

RECOBRIMENTO DE HIDROXIAPATITA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS PELO MÉTODO BIOMIMÉTICO

V. M. Dias, A. L. M. Maia Filho, G. Silva, E. de Sousa, K.R. Cardoso

Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IP&D
Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP
Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova, São José dos Campos – SP
CEP 12244-000
katiarc@univap.br

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados em implantes devido às suas elevadas resistências mecânicas e à corrosão, porém, não são capazes de ligar-se ao tecido ósseo, sendo classificados como bioinertes. As cerâmicas de fosfato de cálcio, como a hidroxiapatita (HA), são materiais bioativos e criam ligações químicas fortes com os tecidos ósseos, mas sua fragilidade e baixa tenacidade à fratura inviabilizam seu uso em condições de elevada solicitação mecânica. O recobrimento do aço com as cerâmicas bioativas, como a HA, une as propriedades de interesse das duas classes de materiais, acelerando a formação óssea ao redor do implante. Neste trabalho amostras em aço inoxidável austenítico foram recobertas com apatita utilizando-se o método biomimético. Foi avaliado o efeito de três diferentes condições de superfície do aço e do tempo de permanência em solução de SBF no recobrimento. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, EDS e difração de raios-X.

Palavras-chave: recobrimento biomimético, aço inoxidável, apatita

INTRODUÇÃO

Os biomateriais sintéticos são desenvolvidos para utilização como substitutos de tecidos músculos-esqueléticos, aumentando a expectativa e a qualidade de vida de pessoas que por motivos como doenças degenerativas ou traumas por acidentes ficariam incapazes de manter o mesmo nível de atividade e produtividade.

Os biomateriais classificados como bioinertes apesar de apresentarem mínima reatividade bioquímica e manter suas propriedades físicas e mecânicas durante a vida útil do implante não formam ligação química e nem interação biológica com o tecido. Já os biomateriais bioativos além de não produzirem reações tóxicas, podem ser reabsorvíveis como o tricálciofosfato ou possuir uma superfície ativa como as cerâmicas de fosfato de cálcio (apatitas e a hidroxiapatita) que não são absorvidos, mas interagem com as ligações químicas do tecido vivo permitindo a união e fixação da prótese.

O recobrimento de materiais metálicos utilizados em implantes (como os aços inoxidáveis austeníticos) com cerâmicas como as apatitas é uma alternativa para combinar a resistência mecânica dos materiais metálicos biotoleráveis com a bioatividade desta cerâmica.

Existem variados métodos de recobrimento, dentre eles, a técnica por eletrólise, plasma spraying, sol-gel e biomimético. O recobrimento biomimético é um processo de deposição por precipitação heterogênea que simula as condições biológicas do plasma sanguíneo humano ^(1, 2). Esta metodologia de recobrimento introduzida por Abe ⁽³⁾ e colaboradores permitiu que um substrato fosse recoberto quando colocado em uma solução sintética (“SBF - Simulated Body Fluid”) de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo acrescido de uma placa de vidro G responsável pela etapa de nucleação (íons de silicato presentes no vidro G dissolvem e adsorvem sobre o substrato). Assim os núcleos de hidroxiapatita crescem à custa do SBF, produzindo o recobrimento do substrato com espessuras que podem variar com a concentração da solução de SBF.

Este trabalho tem como objetivo o recobrimento do aço inoxidável ASTM F138 (ISO 5832-1) por apatitas utilizando o método biomimético e a avaliação do efeito de variáveis do processo como condições da superfície do substrato e o tempo de permanência em solução 1,5SBF sobre a camada depositada.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável austenítico V1138 (ISO 5832-1) fabricado pela Villares Metals foi fornecido na forma de barras com 20 mm de diâmetro, as quais foram cortadas com aproximadamente 5 mm de espessura e divididas em três grupos de amostras com diferentes preparos de superfícies. As amostras do primeiro grupo foram somente lixadas, enquanto as do segundo grupo foram lixadas e sofreram

jateamento com areia, o terceiro grupo após o lixamento recebeu ataque químico com NaOH 5M por um período de 24 horas em banho-maria a 60°C em estufa. A seqüência de lixas utilizada para todas as amostras foi #80, #220 e novamente #80. As amostras dos três grupos foram lavadas em água corrente, em água destilada e secas em temperatura ambiente após o término dos procedimentos de preparo das superfícies.

Para o recobrimento das amostras foram utilizadas uma solução de silicato de sódio (SS) e a solução sintética que simula o plasma sanguíneo (1,5 SBF). A solução de silicato de sódio (SS) foi utilizada para etapa de nucleação que consiste na permanência das amostras imersas por 7 dias. Finalizado este período, após serem lavadas em água destilada as amostras foram imediatamente imersas em solução de 1,5 SBF e mantidas por períodos de 7, 14 e 21 dias para obtenção do recobrimento da superfície das amostras.

As superfícies foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE do DEMa/UFSCar utilizando-se radiação Cu-K α com $\lambda=1,5406$.. A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio da marca Zeiss modelo EVO do Laboratório de Caracterização Estrutural do IP&D – UNIVAP. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) acoplada ao MEV foi utilizada para avaliação dos elementos químicos contidos na camada depositada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras após o recobrimento. Após 7 dias de imersão em SBF, não foram observados picos nas posições da fase HA para a amostra com superfície lixada, e apenas um pequeno pico foi observado para a amostra jateada, sendo, portanto este período de permanência do substrato em SBF muito curto. Após 14 dias de imersão observa-se um pico bastante intenso na amostra lixada, enquanto a amostra jateada continua com o pico com intensidade similar à obtida com 7 dias. Após 21 dias de imersão em SBF, os picos de apatita diminuem em intensidade novamente. Acredita-se que após esse período a apatita começa a destacar-se da superfície do substrato. Os resultados de difração de raios-X parecem indicar que a superfície apenas lixada foi mais adequada ao crescimento da camada de apatita.

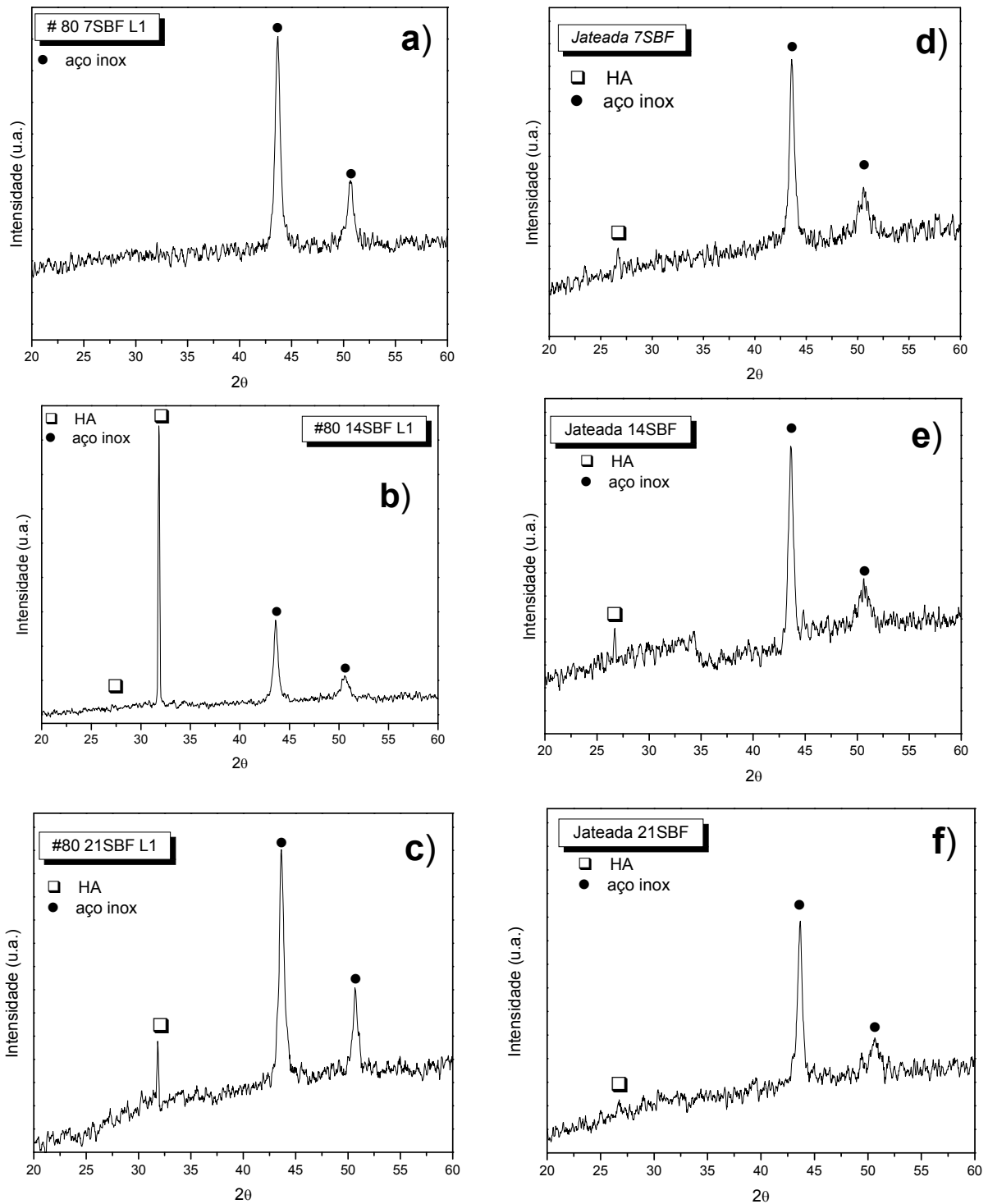


Fig. 1. Difratoogramas de raios-X das amostras após o recobrimento (a), (b) e (c) superfícies lixadas e recobertas por 7, 14 e 21 dias respectivamente; (d), (e) e (f) superfícies jateadas e recobertas por 7, 14 e 21 dias respectivamente.

A Fig. 2 apresenta micrografias representativas das amostras que permaneceram imersas em SBF durante o período de sete dias. Observa-se em todas as amostras a formação de uma fase na forma de partículas agrupadas de cor

branca. No entanto, as Figs. 2(b) e 2(d) mostram uma camada contínua e aparentemente homogênea abaixo do agrupamento das partículas. Esse tipo de morfologia da camada obtido pelo método biomimético também foi observado por outros autores ⁽⁴⁻⁵⁾. Comparando-se as micrografias, as amostras jateadas e lixadas parecem ter sido melhor recobertas que aquela que sofreu ataque químico, e entre as duas primeiras a jateada parece apresentar melhor cobertura pela fase granular, mas a camada contínua parece estar melhor definida na amostra apenas lixada. As análises por EDS identificaram os átomos de cálcio e fósforo tanto na fase na forma de partículas quanto na camada contínua confirmando a formação da apatita.

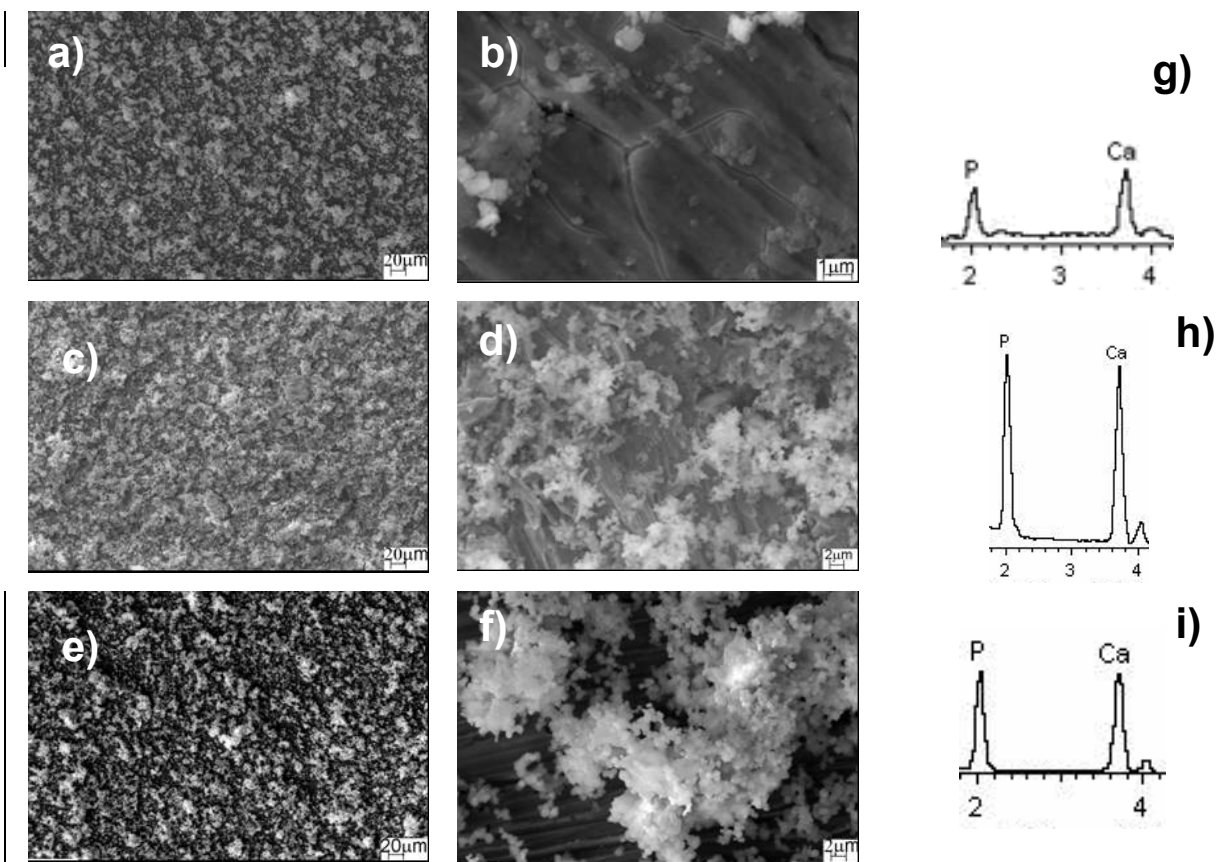


Fig. 2. Micrografias por MEV das amostras imersas em SBF por 7 dias: (a) e (b) superfícies lixadas; (c) e (d) superfícies jateadas; (e) e (f) superfícies que receberam ataque químico. (g), (h) e (i) Exemplos de espectros obtidos por EDS das amostras recobertas com superfícies, lixada, jateada e com ataque químico, respectivamente.

As Figs. 3 e 4 apresentam micrografias das amostras após recobrimento por 14 e 21 dias, respectivamente. Observa-se que após 14 dias as amostras estão completamente recobertas sendo que a condição inicial da superfície não parece ter muita influência após esse período. Já após 21 dias o aumento da camada de

apatita parece ocorrer pelo acúmulo de partículas soltas sobre a superfície da amostra que se destaca muito facilmente da superfície do aço. Os espectros de EDS de todas essas amostras também confirmam a presença dos elementos Ca e P, no entanto, em todos os casos, o valor médio da razão Ca/P calculada é menor do que a razão da hidroxiapatita (1,67), indicando que a apatita formada pelo método biomimético é deficiente em cálcio.

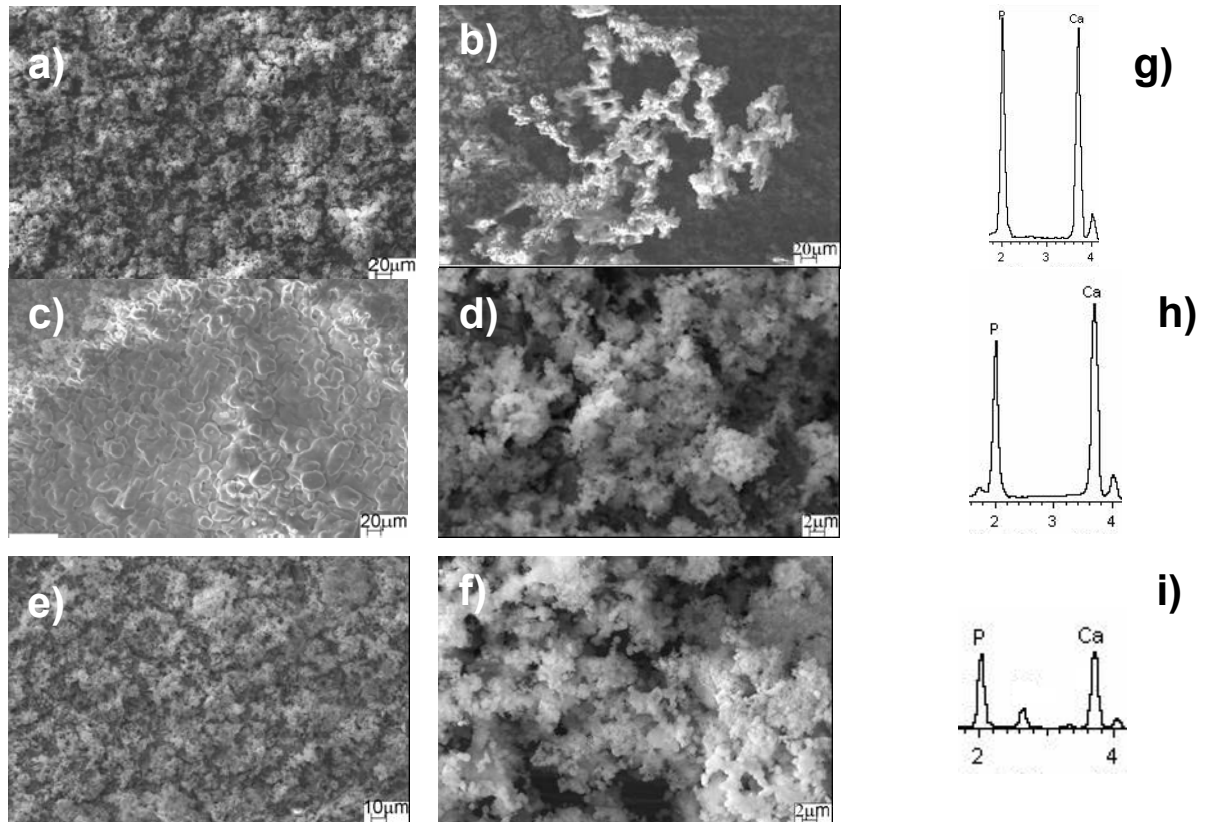


Fig. 3. Micrografias por MEV das amostras imersas em SBF por 14 dias: (a) e (b) superfícies lixadas; (c) e (d) superfícies jateadas; (e) e (f) superfícies que receberam ataque químico. (g), (h) e (i) Exemplos de espectros obtidos por EDS das amostras recobertas com superfícies, lixada, jateada e com ataque químico, respectivamente.

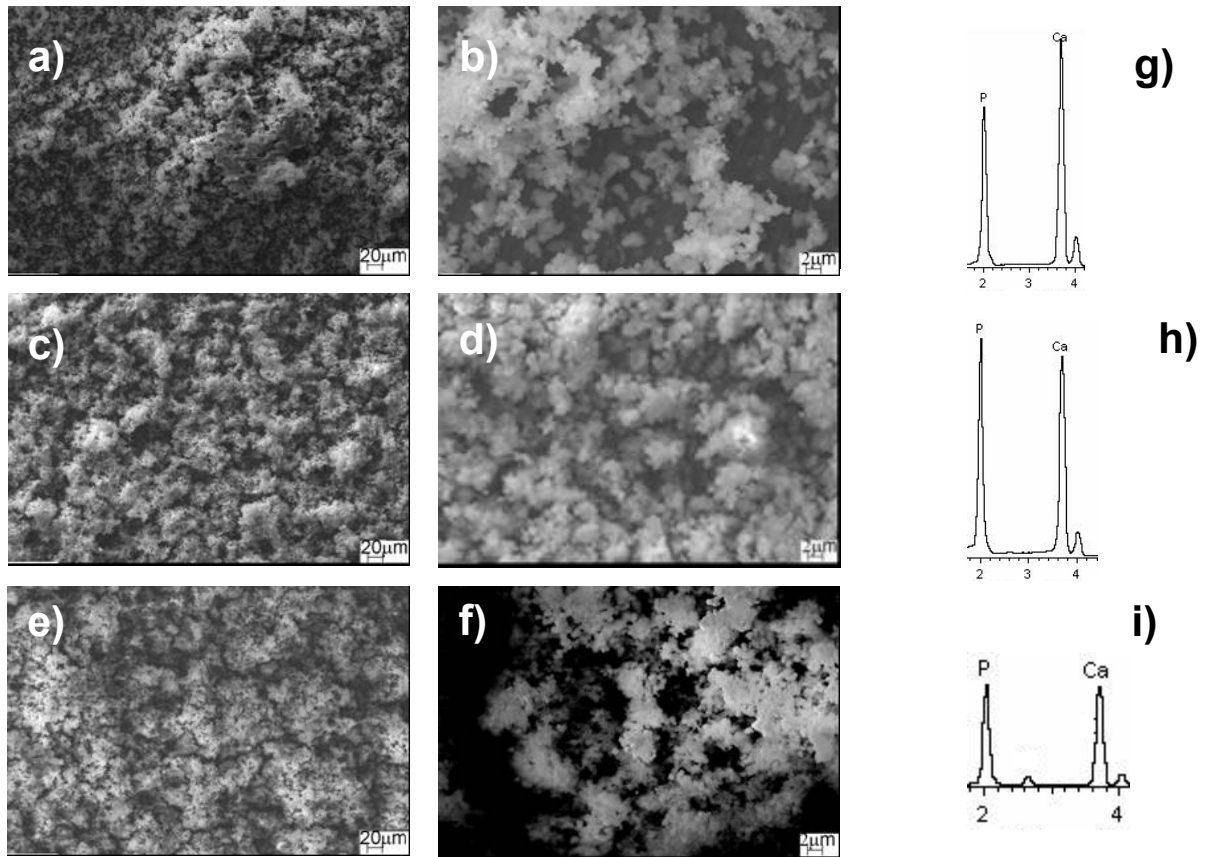


Fig. 4. Micrografias por MEV das amostras imersas em SBF por 21 dias: (a) e (b) superfícies lixadas; (c) e (d) superfícies jateadas; (e) e (f) superfícies que receberam ataque químico. (g), (h) e (i) Exemplos de espectros obtidos por EDS das amostras recobertas com superfícies, lixada, jateada e com ataque químico, respectivamente.

Conclusões

Neste trabalho foi realizado o recobrimento do aço inoxidável ISO 5832-1 por apatita utilizando o método biomimético. O tempo de imersão em SBF afetou a espessura e homogeneidade da camada de apatita formada, sendo que o período de 14 dias parece ser o mais adequado para formação de uma camada homogênea sobre as amostras. A condição inicial da superfície do substrato também influenciou na camada depositada. As amostras que foram lixadas apresentaram uma camada aparentemente mais espessa e a formação de um filme contínuo de apatita sobre a amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Villares Metals pela doação do aço, ao Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE do DEMa/UFSCar pela realização dos ensaios de difração de raios-X e à Dra. Eliana Cristina da Silva Rigo pelos ensinamentos e esclarecimentos dados para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. MEHMEL, Z.M. *Kristallogr.* 75, 323-331, 1930. Citado em: IVANOVA, T.I.; FRANK-KAMENETSKAYA, O.V.; KOL'TSOV, A.B.; UGOLKOV, V.L. Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition. **Journal of Solid State Chemistry**, n. 60, p. 340-349, 2001.
2. SENA, L.A. **Produção e Caracterização de Compósitos de Hidroxiapatita-Colágeno para Aplicações Biomédicas**. 2004, 95p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, p. 9, 2004.
3. ABE Y., KOKUBO T. AND YAMAMURO T. “Apatite Coating on Ceramics, Metals and Polymers Utilising a Biological Process”; **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, p. 233-38, 1999.
4. ZANIN, M.S; RIGO, E.C.S; BOSHI, A.O. Recobrimento biomimético de hidroxiapatita com pré tratamento álcali-térmico sobre aços inoxidáveis austeníticos. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 23, n. 2, p. 117-122, 2007.
5. KOKUBO, T; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, n. 27, p. 2907-2915, 2006.

HYDROXYAPATITE COATING ON STAINLESS STEEL BY BIOMIMETIC METHOD

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are widely used in implants due to their high mechanical strength and corrosion, however, are not able to connect to bone tissue and were classified as bioinert. The calcium phosphate ceramics such as hydroxyapatite (HA) are bioactive materials and create strong chemical bonds with bone tissue, but its brittleness and low fracture toughness render its use in conditions of high mechanical stress. The coating of steel with the bioactive ceramics such as HA, combines the properties of interest of both materials, accelerating bone formation around the implant. In this study, austenitic stainless steel samples were coated with apatite using the biomimetic method. The effect of three different surface conditions of steel and the immersion time in the SBF solution on the coating was evaluated. The samples were characterized by SEM, EDS and X-ray diffraction.

Key-words: *biomimetic coating, stainless steel, apatite.*