividade elétrica e estabilidade em vácuo para obter boa profundidade de foco; para se conseguir isso recobriu-se a parte cerâmica com uma fina camada de ouro, que não interfere nos resultados.

3.4. Corpos de prova

Para realização dos experimentos foram utilizados corpos de prova constituídos de cilindros de aço inoxidável AISI 304, usinados com as seguintes dimensões: diâmetro médio de $(30,0 \pm 0,2)$ mm e espessura média de $(5,0 \pm 0,2)$ mm.

3.5. Preparação dos corpos de prova

Os pós de HA foram previamente fixados nas superfícies dos corpos de prova utilizando-se parafina. Foram compactadas com uma pressão de 2 t utilizando-se uma forma cilíndrica própria para esse fim e uma prensa hidráulica de 2 t.

3.6. Equipamentos auxiliares

Bomba de vácuo, prensa hidráulica, funil de Buchener, agitador magnético, béquer 2000 ml, funil de adição, placa de aquecimento e phmetro.

3.7. Planejamento Experimental

Utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 para delineamento dos experimentos seguindo dos procedimentos de Neto (1991). Com o auxílio do software STATGRAPH, foi gerada uma tabela de seqüência com oito experimentos, que relacionou de forma aleatória os níveis dos parâmetros, escolheu-se esses parâmetros através da observação dos estudos feitos por Aoki, e são os seguintes: Temperatura de sinterização (+ 1300°C e - 1250°C), tempo de sinterização (+60 min e - 40 min), granulometria do pó de HA (+ 100 μ m e - 60 μ m). A seqüência de experimentos é apresentada na Tab. (1).

Tabela 1. Seqüência de Experimentos Geradas pelo Software STATGRAPH.

Experimento	Tempo	Temperatura	Granulometria
1	-1	-1	+1
2	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1
5	+1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	-1
8	+1	-1	-1

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises das amostra sinterizadas foram inicialmente caracterizadas via MO. A análise destas imagens permitiram observar que as que foram submetidas ao nível alto de temperatura de sinterização (1300°C) e nível alto de tempo de sinterização (60 min) apresentaram uma maior uniformidade na formação da camada sinterizada. Observou-se também que a granulometria não apresenta grande influencia na formação da camada.

Para a observação das mesmas amostras porém com aumento maior e também com a caracterizada da composição química foi usada a técnica de MEV-EDS. As micrografias obtidas com aumento de 2000x a 8000x permitiram confirmar os resultados obtidos por MO. A Figura (2) mostra uma imagem obtida em MEV, de uma amostra submetida a uma temperatura de sinterização de 1300°C, tempo de sinterização de 60 min e granulometria de 60 µm. Por meio de uma análise química realizada pelo EDS na superfície da amostra constatou-se que houve difusão do pó de HA no substrato. As amostras sinterizadas nos níveis temperatura +, tempo + e granulometria +/- apresentaram difusão dos elementos químicos Ca e P (10,82% Ca, e 7,55% P).

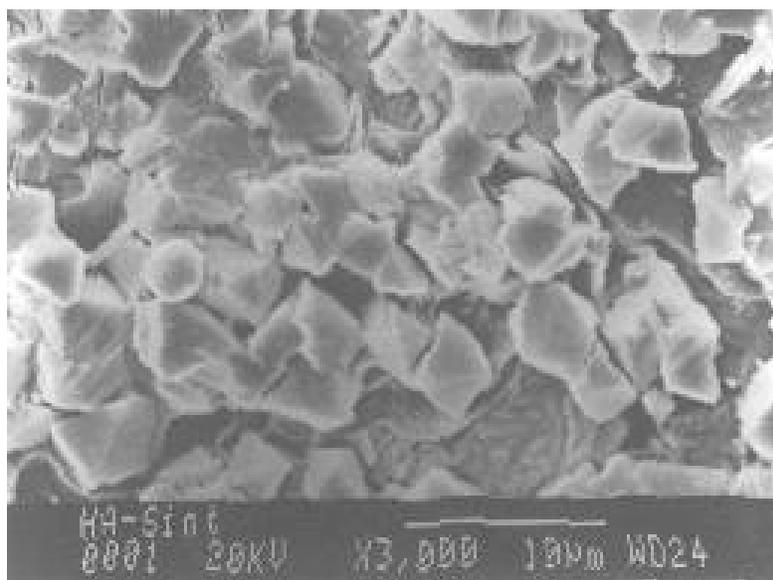


Figura 3. Hidroxiapatita sinterizada com temperatura de 1300°C, tempo de 60 minutos e granulometria 60 µm .

5. CONCLUSÃO

O nível alto de tempo de sinterização (60 min) combinado com o nível alto de temperatura de sinterização (1300°C) são os que propiciam a formação de uma camada sinterizada mais uniforme.

As análises tanto por MO como por MEV mostraram que a granulometria não influencia na formação da camada sinterizada. Portanto, o planejamento experimental mostrou-se como uma eficiente ferramenta.

A próxima etapa da pesquisa será variar a pressão de compactação de maneira aumentar a aderência da camada ao substrato. Uma nova curva de resfriamento também será estudada a fim de reduzir as tensões e permitir a perfeita aderência entre camada e substrato.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a FAPEMIG pela bolsa de iniciação científica, ao técnico do Laboratório de Materiais e Metalurgia da EFEI, “Toninho”, pela colaboração nas análises utilizando M.O., a UNICAMP pela ajuda das análises em MEV-EDS e a todos os que contribuíram para realização desse trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- Aoki, H., 1991, "Science and Medical Applications of Hydroxyapatite", 1^oed, Japanese Association of Apatite Science, Tokyo.
- Cullison, Andrew., 1987, "Plasma spraying Technique after Possible Medical Breakthrough", Welding Journal, 51-52.
- Gottlander M, Johansson C.B, Albrektsson T., 1997, "Short- and long-term animal studies with a plasma-sprayed calcium phosphate-coated implant". Clin. Oral Implan Res 8: (5) 345-351.
- Hench, L.L., 1991, "Bioceramics: from concept to clinic", J. Am. Ceram. Soc., 74(7), pp. 1487-1510.
- Hulbert, S. F., Bokros, J. C., Hench, L.L., Wilson, J., and Heimke, G, 1997, "Ceramics in clinical applications: past, present, and future", in High Tech Ceramics; P. Vicenzini, ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 189-213.
- Neto, B.B., Scarmio, I.S. e Bruns, R.E., 1995, "Planejamento e Otimização de Experimentos", 1^o ed, Unicamp, Campinas.
- Willmann, G, 1994 "Design of Ceramic Acetabular Components: A Retrospective", Proceedings of the 13th International Symposium on Ceramics in Medicine, TransTech Publications LTD – Switzerland – Germany – UK - USA

HYDROXYAPATITE COATING PRODUCED BY SINTERING

Helio Maciel Jr.

Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Av. BPS, 1303, B. Pinheirinho, Itajubá (MG), Brazil - helio@efei.br

Necasio G. Costa.

Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Av. BPS, 1303, B. Pinheirinho, Itajubá (MG), Brazil - ngcosta@efei.br

Abstract. Materials prosthetics need to be partially coated by porous layer in order to increase the osteointegration. This piece of work makes use of experimental design to study the parameters which can influence on the hydroxyapatite (HA) sintering on a stainless steel (AISI 304) substrate. The parameters evaluated were: temperature (1250^o C-1300^o C), sintering time (40-60 minutes) and powder granulometry (60-100 μm). Initially, the HA powder was sintered using the wet process, afterwards the powder was compacted at 2 tons of pressure and sintered in inert atmosphere furnace. The samples were characterised by Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (MEV). The use of these techniques permits us to define the parameters and the optimum levels that can influence the sintering. The results permits to affirm that the sintering samples at the highest level of time and temperature show an even coating. The OM and MEV analysis permit to conclude that for studied level the granulometry did not influence the results. The optimum level identified were temperature 1300^o C and time 60 minutes. The results also indicate that a lower level of compactation would contribute for better result referring to its adherence.

Keywords: Hydroxyapatite, biomaterials, sintering, experimental design and coating.