



# RECOBRIMENTOS DE HIDROXIAPATITA RECICLADA EM SUBSTRATO DE AÇO INOXIDÁVEL 316L<sup>1</sup>

Antonio Alves Mendes Filho<sup>2</sup>  
Renato Alves Pereira<sup>3</sup>  
Camila Mateus de Sousa<sup>4</sup>  
Fernando Gabriel da Silva Araújo<sup>5</sup>

## Resumo

No presente trabalho foram avaliados recobrimentos de hidroxiapatita reciclada (natural) em substrato de aço inoxidável 316L pela técnica de aspersão térmica a plasma atmosférico de alta energia. A hidroxiapatita utilizada foi obtida do osso bovino pelo método hidrotérmico. As amostras dos pós de hidroxiapatita foram separadas segundo sua distribuição granulométrica. A adesão dos revestimentos dos pós sobre o substrato foi avaliada pelo ensaio de riscamento, com carregamento progressivo através de um penetrador Rockwell C, além das técnicas de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados médios de resistência ao riscamento dos recobrimentos ficaram entre 46N e 63N, sendo considerados altos. As análises por microscopia eletrônica e difração de raios-x mostraram recobrimentos sem trincas, monofásicos e com poucas partículas fundidas.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita reciclada; Síntese hidrotérmica; Recobrimento.

## RECYCLED HYDROXYAPATITE COATINGS ON 316L STAINLESS STEEL SUBSTRATES

### Abstract

In this work were evaluated recycled hydroxyapatite coatings on 316L stainless steel substrates by plasma thermal aspersion. The hydroxyapatite used was obtained from bovine bone by the hydrothermal method. The samples of hydroxyapatite powders were divided according to their particle size distribution. The adhesion of the powders coating to the substrate was evaluated by assay scratch. The X-ray diffraction techniques and scanning electron microscopy were also used. The results of scratch resistance were between 46N and 63N. Analysis by scanning electron microscopy and x-ray diffraction showed no cracks coatings, single-phase and with few fused particles.

**Key-words:** Recycled hydroxyapatite; Hydrothermal synthesis; Coating.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Doutor, antonio.mendes@cetec.br

<sup>3</sup> Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP, Mestre, Doutorando, renafis@yahoo.com.br

<sup>4</sup> UNI-BH – Graduanda, kamila\_mateus@hotmail.com

<sup>5</sup> Universidade Federal de Ouro Preto – REDEMAT/UFOP, Doutor, fgabrielaraujo@uol.com.br



## 1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas fosfáticas (Ca/p), principalmente nas formas de hidroxiapatita (HAp) e trifosfato de cálcio ( $\beta$ -TCP), têm sido produzidas e estudadas nos últimos anos.<sup>(1)</sup> Dentre as diversas aplicações da hidroxiapatita destacam-se enchimentos ósseos, revestimentos ortopédicos, odontológicos, engenharia de tecidos e *scaffolds*. Hidroxiapatita como material para implantes vem sendo testada desde 1940. Ela pode ser utilizada na forma sólida, porosa, ou como material de recobrimento em substratos de titânio e suas ligas, aços inoxidáveis, ligas de Co-Cr e compósitos.<sup>(2)</sup>

De modo geral, a hidroxiapatita apresenta as vantagens de ser bioativa e osteocondutora, possui altas resistências à corrosão e de compressão e é utilizada em implantes como peças sólidas e porosas. Como muitas cerâmicas, ela apresenta como desvantagens a baixa ductilidade, e relativamente alta densidade.<sup>(3)</sup>

A principal vantagem das cerâmicas sobre os outros materiais para implantes é a sua biocompatibilidade, que é devida a sua baixa reatividade química. Certas cerâmicas utilizadas para implantes induzem a ligação direta com os tecidos duros e outras são reabsorvidas *in vivo*. As cerâmicas mais utilizadas em materiais de implantes são a alumina, carbono, zircônia, titânia, sílica e os fosfatos de cálcio, principalmente a hidroxiapatita.<sup>(3)</sup>

As próteses metálicas utilizadas atualmente são confeccionadas de ligas de titânio, tântalo, Vitalium (CoNiCrMo) e de aço inoxidável AISI 316L. Estes dois últimos são os mais utilizados no Brasil. O aço 316L apresenta bom desempenho mecânico e custo relativamente menor se comparado com os outros biomateriais destinados ao mesmo fim.<sup>(4)</sup>

Das técnicas existentes de recobrimentos, a técnica de aspersão térmica a plasma vem sendo apontada como a mais eficaz e versátil para a produção de recobrimento de hidroxiapatita (HA) em substratos de materiais metálicos e suas ligas. Com esta técnica consegue-se promover a estabilidade dos implantes em pouco tempo e a fixação permanente das próteses.<sup>(5)</sup>

O *spray* a plasma é uma técnica de aspersão térmica de materiais metálicos ou não metálicos, fundidos ou semi fundidos a temperaturas de aproximadamente 10.000°C e em alta velocidade, por volta de 400m/s, sobre superfície onde os pós solidificam-se para formar uma camada. É um processo versátil, porque afeta pouco as propriedades do substrato, pois a temperatura nele não passa de 250°C.<sup>(6,7)</sup>

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a adesão da hidroxiapatita reciclada (natural), obtida do osso bovino pelo método hidrotérmico, em substrato de aço inoxidável 316L pela técnica de aspersão térmica a plasma atmosférico de alta energia.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de hidroxiapatita reciclada, utilizados neste trabalho, foram processados, segundo Mendes Filho,<sup>(2)</sup> pelo método hidrotérmico. Os recobrimentos foram realizados por aspersão térmica a plasma atmosférico de alta energia (HEP).

As mostras foram agrupadas em 05 lotes, onde cada lote correspondeu a um tipo de distribuição granulométrica. Os pós de hidroxiapatita foram peneirados em malhas de 65 mesh, 100 mesh e 200 mesh ABNT. Os recobrimentos foram realizados com as distribuições granulométricas de #65>DG-ABNT>100, #100>DG-ABNT>200 e DG-ABNT<200, e corrente de aspersão de 400A. Repetiu-se o experimento para o revestimento com distribuição granulométrica de DG-ABNT<200 utilizando uma



corrente de aspersão de 500A. O parâmetro distância de aspersão foi mantido constante em 100 mm. Nesses recobrimentos, foram calculadas taxas médias de alimentação de pó de 3,41 g/min, para DG-ABNT<#200, de 3,53 g/min, para #100>DG-ABNT>#200, e de 3,82 g/min para a distribuição granulométrica #65<DG-ABNT<#100.

A adesão dos revestimentos dos pós de hidroxiapatita sobre o substrato de aço inoxidável 316L foi avaliada pelo ensaio de riscamento, com carregamento progressivo através de um penetrador Rockwell C, perfazendo um total de 05 riscos por amostra. Os parâmetros de teste de riscamento estão apresentados na Tabela 1.

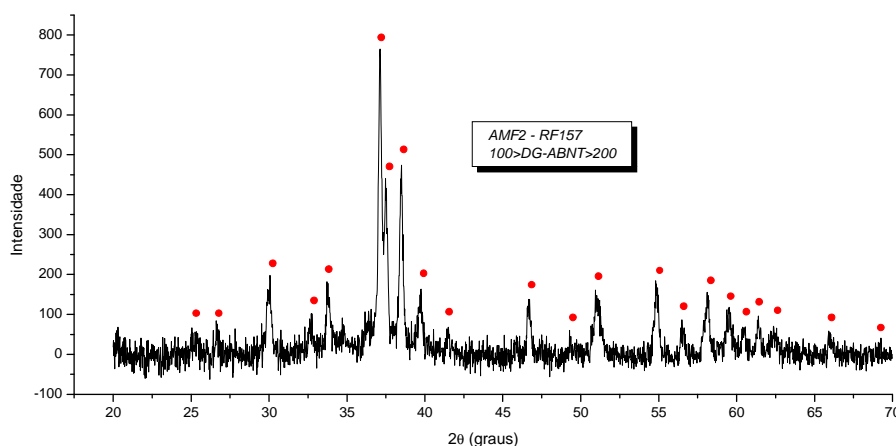
**Tabela 1.** Parâmetros dos testes de riscamento dos recobrimentos por aspersão térmica a plasma dos pós de hidroxiapatita em aço 316L

Parâmetros de Riscamento	
Tipo de carregamento	Progressivo
Velocidade de aplicação de carga ( $V_z$ )	60 N/min.
Velocidade de deslocamento da amostra ( $V_y$ )	6 mm/min.
Comprimento do risco	10 mm
Tipo do penetrador	Rockwell C

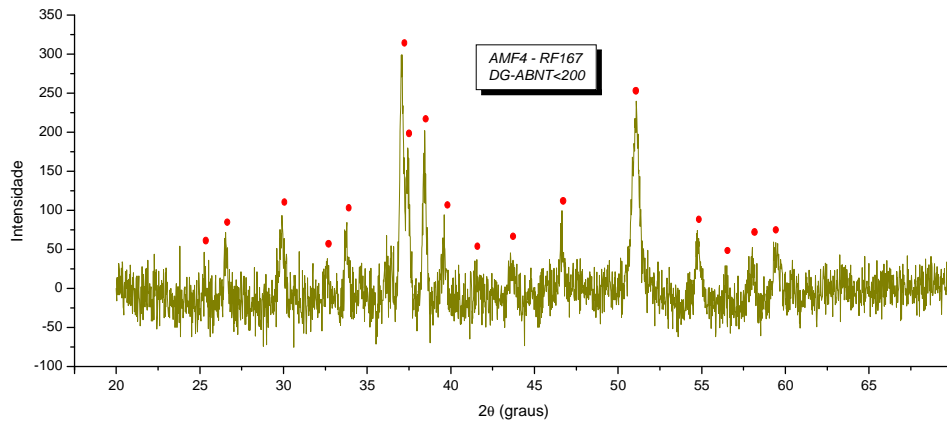
As técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para analisar a adesão da hidroxiapatita aos substratos.

### 3 RESULTADOS

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para análise dos recobrimentos de hidroxiapatita em substrato de aço inoxidável 316L com as distribuições granulométricas de #100>DG-ABNT>#200 e DG-ABNT<#200. Os difratogramas das duas distribuições mencionadas são mostrados nas Figuras 1 e 2.

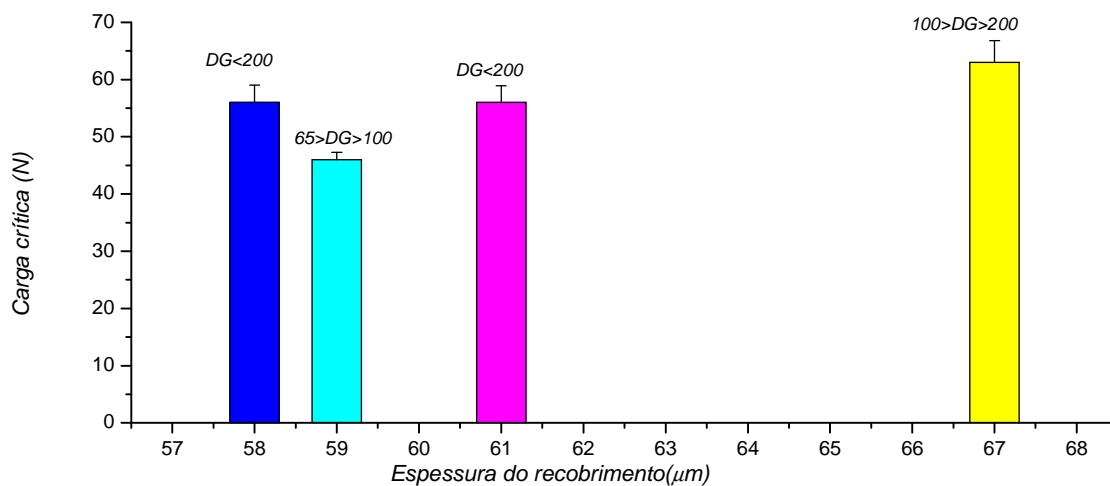


**Figura 1.** Difração de raios-X dos recobrimentos de hidroxiapatita natural, sintetizada pelo processamento de osso bovino, com distribuição granulométrica (DG) = #100>DG-ABNT>#200 em substrato de aço inoxidável 316L. (●) fase de hidroxiapatita.



**Figura 2.** Difração de raios-X dos recobrimentos de hidroxiapatita natural, sintetizada pelo processamento de osso bovino, com distribuição granulométrica (DG) = DG-ABNT<#200 em substrato de aço inoxidável 316L. (●) fase de hidroxiapatita.

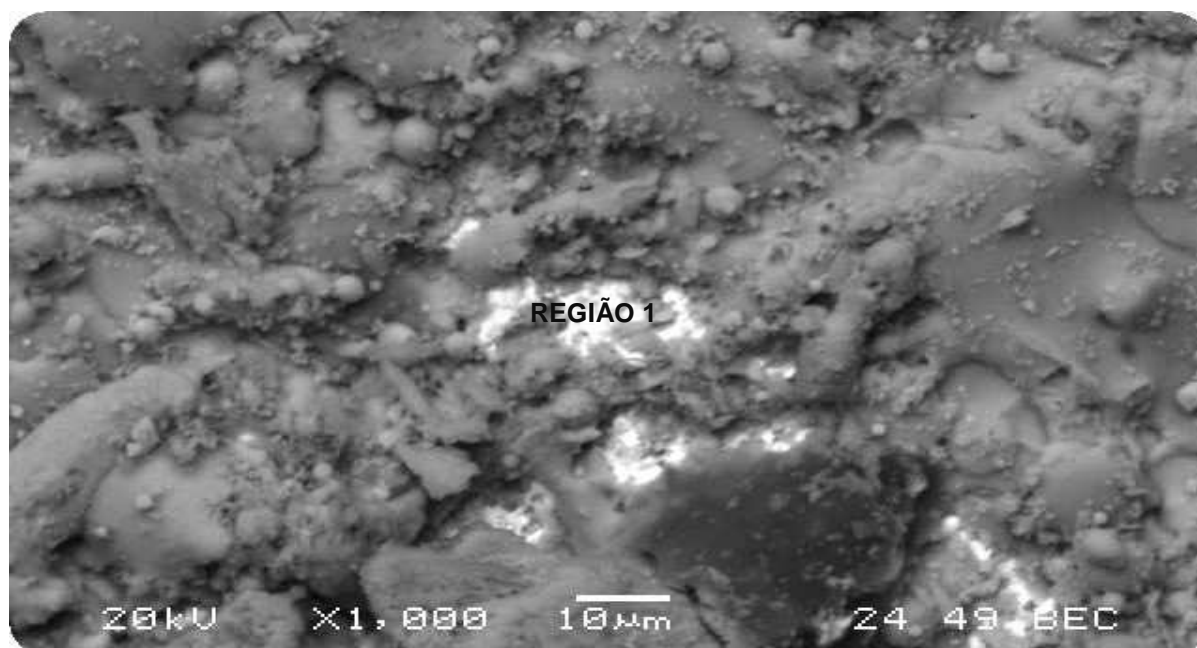
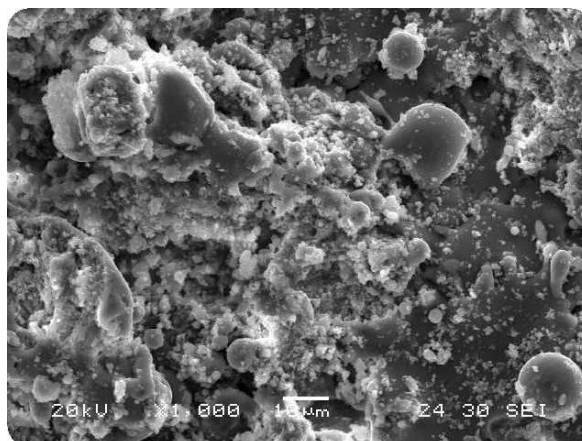
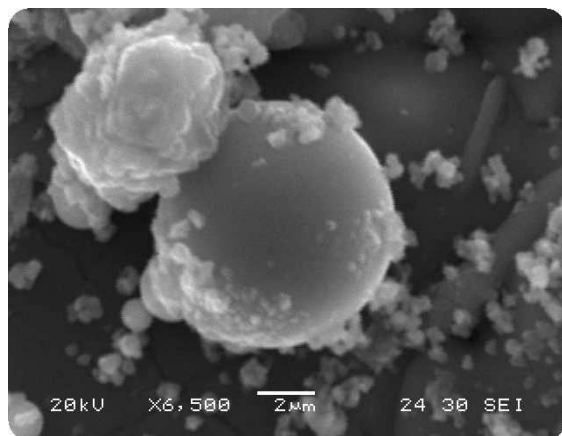
A Figura 3 mostra os resultados de carga crítica durante os ensaios de resistência ao riscamento com relação à espessura de recobrimento, com carregamento progressivo através de um penetrador Rockwell C.



**Figura 3.** Comparação da resistência ao riscamento em relação à espessura dos recobrimentos da hidroxiapatita em substrato de aço inoxidável 316L com diferentes distribuições granulométricas (DG = ABNT).

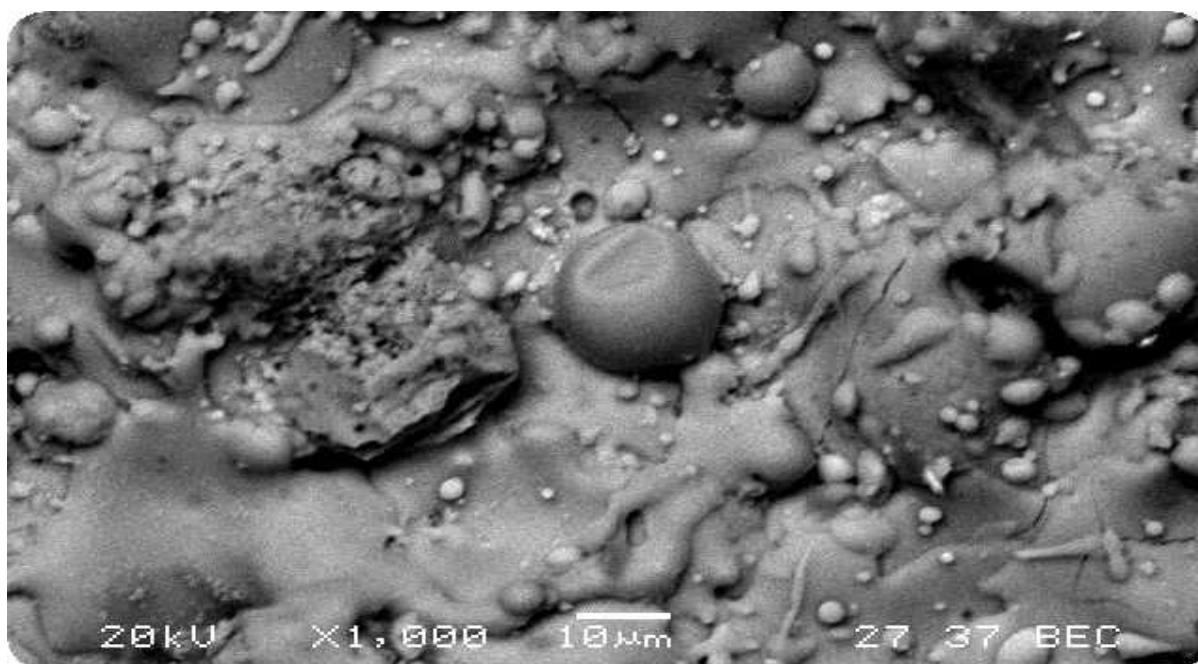
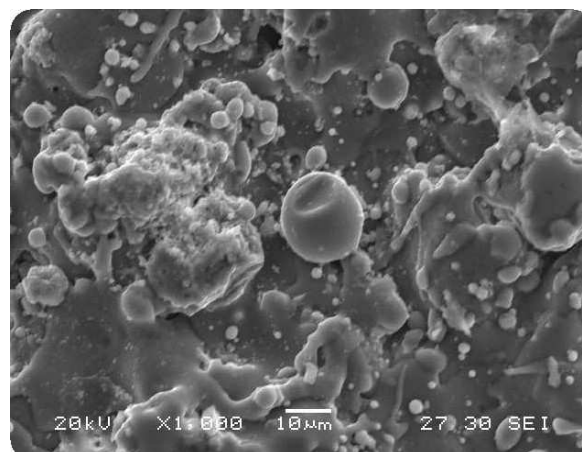
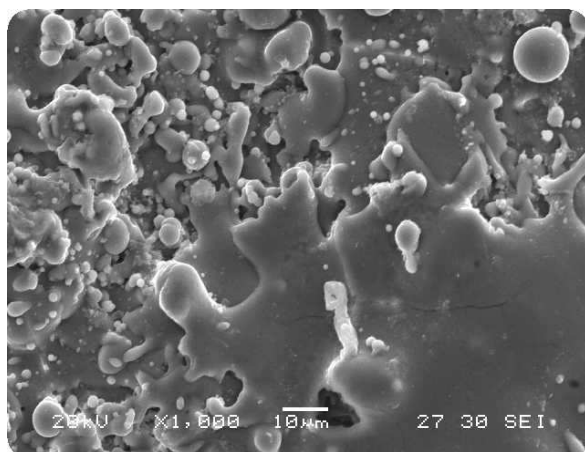
A uniformidade, a morfologia e o nível de impurezas dos recobrimentos foram avaliados pela microscopia eletrônica de varredura e microsonda. As Figuras 4 e 5 mostram revestimento de hidroxiapatita com as distribuições granulométricas #100>DG-ABNT>#200 e DG-ABNT<#200 em substrato de aço inoxidável 316L. Nas referidas figuras, são mostradas partículas com morfologias esféricas e são apresentados recobrimentos com baixa porosidade e com partículas totalmente fundidas.





<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Net Error</i>	<i>ZAF</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom Conc %</i>	<i>Atom % Error</i>	<i>Compnd Conc %</i>
<i>O K</i>	1037	+/-36	8.714	34.44	+/-1.20	54.62	+/- 1.90	34.44
<i>P K</i>	8387	+/-130	1.245	20.79	+/-0.32	17.04	+/- 0.26	20.79
<i>Ca K</i>	11666	+/-151	1.108	44.77	+/-0.58	28.34	+/- 0.37	44.77
<b>Total</b>				100.00		100.00		100.00

**Figura 4.** Micrografia de recobrimento de hidroxiapatita com distribuição granulométrica #100>DG-ABNT>#200 em substrato de aço inoxidável 316L, sendo que, na região 1, é mostrada a microanálise por EDS.



Element Line	Net Counts	Net Error	ZAF	Weight Conc %	Weight % Error	Atom Conc %	Atom % Error	Compnd Conc %
O K	1367	+/-209	7.545	16.67	+/-2.55	33.73	+/- 5.16	16.67
Na K	192	+/-28	4.047	0.67	+/-0.10	0.95	+/- 0.14	0.67
Mg K	185	+/-31	2.648	0.42	+/-0.07	0.56	+/- 0.09	0.42
Al K	174	+/-36	1.993	0.29	+/-0.06	0.34	+/- 0.07	0.29
P K	14479	+/-186	1.349	16.50	+/-0.21	17.24	+/- 0.22	16.50
Ca K	25670	+/-176	1.063	40.06	+/-0.27	32.35	+/- 0.22	40.06
Cr K	1632	+/-59	1.182	4.71	+/-0.17	2.93	+/- 0.11	4.71
Fe K	4815	+/-148	1.172	18.24	+/-0.56	10.57	+/- 0.32	18.24
Ni K	476	+/-53	1.163	2.44	+/-0.27	1.34	+/- 0.15	2.44
<b>Total</b>				<b>100.00</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

Figura 5. Micrografias dos recobrimentos da hidroxiapatita com distribuição granulométrica DG-ABNT>#200 em substrato de aço inoxidável 316L com microanálise geral, abaixo da figura.

#### 4 DISCUSSÃO

O difratograma da Figura 1 mostra o recobrimento de hidroxiapatita com distribuição granulométrica #100>DG-ABNT>#200, em substrato de aço 316L e revela que o mesmo possui alta cristalinidade e não apresenta nenhuma transformação de fase

da hidroxiapatita. O difratograma da Figura 2 também apresenta somente a fase da hidroxiapatita.

Na Figura 3, nota-se que a carga crítica de riscamento é superior para uma distribuição granulométrica (**DG-ABNT**) #100<DG<#200. A variação da corrente elétrica de 400 para 500A, com a mesma distribuição granulométrica, **DG-ABNT**<#200, não produziu diferença de resistência ao risco e isto ocorreu em função da carga crítica.

A Tabela 2, apresentada a seguir, mostra, também, os resultados obtidos durante o ensaio progressivo de resistência ao riscamento dos recobrimentos de hidroxiapatita em substrato de aço inoxidável 316L. Esses resultados, que também estão apresentados na Figura 3, se mostraram satisfatórios quando comparados com resultados de outros trabalhos.<sup>(7,8)</sup>

**Tabela 2.** Resultados dos testes de riscamento progressivo dos recobrimentos de hidroxiapatita em substratos de aço inoxidável 316L

Distribuição Granulométrica ABNT	Espessura do Recobrimento ( $\mu\text{m}$ )	Carga Crítica ao Riscamento (N)
DG<#200	58 $\pm$ 11	56,00 $\pm$ 3
#65>DG>#100	59 $\pm$ 7	46,0 $\pm$ 1,3
DG<#200 (500A)	61 $\pm$ 7	56,00 $\pm$ 2,9
#100>DG>#200	67 $\pm$ 12	63,00 $\pm$ 3,8

Pelas micrografias mostradas nas Figuras 4 e 5 é possível observar partículas com morfologias esféricas, e são apresentados recobrimentos com baixa porosidade e com partículas totalmente fundidas.

A Figura 5 mostra a morfologia e a microanálise geral por EDS do revestimento da hidroxiapatita com distribuição granulométrica **DG-ABNT**>#200. Nessa mesma figura, a microanálise geral, abaixo, revela altos níveis de ferro, níquel e cromo, advindos do substrato, que é de aço 316L, através de alguma trinca ou de alguma porosidade.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados médios de resistência ao riscamento dos recobrimentos de pós em substrato de aço inoxidável 316L, com diferentes distribuições de granulometria e com carregamento progressivo, ficaram entre 46N e 63N, sendo considerados altos. As análises por microscopia eletrônica de varredura desses recobrimentos se mostraram de qualidade, sem trincas e com poucas partículas fundidas. Análise por difração de raios X mostrou, também, recobrimentos monofásicos. Os resultados indicam como promissora a utilização da hidroxiapatita natural obtida pelo método hidrotérmico para recobrimento de aço inoxidável 316L.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) e a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).



## REFERÊNCIAS

- 1 MENDES FILHO, A.A. ; PEREIRA, R.A. ; PINTO, Luiz Carlos Barbosa de Miranda ; ARAUJO, F.G.S. Hidroxiapatita: Processamento e Estabilidade Térmica. 5º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2008, Ouro Preto. Colaob 2008, 2008.
- 2 MENDES FILHO, Antonio Alves. *Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita e Compósitos a partir de Matéria-Prima Reciclada*. 2006. 182 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto.
- 3 PARK, J. B. Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press/New York and London, 1999.
- 4 FONSECA, K.B.; PEREIRA, H.H.; SILVA, S.N. Revista Matéria, 10, 3, 472-80, 2005.
- 5 HENCH, L. L., WILSON, J. An Introduction to Bioceramics, Vol. 1, 1<sup>a</sup> Ed. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993 (Advanced Series in Ceramics).
- 6 LIMA, P.M. Caracterização de Revestimentos de Hidroxiapatita Depositados por Aspersão Térmica a Plasma sobre Liga Ti-13Nb-13Zr para Aplicação em Implantes Dentários – UNICAMP, Tese de doutorado , 2004.
- 7 ALVES, H.R., SILVA, S.N., SANTOS, T.C., REZENDE, A.M.A.T., BRANCO, J.R.T. Trabalho apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CEBCIMAT, 2004.
- 8 TUCKER Jr., R.C. In: Deposition Technologies for Films and Coatings – Developments and Applications, Bunshah R.F. Ed. Noyes Publications, Park Ridge, 1982.