

Desenvolvimento de técnica de modificação da superfície do PEUAPM para deposição biomimética de apatita

M.V.L. Fook^{1*}, A.H. Aparecida², A.C.B. Marcelino¹, K.M. Medeiros¹, A.C. Guastaldi²

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Caixa Postal 10034, CEP 58109-970 Campina Grande/PB

²Instituto de Química – Unesp - Araraquara

(Recebido em 11/03/2007; revisado em 16/04/2007; aceito em 23/04/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Propriedades como biocompatibilidade, módulo de elasticidade próximo ao do osso, baixo coeficiente de atrito e inércia química determinam a prioridade na pesquisa e aplicação do polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) como biomaterial, particularmente em implantes ortopédicos. Entretanto, estas mesmas propriedades tornam-se desvantagens quando este material entra em contato com o tecido ósseo, onde se deveria desenvolver uma fixação, pois é mínima a compatibilidade química. No estágio atual de desenvolvimento, o recurso tecnológico utilizado para a união deste polímero com o osso tem sido a aplicação de polimetilmetacrilato – (PMMA), o qual desenvolve uma reação exotérmica no local ocasionando severos danos ao sistema biológico. Neste contexto, a associação deste polímero com um material bioativo proporcionaria a obtenção de um biomaterial adequado para o reparo e reposição do tecido ósseo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma técnica de modificação de superfície do PEUAPM utilizando-se peróxido de hidrogênio a fim de torná-lo adequado para a deposição de apatitas, com adequada adesão, de forma a propiciar condições para a substituição do PMMA, total ou parcialmente em próteses de quadril, contribuindo para a redução do tempo de obtenção de fixação bioativa, diminuição dos riscos cirúrgicos e de recuperação dos pacientes. Os resultados foram avaliados utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e, mostraram que o efeito oxidativo ocasionado pelo tratamento superficial propiciou a formação de apatita sobre o polímero. Além disso, evidenciou-se o progressivo aumento da espessura do recobrimento com o aumento da intensidade do lixamento.

Palavras-chave: PEUAPM; apatita biomimética; modificação de superfície

Abstract:

Properties as biocompatibility, elastic modulus around the one to the bone, low coefficient of attrition and chemical inertia determine the priority in the research and application of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) as biomaterial, particularly in orthopedics implantations. However, these same properties become disadvantages when this material to get in touch with the osseous tissue, where if it would have to develop a setting, therefore is minimum the chemical compatibility. In the current period of training of development, the used technological resource for the union of this polymer with the bone has been the application of polymethylmethacrylate (PMMA), which develops a exothermic reaction in the place causing severe damages to the biological system. In this context, the association of this polymer with a bioactive material would provide to the attainment of a biomaterial adjusted for the repair and replacement of the osseous tissue. The objective of this work was to develop one technique of modification of surface of the UHMWPE has being used itself hydrogen peroxide in order to become it adequate for the deposition of apatite, with adjusted adhesion, to propitiate conditions for the substitution of the PMMA, total or partially in prostheses of hip, contributing for the reduction of the time of attainment of bioactive setting, reduction of the surgical risks and recovery of the patients. The results had been evaluated using the techniques of scanning electron microscopy (SEM), of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and, had shown that the oxidativo effect caused by the superficial treatment propitiated the apatite formation on polymer. Moreover, the gradual increase of the thickness of the covering with the increase of the intensity of the polishing was proven.

.Keywords: UHMWPE; biomimetic apatite; surface modification

* E-mail: marcusvinicius@dema.ufcg.edu.br (M. V. L. Fook)

1. Introdução

As cirurgias de quadril têm se tornado bastante comuns no mundo, principalmente devido ao aumento da expectativa de vida e do sucesso dos procedimentos cirúrgicos. Nos Estados Unidos são mais de 500.000 procedimentos cirúrgicos por ano, com estimativas de que este número seja o dobro para o resto do mundo. O desafio de substituir tecidos rígidos deve se basear no princípio de que as propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos devem se aproximar das propriedades do tecido natural e devem possuir adequada interação biológica. Dentre os materiais desenvolvidos para serem aplicados por longo tempo, apenas um pequeno grupo tem aplicação industrial: cromo-cobalto, titânio e suas ligas, platina, alumina, hidroxiapatita, silicone, politetrafluoretileno, poliéster, polietileno e polimetilmetacrilato. Estes materiais apresentam, dentre os materiais de suas respectivas classes, as melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A associação de diferentes classes de materiais tem sido reconhecida como uma alternativa para aproximar aspectos como biofuncionalidade, bioatividade e propriedades mecânicas entre o biomaterial e o meio biológico [1-3].

No estágio tecnológico atual, a substituição da cabeça do fêmur é feita utilizando-se prótese metálica associada a um componente polimérico denominado copo acetabular, produzido com polietileno de ultra-alto peso molecular – PEUAPM. Propriedades como biocompatibilidade, módulo de elasticidade próximo ao do osso e baixos coeficientes de atrito e desgaste, determinam a prioridade na pesquisa e aplicação deste polímero como biomaterial, particularmente em implantes ortopédicos. Nestas próteses, o PEUAPM é preso ao osso do quadril através de parafusos e cimentos ósseos à base de metacrilatos. A utilização destes cimentos é indesejável, pois, além de não serem materiais osteointegrados, os resíduos que são liberados apresentam potencialidade nociva além de desenvolverem uma reação exotérmica de polimerização no local do implante, provocando, dessa forma, graves perdas de tecido biológico. A necessidade crescente de cirurgias para

colocação de próteses de quadril para reparar traumas ou doenças em jovens, adultos e, particularmente, nas pessoas da terceira idade torna necessária a substituição destes cimentos ósseos à base de metacrilatos por materiais que possibilitem um adequado crescimento ósseo. Um dos materiais bioativos mais amplamente utilizados é a hidroxiapatita, uma das fases das apatitas e principal constituinte mineral do tecido ósseo [2, 4-6].

Embora o PEUAPM apresente vantagens por possuir excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, sua inércia química constitui, contudo, fator limitante para o recobrimento com filme de apatita como substituinte dos cimentos ósseos. Assim, torna-se necessário, desenvolver técnicas e procedimentos que alterem a polaridade da superfície e, conseqüentemente a tensão superficial, possibilitando condições para a formação do filme cerâmico [7- 8].

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma técnica de modificação da superfície do PEUAPM utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante, polarizando a superfície e aumentando a tensão superficial, estabelecendo condições para a deposição de apatita, com adequada adesão, de forma a propiciar condições para a substituição do PMMA, total ou parcialmente, em próteses de quadril, contribuindo para a redução do tempo de obtenção de fixação bioativa e de recuperação dos pacientes. Os substratos poliméricos foram analisados nas condições liso e lixado com lixas de água de granulometria 1200, 600 e 180 mesh para avaliar o efeito da rugosidade na superfície.

2. Materiais e métodos

Neste trabalho foi utilizado o polímero fornecido pela BRASKEM S/A através de sua unidade instalada no pólo petroquímico de Camaçari / BA. Foi fornecido o tipo UTEC 7130 na forma de blocos, com dimensões de 15 mm de largura, 8 mm de comprimento e 5 mm de espessura, que foram processados pela técnica de compressão. As propriedades do PEUAPM UTEC 7130 estão apresentadas na tabela 1 [9]-[10].

Tabela 1: Propriedades do PEUAPM UTEC 6540.

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

Fonte: BRASKEM.

Os substratos poliméricos foram analisados sob as condições liso e lixado com lixas d'água de granulometria 180, 600 e 1200 mesh. As amostras foram limpas em ultra-som por 15 minutos em mistura de acetona e álcool etílico e 15 minutos em água deionizada. Em seguida,

foram submetidas à modificação de superfície por imersão em peróxido de hidrogênio (106 volumes/ 30% em massa) por um período de 24 horas. A deposição de apatita foi realizada utilizando-se o método biomimético. A concentração da solução SBF é apresentada na tabela 2.

Tabela 2: Concentração iônica da solução SBF (mmol.dm⁻³)

Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	1.0	0.5	4.2

As amostras foram mantidas em SBF a 37°C por 7 dias. Os recobrimentos obtidos foram analisados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura – MEV, realizada no microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado a um EDX e espectroscopia no infravermelho – IV, com espectrômetro Perkin Elmer, FT-IR Spectrometer-Spectrum 2000 de reflectância difusa Drift Collector.

3. Resultados

3.1. Caracterização do PEUAPM

A figura 1 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura obtidas da superfície do polímero. A figura 1(d) apresenta a microscopia da face lateral da amostra revelando a distância entre as cadeias, que deve ser aproximadamente 10µm, o equivalente a 10³ vezes a largura da célula unitária cristalina do polímero. Pode-se constatar duas importantes características: o elevado peso molecular e a natureza linear das cadeias e a baixa densidade relativa. A primeira característica pode ser observada, particularmente na figura 1(b), onde a orientação preferencial das cadeias é demonstrada.

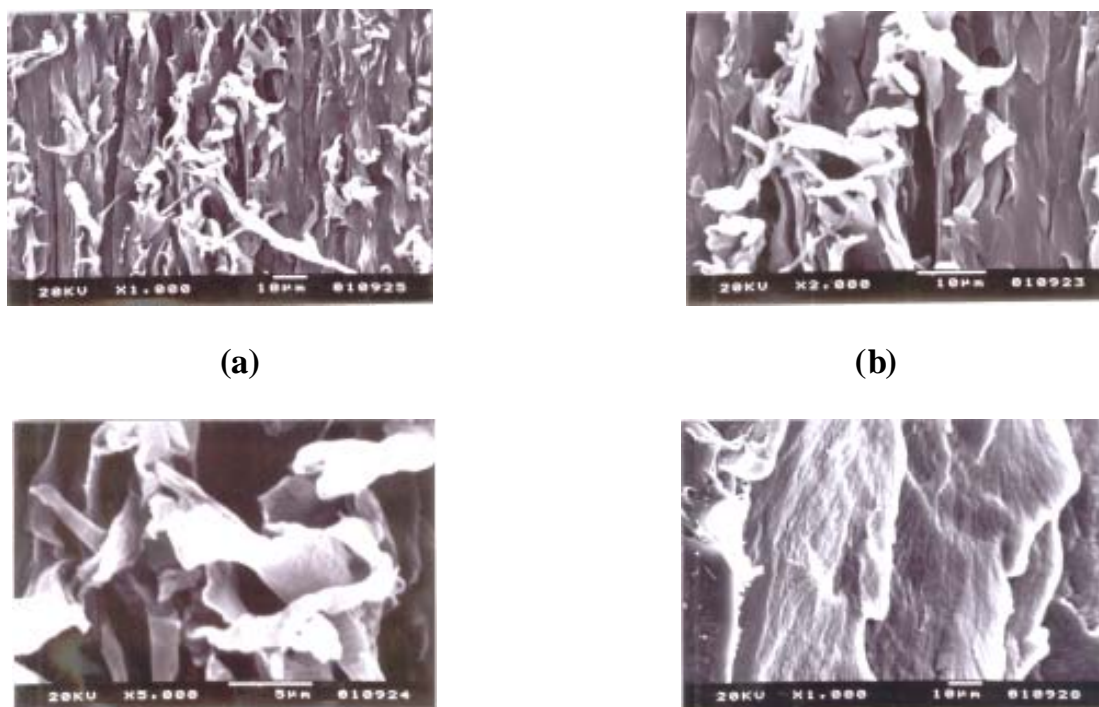


Figura 1: MEV da superfície do PEUAPM: a) 1000X, b) 2000X, c) 5000X e d) face lateral da amostra em 1000X.

A figura 2 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o PEUAPM liso antes e após o tratamento químico com peróxido de hidrogênio. Destacam-se os picos relativos às absorções dos grupos metila e metileno. Para o espectro do PEUAPM tratado com peróxido de hidrogênio, ficam evidenciados os picos relativos à formação dos grupos OH na superfície (3200cm^{-1}), cetona (1725cm^{-1} e 1220cm^{-1})

(1100cm^{-1}) e Cl^- ($800\text{-}700\text{cm}^{-1}$). Destaca-se ainda, quanto à efetividade da reação de oxidação da cadeia polimérica, a presença dos picos característicos na “região insaturada” compreendida na região entre 2500cm^{-1} e 1540cm^{-1} .

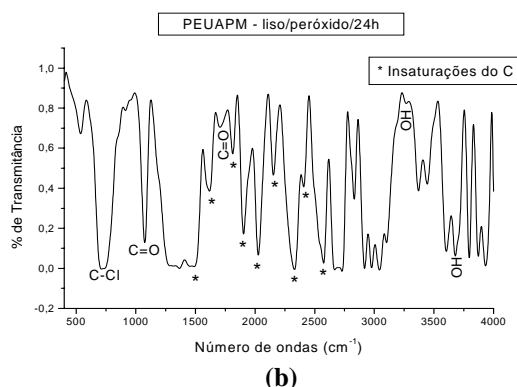
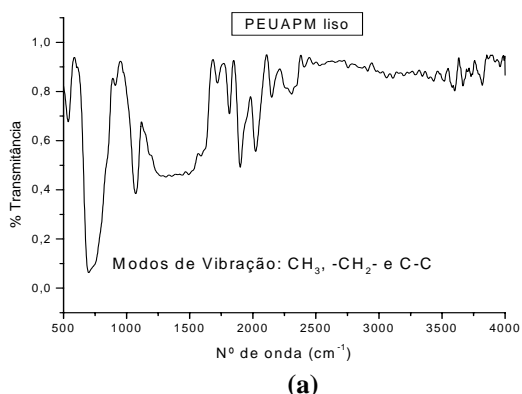
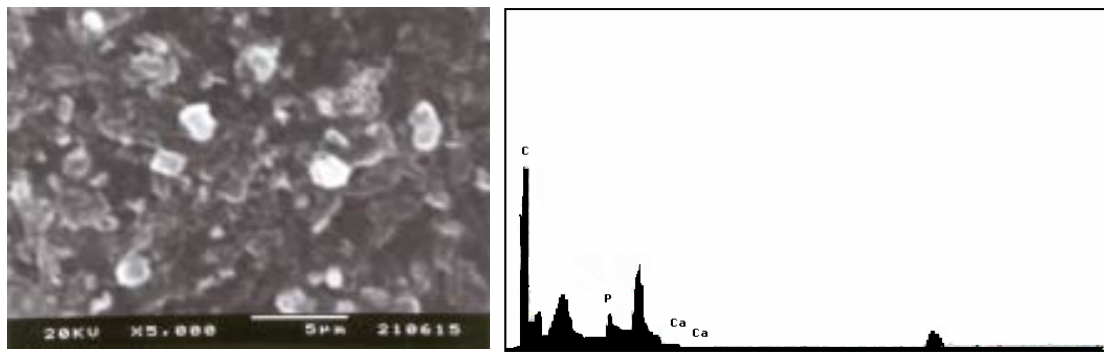


Figura 2: Espectro de IV da superfície do PEUAPM liso: a) sem tratamento e b) com tratamento com peróxido de hidrogênio por 24 horas.

3.2. Caracterização dos recobrimentos

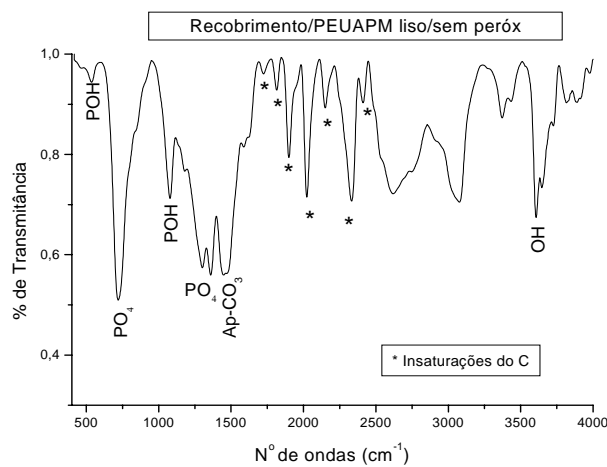
As figuras 3 a 6 apresentam os recobrimentos obtido sobre o PEUAPM liso e

lixado após tratamento químico com peróxido de hidrogênio.



(a)

(b)



(c)

Figura 3: Recobrimento obtido sobre o PEUAPM liso submetido a tratamento químico: a) MEV 5000X, b) EDX e c) espectro de IV.

Por análise da microscopia obtida, figura 3(a) nota-se que mesmo o polímero não tendo sido submetido ao processo de lixamento, ocorreu a formação de apatita em sua superfície. O recobrimento obtido sobre o PEUAPM liso apresenta morfologia típica de uma fase amorfa de apatita, também denominada de hidroxiapatita deficiente em cálcio, composta por grãos esféricos [11]. Por EDX nota-se que a

presença dos elementos Ca e P se deu numa razão inferior a 1.0, confirmando a deficiência em cálcio. O espectro de IV confirma os resultados, pois apresenta bandas relativas aos grupos PO₄ (em 640 e 1200 cm⁻¹) e POH (em 527 e 1040 cm⁻¹), além das bandas referentes à apatita carbonatada do tipo A (em 1514 cm⁻¹) e de OH⁻ (em 3600 cm⁻¹).

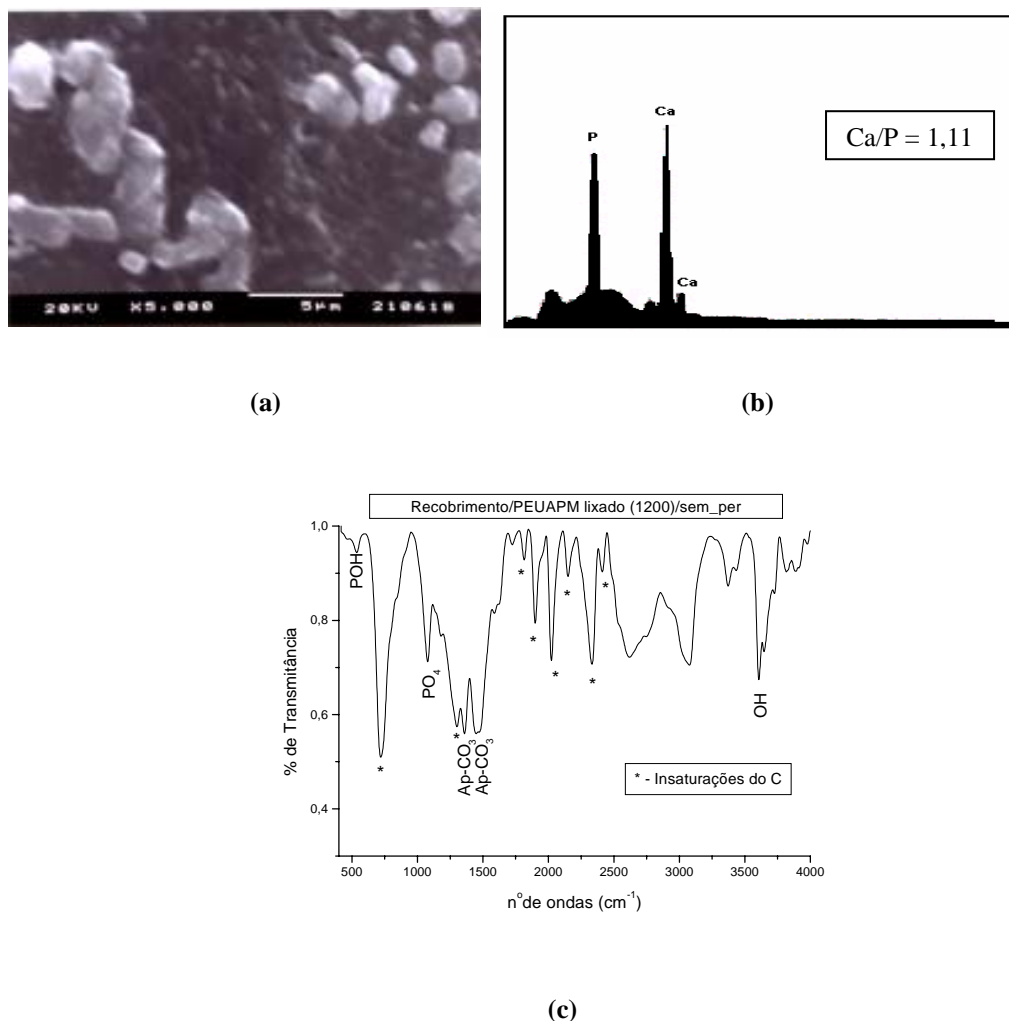
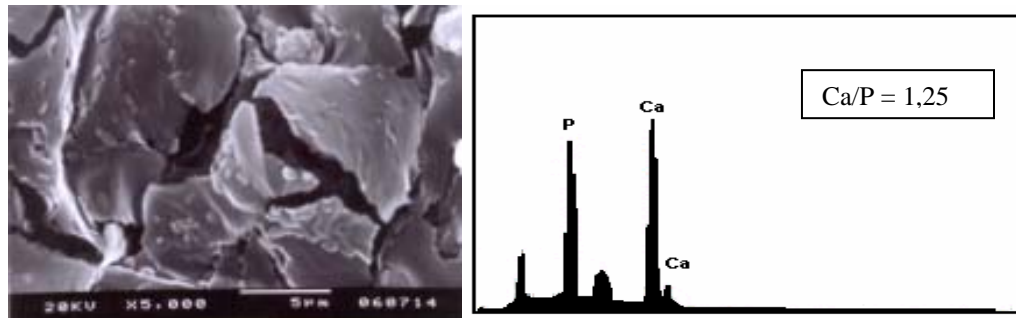


Figura 4: Recobrimento obtido sobre o PEUAPM lixado com lixa 1200 submetido a tratamento químico: a) MEV 5000X, b) EDX e c) espectro de IV

Por análise da microscopia eletrônica de varredura, figura 4(a), nota-se que o recobrimento obtido sobre o PEUAPM submetido ao lixamento com lixa 1200 mesh apresentou morfologia semelhante ao recobrimento obtido sobre o polímero liso, sendo ainda composto por grãos esféricos, contudo formando pequenos aglomerados. O espectro de EDX, figura 4(b), confirma a presença de uma apatita deficiente em cálcio, pois o recobrimento apresentou razão molar Ca/P de 1,11. O espectro de IV apresentou bandas características dos grupos PO₄ em 980 cm^{-1} , POH em 527 cm^{-1} e OH- em 3600 cm^{-1} , além de apatita carbonatada do tipo AB em 1465 e 1514 cm^{-1} , figura 4(c).

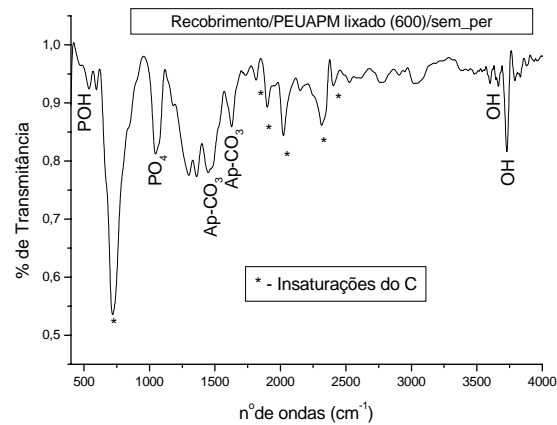
Por análise das microscopias eletrônicas de varredura, nota-se que os recobrimentos obtidos

sobre o polímero lixado com lixas 600 e 180 mesh, figuras 5(a) e 6(a) respectivamente, apresentam morfologias distintas daquelas obtidas sob as condições anteriores. O recobrimento obtido sobre o polímero lixado com lixa 600 mesh apresentou morfologia semelhante às placas, típicas da fase TCP, figura 5(a), enquanto que sobre no polímero lixado com lixa 180 mesh, o recobrimento foi composto por uma mistura de fases correspondentes a TCP, partículas em forma de placas, e a OCP, partículas esponjosas. As razões molares Ca/P para ambos os recobrimentos aproximou-se da razão molar característica da fase TCP. Os espectros de IV apresentaram bandas características dos grupos PO₄, POH, OH e apatita carbonatada para os dois recobrimentos, figuras 5(c) e 6(c).



(a)

(b)



(c)

Figura 5: Recobrimento obtido sobre o PEUAPM lixado com lixa 600 submetido a tratamento químico: a) MEV 5000X, b) EDX e c) espectro de IV.

O efeito oxidativo realizado pelo peróxido de hidrogênio evidencia-se no material liso e amplia-se com o aumento do nível do lixamento. A diferença significativa observada nas morfologias entre o material liso e os materiais com diferentes níveis de lixamento (não submetido e submetido à oxidação química) demonstra o aumento da tensão superficial obtidos da associação entre o tratamento físico (lixamento) e tratamento químico (oxidação).

Uma comparação entre a relação molar entre os átomos de P e C, relação P/C, obtidos por

espectroscopia de energia dispersiva de raios-X em idênticas condições das obtidas para a relação Ca/P, nos diversos recobrimentos entre o material liso e lixado, apresenta o progressivo aumento da espessura do recobrimento com o aumento da intensidade do lixamento e a efetividade do tratamento químico superficial, como mostra a tabela 3.

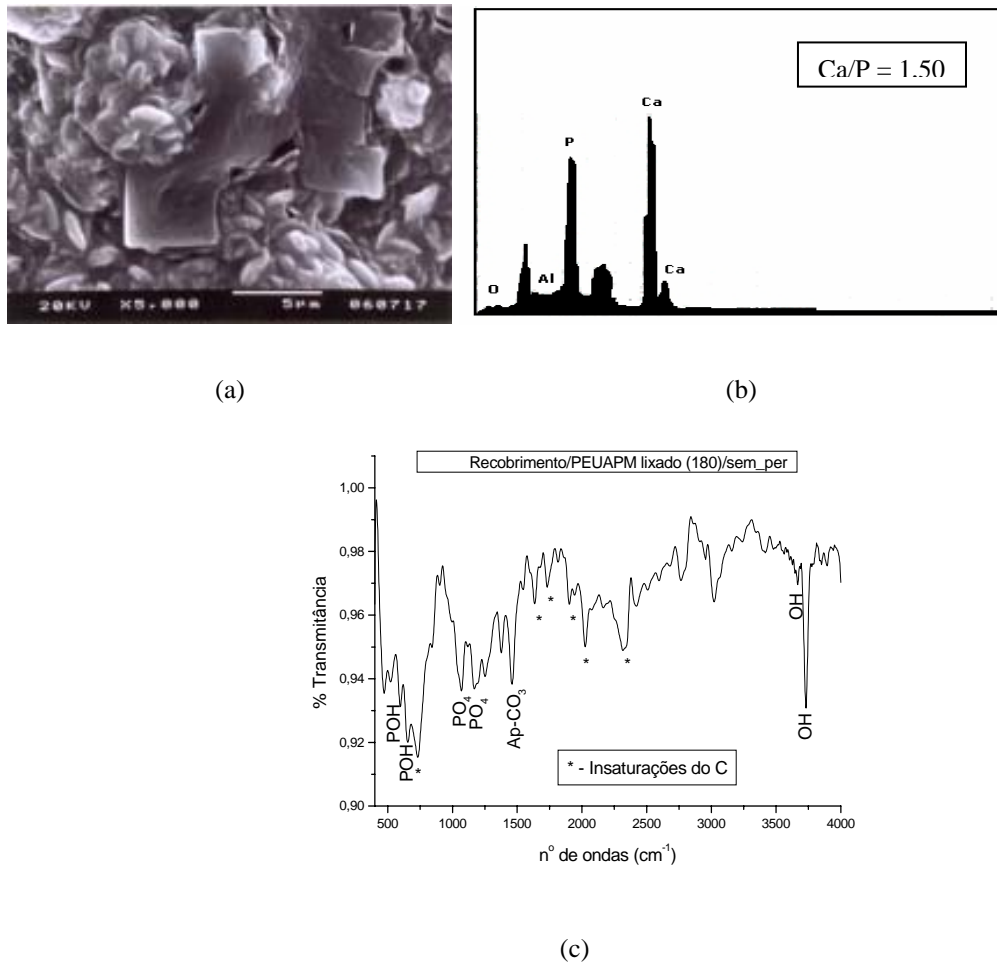


Figura 6: Recobrimento obtido sobre o PEUAPM submetido a tratamento químico e lixado com lixa 180: a) MEV 5000X, b) EDX e c) espectro de IV.

Tabela 3: Relação P/C sobre o recobrimento do PEUAPM

PEUAPM	Relação P/C
Liso	0,14
Lixado 1200	12,5
Lixado 600•	>12,5
Lixado 180•	>>12,5

• carbono em quantidade não significativa

4. Conclusões

A técnica utilizada para oxidação da superfície do PEUAPM demonstrou ser efetiva para induzir o recobrimento da superfície do polímero pelo método biomimético.

As fases de apatitas obtidas apresentaram crescente aumento na relação Ca/P com o aumento da granulometria da lixa, evidenciando

o efeito do positivo da associação das técnicas empregadas – lixamento e oxidação química.

Os espectros de infravermelho para os recobrimentos obtidos para as superfícies lisa e lixada com lixa de granulometria 1200 são distintas para aqueles recobrimentos obtidos em superfícies que foram lixadas com lixas 600 e 180.

Os dados obtidos do espectro por energia dispersiva de raios-X para a relação P/C,

demonstram o aumento do recobrimento com o aumento da granulometria da lixa.

Referências

- [1] Ratner, B.D.; Hoffman, A.S.; Schoen, F.J.; Lemons, J.E. (Ed.); An introductions to materials in medicine, San Diego: Academic Pres, 1996. p.484.
- [2] Nicholson, J.W; The chemistry of medical and dental materials, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. p. 242.
- [3] Ingham, E.; Fisher, J.;The role of macrophages in osteolysis of total joint replacement. *Biomaterials*, n.26, 2005, p. 1271-1286.
- [4] Park, J.B.; Lakes, R.S.; *Biomaterials and introduction*. 2 nd ed. New York: Plenum Press, 1992. p. 394.
- [5] Hench, L.L.; Polak, J.M.; Third – generation biomedical materials. *Bodybuilding: the bionic human*, v. 295, 2002. p. 1014-1017.
- [6] Stein, H.L.; Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). In: *ASM International*, 1999. p. 167-171.
- [7] Stevens, M.P.; *Polymer chemistry an introduction*. 2 nd ed. New York: Oxford University Press, 1990. p.633.
- [8] Lee, I.-S; Whang, C.-N; Kim, H.-E.; Park, J.-C.; Song, J.H.; Kim, S.; Various Ca/P rations of thin calcium phosphate films. *Materials Science an Engineering C*, v. 22, 2002. p.5-20.
- [9] Braskem. Polímero de ultra alto peso molecular. UTEC 6540. Disponível em: < <http://www.braskem.com.br/braskem4/servelet/wrd/run/wtdbuc05.carrega?FAMILIA=IDIOMA=111> >. Acesso em: 23 ago.2004.
- [10] UHMWPE Lexicon Standardization guide. Disponível em: < <http://www.uhmwpe.org/resources/standardization.ph>>. Acesso em: 6 ago. 2004.
- [11] Kanasawa, T. (Ed.); *Inorganic phosphate materials*. Tokyo: Kodansha, 1989. p. 288.