

**Artigo Original**

recebido: 18/12/97 e aceito: 17/03/99

## **Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita**

### *Hydroxyapatite coatings on metals*

**E.C.S. Rigo**

Aluna de Doutorado  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

**L.C. Oliveira**

Aluna de Mestrado  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos, SP.

**L.A. Santos**

Pesquisador,  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos, SP.

**A.O. Bosch**

Prof. Dr.  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos, SP.

**R.G. Carrodegua**

Prof. Visitante  
Chefe do Departamento de Cerâmicas e Compósitos,  
Centro de Biomateriais, Univers. de Havana, Cuba.

**Resumo**

Materiais utilizados como implantes são classificados como bioinertes, biotoleráveis e bioativos, dependendo da natureza de sua interação com os tecidos vivos. Dentre os diversos materiais empregados em implantologia, os metais merecem atenção especial em função de sua alta resistência mecânica. Entretanto, os metais são materiais biotoleráveis, não sendo capazes de ligar-se ao tecido ósseo. Por outro lado, os materiais bioativos criam ligações químicas fortes com os tecidos ósseos, mas não resistem a altas tensões mecânicas. A hidroxiapatita (HA) é o principal componente mineral dos ossos. Ela tem sido exaustivamente estudada como material para implantação óssea, e sua excelente bioatividade e osteocondutividade tem sido claramente estabelecida. Entretanto, a implantação de HA é somente possível em situações de baixas tensões ou apenas de tensões de compressão. Esforços tem sido feitos para combinar a resistência mecânica dos metais e as propriedades biológicas da HA através do uso de recobrimento. Métodos tais como *ion sputtering*, *plasma spray*, sol-gel, eletrólise e biomiméticos tem sido utilizados. Neste trabalho são apresentadas as técnicas de recobrimento acima mencionadas e comentadas suas vantagens e desvantagens. É feita uma breve revisão dos registros existentes sobre recobrimento de HA sobre metais pelos diferentes métodos.

**Palavras-chave:** Recobrimento de Hidroxiapatita, Biocerâmicas, Fosfatos de Cálcio.

**Abstract**

*Materials in current use as implants classified as bioinert, biotolerable, and bioactive depending on the nature of their interaction with the living tissues. Among the several materials employed in implantology metals deserve special attention because of their high mechanical strength. However, metals are biotolerable materials being not able to bond to bone. In the other hand, bioactive materials form strong chemical bond with bone but fail under high mechanical loads. Hydroxyapatite is the main component of the bone mineral. It has been extensively studied as a bone graft material and its excellent bioactivity and osteoconductivity have been clearly established. However, hydroxyapatite grafting is only advisable in situations of low or only compressive loads because of its weakness. Numerous efforts have been made to combine the strength of metals and the biological properties of hydroxyapatite via coating procedures. Methods such as ion sputtering, plasma spray, sol-gel, electrolysis, and biomimetic procedures have been used. In this work the authors present the above mentioned coating techniques and comment on their advantages and disadvantages. They also revise briefly the existing reports on hydroxyapatite coating on metals by the different methods.*

**Keywords:** Hydroxyapatite Coating, Bioceramics, Calcium phosphate.

## Introdução

O uso de materiais cerâmicos e metálicos para a construção ou substituição de porções do tecido ósseo humano tem se tornado uma prática comum em diversas especialidades médicas nos últimos 20 anos. Isto tem contribuído fundamentalmente no desenvolvimento de cerâmicas e metais biocompatíveis. Entende-se como **biocompatibilidade** a capacidade de um material para se desempenhar em uma aplicação específica com uma resposta apropriada do organismo receptor (Williams, 1987). De acordo com a resposta biológica induzida no organismo, os materiais biocompatíveis podem se classificar em **biotoleráveis**, **bioinertes** e **bioativos** (Vallet-Regí, 1997).

Um material **bioinerte** não induz resposta local do sistema imunológico, no entanto um material **biotolerável**, induz uma resposta mínima, sendo aceito pelo organismo receptor. A resposta típica do tecido ósseo com relação aos materiais inertes e biotoleráveis é a encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso, sendo a espessura dessa camada inversamente proporcional à inércia do material. Entre os biomateriais inertes mais empregados atualmente podem ser citados as cerâmicas de alumina ( $Al_2O_3$ ) de alta densidade, o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), as ligas metálicas inoxidáveis como cromo, vanádio, titânio e suas ligas (Hanawa, 1991).

O material **bioativo** permite uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material (Hulbert *et alii*, 1987). Neste caso o tecido é capaz de interagir intimamente com o material depositando-se diretamente sobre a superfície do mesmo sem a intervenção da camada de tecido fibroso. A natureza dessa ligação osso-implante no caso destes materiais parece ser do tipo químico, sendo que nessa ligação o papel fundamental parece ser feito pelos componentes orgânicos e minerais presentes nos fluídos do corpo humano. Os materiais bioativos, por excelência, são os biovidros, as vitrocerâmicas bioativas e as cerâmicas do sistema fosfato de cálcio, entre as quais a mais difundida é a hidroxiapatita (HA) (Hench, 1991). A HA é o componente principal (>95%) do mineral ósseo, em consequência disto ela possui propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, sendo que até o momento não são igualadas por nenhum outro material. Contudo, a baixa resistência à tração e à fadiga dessas cerâmicas tem limitado sua aplicação como implantes locais que sofrem tensões mecânicas baixas ou somente tensões de compressão (Jarcho, 1992).

Do ponto de vista de resistência mecânica, em decorrência das distintas solicitações de um implante ósseo, até o momento não conseguiu-se desenvolver um material que supere ou ao menos se iguale às ligas metálicas de grau cirúrgico.

Para combinar a resistência mecânica dos materiais bioinertes ou biotoleráveis com a bioatividade dos materiais bioativos existem duas possibilidades.

A primeira consiste na preparação de materiais compostos ou compósitos, nos quais o material bioativo está homogeneamente disperso em uma matriz resistente do material bioinerte ou biotolerável. Esta forma apresenta como principais dificuldades a necessidade de obter uma boa união interfacial entre o componente bioativo e a matriz inerte (ou biotolerável) para evitar a concentração de defeitos na interface que conduziria à falha do material. Ainda mais, a superfície do compósito possuiria áreas bioativas e áreas inertes que provocariam um comportamento diferenciado do tecido ósseo em contato com o mesmo.

A segunda possibilidade consiste em recobrir o material bioinerte ou biotolerável de boa resistência mecânica com uma camada bioativa através da deposição de um material bioativo (Dhert, 1992). Neste caso, novamente a principal dificuldade consiste em obter uma boa união da camada bioativa com o substrato. Além disto, a camada depositada deve ser perfeita, sem poros ou defeitos que permitam a interação dos fluídos do corpo humano e células com o substrato. Neste trabalho se focalizará somente esta segunda possibilidade.

Desde o início da década de 70 iniciaram-se esforços para combinar em um implante a propriedade de bioatividade das cerâmicas de fosfato de cálcio e a boa resistência mecânica de um outro material. Estes esforços obtiveram seu primeiro resultado em 1972 quando aparece o primeiro recobrimento bioativo aplicado a raízes dentárias artificiais. O recobrimento consistia em uma suspensão de b-fosfato tricálcico, aplicada por pulverização ou imersão, sobre um substrato de alumina de alta densidade, seguido de sinterização (Driskell, 1994).

De modo semelhante, Ducheyne e colaboradores prepararam implantes metálicos porosos recobertos com HA e os empregaram com êxito como elementos de fixação do esqueleto nos finais dos anos 70 (Driskell, 1994). Após esta tentativa e em um período relativamente curto desenvolveram-se procedimentos diversos para o recobrimento de implantes metálicos com camada de substâncias bioativas. Dentre estes

processos encontram-se as técnicas de “Ion Sputtering” (IS), “Plasma Spray” (PS), Sol-Gel (SG), eletrólise e processos biomiméticos, além de outros de menor interesse prático (Abe *et alii*, 1990; Brendel *et alii*, 1992; Brinker *et alii*, 1990; Dhert, 1992; Driskell, 1994; Fisher, 1986, Klein *et alii*, 1993; Kokubo *et alii*, 1992; Lacefield, 1993; Le Geros, 1991; Monma, 1993; Panjian *et alii*, 1992; Pilliar *et alii*, 1993; Rey *et alii*, 1996; Russell *et alii*, 1996; Tanahashi *et alii*; 1994; Vossen *et alii*, 1978; Zelinsky *et alii*; 1990).

Neste trabalho pretende-se discutir criticamente os processos de recobrimento com HA sobre substratos metálicos que de acordo com a disponibilidade de equipamento tecnológico, estado de conhecimento e aspecto econômico, possuem importância prática, demonstrando o potencial, apresentando as vantagens, desvantagens e as perspectivas de cada um.

### Recobrimento por Ion Sputtering

A técnica do IS consiste em bombardear um alvo do material a ser depositado com um feixe de íons positivos, o qual por transferência de momento provoca o deslocamento de átomos neutros do alvo, que condensam sobre o substrato desejado na forma de um filme fino (Fisher, 1986; Vossen *et alii*, 1978). O equipamento tecnológico necessário é bastante comum em laboratórios especializados, embora a produtividade do mesmo seja muito baixa.

Esta técnica tem sido estudada para a deposição de recobrimento de HA sobre ligas de Ti e Co, utilizando como alvo um disco de HA sinterizado. Os autores registraram a obtenção de um recobrimento aparentemente bem ligado dos substratos com uma espessura de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ , dependendo das condições do *sputtering*. O estudo da cristalinidade dos recobrimentos obtidos mostraram variabilidade, embora detectando-se em algumas amostras HA bem cristalina e em outras uma fase amorfa. Isto se atribuiu às variações na velocidade de resfriamento de uma corrida a outra, assim como a influência da pressão parcial de oxigênio presente no sistema (Pilliar *et alii*, 1993). Esta variação na cristalinidade deve influenciar marcadamente o comportamento biológico das diferentes amostras. Não se conhecem registros de implantes metálicos comerciais recobertos com HA por esta técnica.

### Recobrimento por Plasma Spray

De todos os métodos de recobrimento de HA sobre metais o método de PS é o único que é utilizado para fins comerciais, em decorrência da disponibilidade do

equipamento tecnológico a um preço acessível e com produtividade adequada, inicialmente desenvolvido para fins de recobrimentos de outra natureza.

O pó de HA é injetado em um gás transportador o qual se ioniza, alcançando o estado de plasma ao passar por um arco elétrico estabelecido entre dois eletrodos. Neste estado o gás alcança temperaturas até 20.000 K dentro do arco, que diminuem rapidamente até uns 2.000 à 3.000 K a 6cm do arco. Nestas condições o pó de HA, transportado a alta velocidade através do plasma, funde parcialmente e se ioniza, sendo projetado neste estado sobre o substrato metálico, onde sofre um rápido resfriamento. O recobrimento é produzido mediante a deposição de várias camadas e utilizando técnicas robotizadas para o controle do equipamento. As espessuras finais dos recobrimentos oscilam em geral entre 40 a 100 $\mu\text{m}$  (Dhert, 1992; Jarcho, 1992; Vossen *et alii*, 1978).

O primeiro elemento de implante colocado no mercado se deve a Valen, que em 1980 produziu e comercializou implantes dentários endo-ósseos do tipo âncora recoberto com HA através de PS. O recobrimento consistia na aplicação de uma camada base de partículas de Ti aplicado também por PS, sobre a qual se aplicou o recobrimento de HA. Estes implantes foram comercializados com o nome de “Hydroflex” devido, segundo o produtor, à possibilidade de dobrar o implante sem que houvesse descolamento do recobrimento (Driskell, 1994).

Rapidamente o mercado foi invadido por uma série de implantes recobertos com HA com esta técnica, principalmente implantes dentários intra-ósseos e hastes das próteses de fêmur, aos quais se atribuía a capacidade de uma rápida e íntima ósseo-integração. A maioria dos resultados publicados demonstram que os implantes metálicos recobertos com HA por esta técnica, apresentam uma ligação efetiva com o tecido ósseo que conduz a uma rápida estabilização do implante em curto prazo.

O exame de implantes recobertos por este método e retirados após grandes períodos de implantação tem colocado em evidência algumas desvantagens do método. Em primeiro lugar a natureza da ligação HA-metal é puramente mecânica, não existindo nenhuma evidência de interação química (Jarcho, 1992; Ranz *et alii*, 1997); os recobrimentos obtidos se comportam como uma cerâmica frágil, falhando quando submetido às cargas de tração originadas pela grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e da HA (Pilliar *et alii*, 1993).

Em segundo lugar, a HA se decompõe parcialmente

ao atingir as altas temperaturas do plasma, alterando sua bioatividade. Diversos produtos de decomposição tem sido registrados em recobrimentos comerciais e experimentais, sendo os mais comuns a oxapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6O]$ ,  $\beta$ - e  $\alpha$ -fosfato tricálcico  $(Ca_3(PO_4)_2)$ , óxido de cálcio (CaO), fosfato tetracálcico  $(Ca_4(PO_4)_2O)$ , fosfato de cálcio amorfo e fase vítrea amorfa (Jarcho, 1992; Klein *et alii*, 1993; Lacefield, 1993; Rey *et alii*, 1996; Ranz *et alii*, 1997; Vogel *et alii*, 1996). Estes produtos da decomposição são mais solúveis do que a HA, em decorrência disso pode-se ter uma dissolução e biodegradação do recobrimento, ficando então a superfície exposta ao meio fisiológico e diminuindo a adesão na interface HA-metal (Yang *et alii*, 1995 a). As mudanças que ocorrem no recobrimento quando imerso no fluido fisiológico são notavelmente aceleradas pela ação de esforços mecânicos cíclicos sobre o implante recoberto (Reis *et alii*, 1996).

Em alguns casos, a decomposição da HA cristalina em outras fases amorfas ocorrida durante o processo de PS, pode ser revertida mediante tratamento térmico do recobrimento à temperatura de 500 °C (Vogel *et alii*, 1996).

Por outra parte, a presença de fases amorfas ou cristalinas solúveis favorece a bioatividade nos primeiros estágios da implantação (Ranz *et alii*, 1997).

A técnica de recobrimento com HA-PS é altamente sensível à qualidade do pó empregado e aos parâmetros do processo de deposição (Yang *et alii*, 1995 b), daí a grande variabilidade da composição e das propriedades químicas, físicas e biológicas dos recobrimentos de HA comerciais e experimentais descritos na literatura

As citadas desvantagens têm limitado as esperanças inicialmente depositadas nesta técnica, mas ainda são válidas a ósseo-condutividade e a ósseo-integração demonstradas a curto prazo. Atualmente empregam-se amplamente próteses de quadris com hastes femurais recobertas com HA-PS em pacientes de idade avançada, onde a esperança de vida não supere o tempo de duração da prótese, e implantes dentários cuja extração no caso de falhas não conduz a riscos elevados para os pacientes.

A resposta mais provável ao porquê do êxito clínico dos implantes recobertos com HA-PS é que a principal função do recobrimento consiste em induzir a formação rápida de osso durante o período inicial da cicatrização. Assim, apesar da perda de propriedades do recobrimento durante o período de implantação, a superfície do implante permanecerá osso-integrada e estabilizada pelo osso circundante (Denissen *et alii*, 1997).

O emprego de flúorhidroxiapatita em lugar da HA pode ser uma boa alternativa para a obtenção de recobrimentos mais adesivos e menos porosos, minimizando-se a sua decomposição (Ranz *et alii*, 1997; Denissen *et alii*, 1997).

### Recobrimento por Métodos Sol-Gel

Nos métodos SG materiais inorgânicos podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos tais como alcóxidos, ou outros sais orgânicos ou inorgânicos como fontes de cátions, água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Como resultado da hidrólise dos precursores metálicos a solução se torna um sol. As reações continuam, e pouco a pouco interligam as partículas, solidificando o sol em um gel. Os géis, após secagem, podem ser em alguns casos os produtos finais ou podem ser submetidos a calcinação e/ou sinterização a temperaturas relativamente baixas para obter pós, fibras, monólitos ou recobrimentos cerâmicos.

Na preparação de filmes finos ou espessos, técnicas como *dip coating*, *spin coating*, *spray coating* são comumente usadas para recobrir substratos vítreos, cerâmicos, metálicos e poliméricos. Estes filmes sol-gel são bastante promissores para recobrimento de substratos de superfícies pequenas ou grandes (até 10 m<sup>2</sup>). O método sol-gel de fabricação de filmes finos oferece vantagens potenciais sobre as técnicas convencionais, tais como baixa temperatura de processamento, recobrimento fácil de grandes superfícies, possibilidade de obtenção de filmes com espessuras de 10 Å a alguns mm e baixo custo das instalações.

Uma grande variedade de filmes finos já foram preparados pelo processo sol-gel e alguns dele já estão em uso prático no mercado internacional. Muito destes filmes tem aplicações promissoras para dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, fotônicos, químicos e mecânicos (Brinker *et alii*, 1990; Segal, 1989; Zelinsky *et alii*, 1990).

A técnica SG ainda não é amplamente utilizada para o preparo de recobrimentos de HA, sendo poucos os trabalhos publicados nessa área.

Brendel e colaboradores (Brendel *et alii*, 1992) utilizaram nitrato de cálcio e fenildiclorofosfina como reagentes e acetona como solvente. Após de hidrólise e oxidação formou-se uma solução viscosa que foi aplicada através do método de *dip coating* sobre substratos de alumina, titânio e ligas de titânio. Através da secagem a solução se transforma em um polímero sólido. Calcinando este polímero a temperaturas na faixa de 900 a 1100°C obtém-se a formação de HA

com uma rede cristalina levemente distorcida. Mediante este método se obtiveram camadas finas e quase totalmente densas onde a caracterização por difração de raios-X indicou a presença de HA e  $\beta$ -fosfato tricálcico. Com o uso de soluções mais viscosas ou múltiplos recobrimentos ocorre a formação de camadas mais espessas porém altamente porosas.

De acordo com Breme e colaboradores (Breme *et alii*, 1995) através da hidrólise de uma solução de CaO e fosfato de trietila ou fosfato de trimetila, obteve-se um sol. Pela técnica de dip coating foram recobertos substratos de Ti dopados com manganês, em seguida foram secos durante 1h. a 130 °C, levando a formação de um gel. Finalmente, calcinando a 600-800 °C ocasionou-se a formação de um filme. Esse filme foi caracterizado através de difração de raios-X verificando que a fase presente foi HA.

Soluções foram preparadas com razões molares de Ca/P=1,67 utilizando-se acetato de cálcio em H<sub>2</sub>O destilada com adição de vários precursores de fósforo tais como: ácido fosfórico, pentóxido de fósforo refluxado com 1-propanol e fosfito de trietila. Discos de zircônia foram imersos nessas misturas e secos a vácuo a 100 °C para remover a fase líquida e em seguida calcinados a 1100 °C. Segundo a difração de raios-X, o melhor resultado foi obtido com a mistura de acetato de cálcio e fosfito de trietila (razão Ca/P=1,62) a 1000 °C apresentando HA como única fase cristalina (Haddow *et alii*, 1996).

Segundo Tuantuan e colaboradores (Tuantuan *et alii*, 1996) soeis de HA foram preparados pela dispersão de nanocristais de HA em H<sub>2</sub>O destilada ou em uma solução salina fisiológica com auxílio de um homogeneizador ultra-sônico. Filmes de HA sobre barras de Ti foram preparados através da técnica de *dip coating* sem tratamento térmico ulterior. A espessura dos filmes obtidos foi de 10 a 200  $\mu$ m. A adesão entre o filme e o Ti foi muito pequena, contudo, a adesão entre o osso e o Ti recoberto com HA foi o duplo da encontrada para barras de Ti sem recobrimento.

Para Russell e colaboradores (Russell *et alii*, 1996) o precursor da HA é obtido através dos reagentes hidrogênio fosfato de n-butila e nitrato de cálcio tetrahidratado e 2-metoxietanol como solvente em uma razão Ca/P = 1,67. Esta solução é depositada por *spin coating* sobre o substrato. O filme fino foi seco a 350°C por 1 min. A camada seca foi submetida a tratamentos térmicos de 500 a 950 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> com altas velocidades de aquecimento e resfriamento. A caracterização do material recoberto foi feita através da difração de raios-X, sendo que o

aumento da temperatura de calcinação do substrato recoberto leva a um aumento na cristalinidade da fase de HA obtida.

De acordo com Chai e colaboradores (Chai *et alii*, 1998) utilizando-se fosfito de trietila e dietóxido de cálcio, foram feitos recobrimentos de vários substratos como alumina, zircônia e titânio. A calcinação foi feita entre 500 e 900 °C. A cristalização da fase de HA na camada ocorreu entre 500 e 600 °C segundo indicou a difração de raios-X.

Para a deposição de HA através de sol-gel não há dados na literatura quanto a aderência das camadas depositadas. As desvantagens encontradas neste caso são a baixa produtividade e a toxicidade das substâncias envolvidas, no caso de se utilizar o método para larga escala. Porém este método parece ser promissor devido à simplicidade do equipamento tecnológico empregado, baixo custo para instalação, baixas temperaturas no processo e a possibilidade de controle das características da camada depositada.

### Recobrimento Eletrolítico

As técnicas de eletrólise são habitualmente empregadas para depositar filmes com propriedades especiais, geralmente metálicos, sobre substratos também metálicos. De maneira semelhante à eletrólise convencional, pode-se empregar o método para a deposição de filmes de fosfato de cálcio sobre substratos metálicos, baseando-se na redução catódica da água:



A reação eletrolítica acima produz um aumento local do pH nas imediações do eletrodo que atua como cátodo que pode ser aproveitado para a precipitação de íons Ca<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> presentes na solução eletrolítica, na forma de uma camada insolúvel e aderente de fosfato de cálcio sobre o cátodo.

Este procedimento é empregado para recobrir substratos de Ti com uma camada de fosfato de cálcio cuja estrutura cristalina assemelha-se à de uma apatita carbonatada (CO<sub>3</sub>-HA). Como eletrólito utiliza-se uma solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> e de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e a condição da eletrólise consiste na aplicação de pulsos de potencial de 20 s de duração seguidos de 20 s de repouso para, segundo os autores, obter um crescimento mais uniforme do recobrimento de CO<sub>3</sub>-HA. Após a eletrólise pode-se melhorar a densidade e a adesão do recobrimento através da sinterização à vácuo a baixas temperaturas (300 a 800°C) (Pilliar *et alii*, 1993).

Através da eletrólise de soluções aquosas de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na presença ou não de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaF}$ , a temperaturas entre 20-90°C e densidade de corrente de 6 mA/cm<sup>2</sup> tem-se obtido recobrimentos de HA deficiente em  $\text{Ca}(\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , HADC) sobre aço inoxidável SUS 304. Neste caso a presença dos aditivos  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaF}$  e um maior pH favorecem a deposição de HADC com relação a deposição de  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca HPO}_4$  (Monma, 1993).

Ban e colaboradores (Ban *et alii*, 1997) recobriram Ti com HA mediante eletrólise a 62°C durante 20 min em um eletrólito composto de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  em pH 7,2, empregando uma densidade de corrente catódica de 160 mA/cm<sup>2</sup>. Em testes de implantação *in vivo* em fêmur de coelho encontraram que a resistência de *pull-out* após 3 semanas foi maior para os implantes de Ti recoberto que para os controles, porém após 9 semanas nenhuma diferença significativa foi observada entre os implantes recobertos e os controles. O exame dos implantes retirados mediante espectrofotometria no infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) demonstrou que a formação de novo osso na superfície do implante é favorecida pelo tratamento eletrolítico.

O método eletrolítico requer equipamento de baixo custo e os conhecimentos científicos e tecnológicos são bem dominados, podendo ser um método promissor para a aplicação de recobrimentos bioativos de HA sobre substratos metálicos, porém são evidentes as seguintes desvantagens:

A deposição de HA não condutora sobre o cátodo aumentam a resistência da cuba, estabelecendo-se uma limitação sobre a espessura do recobrimento. Na literatura existente não se menciona as espessuras obtidas no recobrimento.

A liberação de hidrogênio sobre o cátodo devido à reação eletrolítica pode afetar a adesão da camada de HA e contribuir para a presença de poros.

A velocidade de formação e adesão da camada ao substrato é baixa (Rey *et alii*, 1996).

Apesar destas aparentes desvantagens, o método eletrolítico merece atenção e oferece perspectivas imediatas não para obtenção de recobrimento definitivo, mas para uma camada intermediária, que posteriormente poderá ser recoberta por uma camada definitiva através de outros métodos.

Uma variante indireta para a deposição de uma camada de HA sobre Ti consiste na anodização do substrato em uma solução contendo 0,3 mol/L de acetato de cálcio e 0,06 mol/L de  $\beta$ -glicerofosfato de

cálcio e um potencial anódico de 350V (Ishizawa *et alii*, 1995 a). Nestas condições forma-se um filme de óxido de titânio contendo Ca e P. Após tratamento em autoclave em presença de água a 300°C durante 2 h precipita-se uma grande quantidade de cristais de HA. O resultado é uma camada anódica de óxido de titânio contendo Ca e P de 10 mm de espessura, e sobre esta outra camada de HA de elevada cristalinidade com 2  $\mu\text{m}$  de espessura (Ishizawa *et alii*, 1995 b).

Testes de implantação *in vivo* realizados em fêmur de coelho mostraram ótima deposição de osso sobre implantes de Ti recobertos segundo este procedimento e a resistência da interface osso-implante, determinada mediante o teste de *push-out*, foi a mesma que para implantes de controle feitos de cerâmica de HA (Ishizawa *et alii*, 1995 c).

Esta variante para obtenção de uma camada de HA através do método eletrolítico indireto parece ser uma boa opção para solucionar as dificuldades do método direto.

### Recobrimento Biomimético

A HA biológica presente no tecido ósseo vivo se diferencia da obtida por métodos sintéticos por sua menor cristalinidade e a presença de substituição iônicas em sua estrutura, considerando-se que estas particularidades desempenharam um papel importante em seu comportamento biológico (Le Geros, 1991).

Em 1990 Abe e colaboradores desenvolveram um procedimento que permite recobrir praticamente qualquer substrato com uma camada uniforme de HA biológica com até 15 mm de espessura (Abe *et alii*, 1990). O procedimento originalmente foi empregado sobre Ti, ligas de Ti (Ti - 6 Al - 4 V), aço inoxidável SUS 316, Pt e Cu, além da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , vidro de sílica, polimetacrilato de metila, polietileno; posteriormente foi aplicado com êxito a poli(etileno tereftalato), poli(etersulfona), poliamida 6, poli(tetrafluoretileno) e hidrogel de poli(alcoolvinílico) (Tanahashi *et alii*, 1994). No caso de metais, sabe-se que a morfologia dos precipitados está diretamente vinculada ao tipo de metal bem como as características de sua superfície (Leitão *et alii*, 1997), sendo que, a única limitação aparente é referente à natureza do substrato que deve ser estável no meio utilizado e não liberar substâncias inibidoras da nucleação de HA (Tanahashi *et alii*, 1994 e 1996; Leitão *et alii*, 1995; Kokubo, 1997).

O método de Abe e colaboradores (Abe *et alii*, 1990) consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética (SBF) de composição iônica semelhante a do plasma sanguíneo. Conjuntamente

com o substrato coloca-se uma placa de vidro G bioativo distante cerca de 0,5 mm do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias à 36,5°C forma-se sobre o substrato uma camada contínua e homogênea de 1 mm de espessura composta por cristaltos de HA biológica muito finos e de aparência fibrosa, alongados na direção do eixo c. Através da reimersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vezes mais concentrada do que a primeira obtém-se um aumento na espessura da camada de até 15 mm. A caracterização do recobrimento demonstrou que se tratava de CO<sub>3</sub>-HA de baixa cristalinidade, muito semelhante à HA biológica presente no tecido ósseo natural. Abe e colaboradores propõem o seguinte mecanismo de recobrimento:

- Os íons silicatos presentes no vidro G dissolvem-se e se adsorvem sobre o substrato.
- Ocorre a nucleação de HA sobre os íons silicato adsorvidos.
- Os núcleos de HA crescem às custas do SBF supersaturado com relação a HA, produzindo-se o recobrimento do substrato (1 mm de espessura).
- A espessura da camada aumenta (até 15 µm) às custas do SBF 1,5 vezes mais concentrado.

Este mecanismo parece concordar com estudos sobre a formação de HA sobre sílica gel no qual se atribuiu um papel fundamental na formação de HA aos grupos silanol (SiOH) presentes na superfície do gel (Vossen *et alii*, 1978; Li *et alii*, 1993).

Kokubo pode observar o crescimento de HA “biológica” sobre um substrato polimérico colocado em SBF separado 0,5 mm de uma placa de sílica gel e em seguida imerso em SBF 1,5 vezes mais concentrado. Quando o primeiro tratamento com sílica gel foi omitido observou-se que após a imersão em 1,5 SBF nada acontecera, indicando que os íons silicato dissolvidos da sílica gel e adsorvidos sobre a superfície do polímero induziram a nucleação da HA “biológica”. Constatou-se que quando a sílica gel foi substituída por um vidro a base de CaO-SiO<sub>2</sub> essa nucleação pode ser acelerada pelos íons Ca dissolvidos do vidro (Kokubo, 1997).

Rigo e colaboradores (Rigo *et alii*, 1998) substituíram a etapa do tratamento em presença de vidro G no procedimento de Abe e colaboradores (Abe *et alii*, 1990) por imersão em uma solução de silicato de sódio de pH fisiológico (100 ppm de Si). Após o tratamento com silicato de sódio discos de Ti6Al4V foram imersos em 1,5 SBF, constatando-se a formação de uma camada de HA carbonatada similar à reportada por Abe e colaboradores (Abe *et alii*, 1990).

Ainda que não se tenha valores publicados sobre a aderência do recobrimento de HA sobre os metais, há valores publicados para os recobrimentos sobre diferentes substratos poliméricos na faixa de 4,40 a 0,63 Mpa, sem nenhum tipo de tratamento de superfície (Tanahashi *et alii*, 1994), e na faixa de 9,77 a 2,14 MPa quando esses polímeros sofreram tratamento das superfícies com plasma em atmosfera de oxigênio (Kokubo, 1997).

O procedimento de recobrimento biomimético não necessita de equipamento tecnológico sofisticado e os reagentes químicos necessários são de baixo custo. Os inconvenientes são a longa duração, a baixa produtividade, e a pobre adesão (Rey *et alii*, 1996). Além disso o desempenho mecânico e biológico do recobrimento obtido precisa de mais estudos.

### Comentários Finais

Os implantes metálicos empregados no sistema ósseo possuem uma resistência mecânica adequada, mas de acordo com seu comportamento biológico são considerados biotoleráveis, havendo necessidade de capacidade de ligar-se intimamente ao tecido ósseo, o que pode conduzir ao fracasso do implante a longo prazo.

A HA é um material bioativo que é capaz de formar uma união íntima de tipo químico com o osso, entretanto carece de resistência mecânica adequada na interface.

Uma solução unindo as propriedades desejadas de ambos materiais (bioativos e biotoleráveis) é o emprego de recobrimentos de HA sobre próteses e elementos metálicos implantáveis.

O melhor recobrimento será aquele no qual se obtenha uma união forte na interface metal-HA, preferencialmente do tipo químico, e se mantenha as propriedades físico-químicas e biológicas da HA depositada na camada, sem presença de poros, trincas ou outras imperfeições.

Podem esperar-se que um recobrimento de HA no qual a cristalinidade e composição sejam semelhantes à da HA biológica, tenha o melhor desempenho em termos de bioatividade.

Dos métodos até hoje conhecidos para recobrimento somente o de plasma spray possui importância industrial e comercial, apesar de algumas desvantagens evidenciadas em seu desempenho biológico a longo prazo.

Outros procedimentos de recobrimento de metais com HA, como as técnicas de sol-gel, eletrólise e biomiméticas, oferecem alternativas interessantes do ponto de vista tecnológico e econômico ao sistema já

bem estabelecido de plasma spray, merecendo ser objeto de estudo no futuro imediato.

## Referências

- Abe Y., Kokubo T. and Yamamuro T.(1990). "Apatite Coating on Ceramics, Metals and Polymers Utilising a Biological Process"; *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 1, p. 233-38.
- Ban S., Maruno S., Arimoto N., Hanada A. and Hasegawa J. (1997) "Effect of Electrochemically Deposited Apatite Coating on Bonding of Bone to HA-G-Ti Composite and Titanium", *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 36, p. 9-15.
- Breme J., Zhou Y. and Groh L. (1995). "Development of a Titanium Alloy Suitable for an Optimized with Hydroxyapatite", *Biomaterials*, v. 16, p. 239-244.
- Brendel T., Engel and Russel C.(1992). "Hydroxyapatite Coatings by a Polymeric Route"; *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 3, p. 175-179.
- Brinker C. J. and Scherrer G. W.(1990). *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Boston: Academic Press.
- Chai C.s., Gross K.a., Kannagara K., Ben-nissan B., Hanley L. and Layrolle P.(1998). "Chemistry and Critical Ageing of Hydroxyapatite Sol-Gel Solutions", In: *Bioceramics Volume 11 [Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine]*, Eds.:R.Z. LeGeros and J.P. Le-Geros, New York, November 1998, p. 101-104
- Denissen H., Visch L., Mangano C. and Ravaglioli A. (1997). "Experience with Ceramic Coatings in vivo: Defects and Quality, in Ceramics, Cells and Tissues". *Bioceramic Coatings for Guided Bone Growth*, Eds.: A. Ravaglioli and A. Krajewski. Faenza Editrice, Faenza, Italy, p. 73-80.
- Dhert W. J. A. (1992). "Plasma-Sprayed Coatings and Hard-Tissue Compatibility. A Comparative Study". In: *Fluorapatite, Magnesiumwhitlockite and Hydroxyapatite*. Ed.: B.U., Haveka. Offsetdrukkerij, Ablasserdam. p. 4-6.
- Driskell T. D.(1994). "Early History of Calcium Phosphate Materials and Coatings in Characterization and Performance of Calcium Phosphate Coatings for Implants". In: *ASTM STP 1196*, Eds.: E. Horowitz and J E Parr, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Fisher G.(1986). "Ceramic Coating Enhance Performance Engineering"; *Ceram. Bull.*, v. 65 n. 2, p. 283-287.
- Haddow D.B., James P.F. and Van Noort R. (1996). "Characterization of Sol-Gel Surfaces for Biomedical Applications", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 7, p. 255-260.
- Hanawa T. (1991). "Titanium and Its Oxide Film A Substrate for Formation of Apatite", In: *The Bone-Biomaterial Interface*, Ed.: J.E.Davies. Toronto: University of Toronto Press. Chapter 4, p. 49-61.
- Hench L. L.(1991). "Ceramic Glasses and Glasses Ceramics". In: *Biomaterials Science: An Introductory Text*, Eds.: B.D. Ratner and A.S. Hoffman, Orlando: Academic Press.
- Hulbert S. F., Bokros J. C., Hench L. L., Wilson, J. and Heimke G. (1987). In: *Ceramics in Clinical Applications*. Ed.: P. Vincenzini. Amsterdam: Elsevier, p. 3.
- Ishisawa H. and Ogino M. (1995 a). "Formation and Characterization of Anodic Titanium Oxide Films Containing Ca and P", *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 29, p. 65-72.
- Ishisawa H. and Ogino M. (1995 b). "Characterization of Thin Hydroxyapatite Layers Formed on Anodic Titanium Oxide Films Containing Ca and P by Hydrothermal Treatment", *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 29, p. 1071-1079.
- Ishisawa H., Fujino M. and Ogino M. (1995 c). "Mechanical and Histological Investigation of Hydrothermally Treated and Untreated Anodic Titanium Oxide Films Containing Ca and P", *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 29, p. 1459-1468.
- Jarcho M.(1992). "Retrospective Analysis of Hydroxyapatite Development for Oral Implant Applications", *Dent. Clin. North Am.*, v. 36, n. 1, p. 19-26.
- Klein C.P.T., Wolke J. G.C. and De Groot K.(1993). "Stability of Calcium Phosphate Ceramics and Plasma Sprayed Coating; in An Introduction to Bioceramics", In: *Advanced Series in Ceramics*, Eds.: L.L. Hench and J. Wilson, Singapore: World Scientific Publishing, v. 1, p. 1199-1221.
- Kokubo T., Kushitani H., Ohtsuki C., Sakka S. and Yamamuro T.(1992). "Chemical Reaction of Bioactive Glass and Glass-Ceramics with a Simulated Body Fluid", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 3, p. 79-83.
- Kokubo T. (1997). "Novel Bioactive Materials", In: *Anales de Química Int. Ed.* v. 93, p. S49-55.
- Lacefield W. R.(1993). "Hydroxyapatite Coating, in An Introduction to Bioceramics", In: *Advanced Series in Ceramics*, Eds.: L.L. Hench and J. Wilson. Singapore: World Scientific Publishing, v. 1, p. 223-238.
- LE Geros R. Z.(1991). "Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine". In: *Monographs in Oral Science.*, Eds.: H.M. Myers. Karger, Basel. v. 15, p. 108-129; 167-169.
- Leitão E., Barbosa M.A. and De Groot K. (1995). "In Vitro Calcification of Orthopaedic Implant Materials", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 6, p. 849-852.
- Leitão E., Barbosa M.A. and De Groot K.(1997). "Influence of Substrate Material and Surface Finishing on the Morphology of the Calcium-Phosphate Coating", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 36, p. 85-90.
- Li P., Ohtsuki C. and Kokubo T. (1993). "Process of Formation of Bone-Like Apatite Layer on Silica Gel", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 4, p. 127-131.
- Monma H.(1993). "Electrochemical Deposition of Calcium-Deficient Apatite on Stainless Steel Substrate", *J. Ceram. Soc. Jap.*, v. 101, n. 7, p. 737-739.
- Panjan L., Ohtsuki C., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., Nakamura T. and Yamamuro T.(1992). "Apatite Formation Induced by Silica Gel in a Simulated Body Fluid", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 8, p. 2094-2097.
- Pilliar R. M. and Filiaggi M. J.(1993). "New Calcium Phosphate Coating Methods", in *Bioceramics*, Eds.: Ducheyne and D. Christiansen, Philadelphia: Butterworth Heinemann, v. 6, p. 165-171.

- Ranz X., Gobbi L., Rustichelli F., Antolotti N. and Rey C. (1997). "Structural Problems Linked to Hydroxyapatite Coatings in Ceramics, Cells and Tissues". In: *Bioceramic Coatings for Guided Bone Growth*, Eds.: A. Ravaglioli and A. Krajewski. Faenza Editrice, Faenza, Italy, p. 19-24.
- Reis R. L., and Monteiro F. J. (1996). "Crystallinity and Structural Changes in HA Plasma-Sprayed Coatings Induced by Cyclic Loading", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* v. 7, p. 407-411.
- Rey C. and Ranz X. (1996). "Hydroxyapatite as coating for metallic implantological supports, in Ceramics, Cells and Tissues". In: *Ceramics in Oral Surgery*, Eds.: A. Ravaglioli and A. Krajewski. Faenza Editrice, Faenza, 97-104.
- Rigo E.C.S., Oliveira L.C., Santos L.A., Carrodeguas R.G. and Boschi A.O. (1998). "Recobrimento de Hidroxiapatita sobre Titânio", *Memórias do Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*. Belo Horizonte, MG - Brasil. 10 a 13 de Dezembro de 1998.
- Russell S.W., Luptak K., Suchicital C.T., Alford T. L. and Pizziconi V.B. (1996). "Chemical and Structural Evolution of Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite Thin Films under Rapid Thermal Processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 4, p. 837-842.
- Segal D. (1989). *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials. Chemistry of Solid State Materials, Vol. 1*, Cambridge: Cambridge University Press, p. 58-88.
- Tanahashi M., Yao T., Kokubo T., Minoda M., Miyamoto T., Nakamura T. and Yamamuro T. (1994). "Apatite Coating on Organic Polymers by a Biomimetic Process"; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 11, p. 2805-2808.
- Tanahashi M., Kokubo T., Nakamura T., Katsura Y. and Nagano M. (1996). "Ultrastructural Study of an Apatite Layer Formed by a Biomimetic Process and its Bonding to Bone", *Biomaterials*, v. 17, p. 47-51.
- Tuantuan L., Junhee L., Kobayashi T. and Aoki H. (1996). "Hydroxyapatite Coating by Dipping Method, and Bone Bonding Strength", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 7, p. 355-357.
- Vallet-Regi M. (1997). "Introduction to the world of biomaterials", *Anal. Quim. Int. Ed.*, v. 93, p. S6 - S14.
- Vogel J., Rüssel C., Günther G., Hartmann P.; Vizethum F. and Bergner N. (1996). "Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite by <sup>31</sup>P-MAS-NMR and the Effect of Subsequent Annealing", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, v. 7, p. 495-499.
- Vossen, J. L. and Kern W. (1978). *Thin Film Processes*, New York: Academic Press.
- Williams D.F. (1987). "Definitions in Biomaterials", In: *Progress in Biomedical Engineering [Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials]*, Ed.: D.F. Williams. Amsterdam: Elsevier. v. 4, chap. 6, p. 49-59.
- Yang C. Y., Wang B. C., Chang E. and Wu B. C. (1995 a). "Bond Degradation at the Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating/Ti6Al4V Alloy Interface: an in vitro study", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* v. 6, p. 258-265.
- Yang C. Y., Wang B. C., Chang E. and Wu J. D. (1995 b). "The Influences of Plasma Spraying Parameters on the Characteristics of Hydroxyapatite Coatings: a quantitative study", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* v. 6, p. 249-257.
- Zelinsky B. J. J. and Uhlmann D R. (1990). *Gel Technology in Ceramics*, New York: Academic Press.