ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL
TESE DEFENDIDA POR Petronio Medeiros
Lima E APROVADA PE
COMISSÃO JULGADORA EM 22/11/2004
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários

Autor: **Petronio Medeiros Lima**
Orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

11/04

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários

Autor: **Petronio Medeiros Lima**
Orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, novembro/2004
S.P. – Brasil

UNIDADE BC
Nº CHAMADA
T/UNICAMP
L628c
V EX
TOMBO BC/ 63459
PROC. 16-P-00086-05
C ☐ D ☒
PREÇO 11,00
DATA 05/05/05
Nº CPD

BIB ID – 348511

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L628c

Lima, Petronio Medeiros
Caracterização de revestimentos de hidroxiapatia depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários / Petronio Medeiros Lima. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Revestimentos. 2. Aspersão térmica. 3. Implantes dentários endoosseos. 4. Ligas de titânio. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Caracterização *de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários*

Autor : **Petronio Medeiros Lima**
Orientadora : **Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente.
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Prof. Dr. Amauri Garcia
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Profa. Dra. Célia Marina Alvarenga Freire
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Prof. Dra. Glória Almeida Soares
Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva
Instituição: Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UNILESTE/MG

Campinas, 22 de novembro de 2004

Dedicatória:

Dedico este trabalho a minha mãe Ziza Medeiros Lima, a meu pai Paulo Loureiro Lima (in memoriam), a minha esposa Vitória Régia Rocha Lima, a meus filhos Petronio Medeiros Lima Filho e Juliana Rocha Medeiros Lima e a meu neto Caus Rocha Lima.

Agradecimentos

A realização deste trabalho não seria possível sem a colaboração de muitas pessoas, a quem sou muito agradecido.

Em especial, sou grato a Profa. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia, pela sua orientação, dedicação, convívio, amizade e pela confiança em mim depositada, a ao Dr. Vinicius A. R. Henriques, da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço - AMR/IAE/CTA por ter cedido os corpos de provas, e pelas discussões, sugestões e amizade.

Agradeço também a Dra. Selma Candelária Genare (IB/UNICAMP), Dra. Margareth Spingler Andrade (CETEC-MG), Dra. Célia Marina de A. Freire (DEMA/FEM/UNICAMP) a ao Dr. José Roberto Branco (CETEC-MG), pela utilização de equipamentos em seus laboratórios, aos técnicos do DEMA/FEM/UNICAMP Claudinete Leal, Rita Jacon e Sérgio G. da Cruz e aos bolsistas Douglas Miranda e Rúbia Rapelli, pela ajuda técnica em diversos momentos.

Registro também os agradecimentos ao Dr. Carmo R. P. de Lima (UNICAMP), Dr. Cláudio A. de Siqueira Filho (DEM/UFPA), Dra. Célia Alvarenga Freire (DEMA/FEM/UNICAMP), Dr. André L. M. Costa (CETEC-MG), Dr. Sidney Nicodemos da Silva (UNILESTE/MG) e aos doutorandos Pátrícia da Luz Moreira (IB/UNICAMP), Leandro Petinari (IB/UNICAMP) e Heleno Rocha Alves (CETEC-MG) que colaboraram nos procedimentos experimentais através de valiosas discussões.

Sou grato a minha esposa Vitória Régia Rocha Lima, razão da minha existência, por seu amor, apoio e colaboração, aos meus filhos Petronio Medeiros Lima Filho e Juliana Rocha Medeiros Lima, pelo carinho, confiança, solidariedade e compreensão nas horas difíceis, a todos os meus amigos que me deram força e aos colegas do grupo de pesquisa do DEMA/FEM/UNICAMP pela convivência e amizade.

Finalmente, gostaria de agradecer ao Centro Tecnológico - CT, Fundação de Amparo e Desenvolvimento da Pesquisa- FADESP e a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação - PROPESP, da Universidade Federal do Pará - UFPA, pelo apoio financeiro.

"Não somos velhos enquanto buscamos."
Jean Rostand.

"Quem é firme em seus propósitos molda o mundo a seu gosto."
Goethe

"Pensamos demasiadamente, sentimos muito pouco.
Necessitamos mais de humildade que de máquinas.
Mais de bondade e ternura que de inteligência.
Sem isso, a vida se tornará violenta e tudo se perderá."
Charles Chaplin

Resumo

LIMA, Petronio Medeiros. Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários. Universidade Estadual de Campinas, 2004. 151 p. Tese (Doutorado).

A liga Ti-13Nb-13Zr tem sido proposta como um novo biomaterial metálico por apresentar em sua formulação alguns dos elementos metálicos de maior biocompatibilidade (Ti, Nb, Zr e Ta), além de apresentar excelente resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade (E). A liga Ti-13Nb-13Zr, foi obtida por metalurgia do pó. Substratos desta liga foram a seguir revestidos com hidroxiapatita (HA) por aspersão térmica a plasma visando viabilizar a sua utilização como implantes dentários. Foram utilizadas técnicas de caracterização desses substratos revestidos para avaliação dos efeitos da HA sobre a cristalinidade e propriedades físicas, mecânicas, eletroquímicas e biológicas dos revestimentos. Foram obtidos revestimentos de boa qualidade com baixa porosidade, baixo nível de partículas não fundidas, sem trincas e com boa adesão. O ensaio de resistência ao risco mostrou-se ser um ensaio reprodutível. A liga Ti-13Nb-13Zr revestida com HA é ligeiramente mais resistente à corrosão que a liga não revestida. A liga revestida com HA e não revestida não apresentaram efeitos citotóxico frente à cultura de células osteoblástcas testada. A liga revestida com HA apresentou melhor adesão em cultura de células osteoblásticas a longo tempo de estudo in vitro em comparação com a liga Ti-13Nb-13Zr não revestida.

Palavras chave: hidroxiapatita, revestimentos, aspersão térmica a plasma, implantes dentários.

Abstract

LIMA, Petronio Medeiros, Characterization of hydroxyapatite coatings deposited by thermal plasma aspersion on Ti-13Nb-13Zr alloy for utilization as dental implants. Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2004. 151 p. Doctorate Thesis.

The Ti-13Nb-13Zr alloy has been proposed as a new metallic biomaterials wich stands out for introducing in its formulation three of the four metallic elements of larger biocompatibility (Ti, Nb, Zr, Ta), besides introducing, low elasticity modulus and excellent corrosion resistance. The Ti-13Nb-13Zr alloy was obtained from powder metallurgy. Substrates of this alloy were coated with hydroxyapatite (HA) deposited by thermal plasma aspersion aiming to make possible its utilization in dental implants. There were used techniques of characterization for these coated substrates to evaluate effects of hydroxyapatite on the crystalinity and physical, mechanical, electrochemical and biological properties of the coatings. There were obtained good quality coatings with low porosity, low level of not fused particles, without crack and with good adhesion. The resistance scratch test showed to be a reproducible test. The alloy coated HA is lightly more resistant to the corrosion that the uncoated alloy. The alloy coated HA and uncoated did not show any type of cytotoxicity for culture osteoblastic cells. The HA coated alloy did present better adhesion results for culture osteoblastic cells the long time of study in vitro in comparison to the Ti-13Nb-13Zr alloy uncoated one.

Key words: hydroxyapatite, coatings, thermal plasma aspersion, dental implants.

Índice

Lista de Figuras vi
Lista de Tabelas ix
Nomenclaturas xi

Capítulo 1 - **Introdução** 1
1.1 - Considerações iniciais 1
1.2 - Justificativas do trabalho 5
1.3 - Objetivos do trabalho 8

Capítulo 2 - **Biomateriais** 9
2.1 - Definição de biomateriais 9
2.2 - Titânio e ligas de titânio 10
2.2.1 - Titânio 10
2.2.2 - Ligas de titânio 14
2.3 - Hidroxiapatita (HA) 16
2.4 - Tecido ósseo 18
2.5 - Comportamento dos biomaateriais quanto a interface implante tecido 20
2.5.1 - Biotoleráveis 20
2.5.2 - Bioinertes 21
2.5.3 - Bioativos 21
2.5.4 - Biodegradáveis 21
2.6 - Propriedades dos biomateriais 22
2.6.1 - Biocompatibilidade 22
2.6.2 - Biofuncionalidade 24

2.6.3 - Propriedades mecânicas 25
2.6.4 - Resistência à corrosão 26
2.6.4.1 - Definição de corrosão 26
2.6.4.2 - Termodinâmica da corrosão de implantes metálicos 30
2.6.4.3 - Cinética da corrosão de implantes metálicos 33
2.6.4.4 - Formas de corrosão em implantes metálicos 34
2.6.4.5 - Testes de corrosão 36
2.6.5 - Esterilização 41
2.7 - Processos de fabricação de biomateriais 43
2.8 - Revestimentos de superfícies de biomateriais 44

Capítulo 3 - **Implantes dentários** 45
3.1 - Definição de implantes dentários 45
3.2 - Histórico dos implantes dentários 47
3.3 - Classificação dos implantes dentários 48
3.4 - Osseointegração 50
3.5 - Fatores que influenciam à osseointegração 52
3.5.1 - Material do implante 53
3.5.2 - Desenho do implante (macroestrutura) 53
3.5.3 - Superfície do implante (microestrutura) 54
3.5.4 - Situação do leito do implante 55
3.5.5 - Técnica cirúrgica 55
3.5.6 - Condições de carga 56
3.6 - Implantes parafuso - Branemark 57
3.7 - Revestimentos dos implantes dentários 59
3.7.1 - Revestimento de HA 59
3.7.2 - Processo de aspersão térmica a plasma 61
3.7.3 - Caracterização de revestimentos - Ensaio de adesão 64

Capítulo 4 - **Procedimento Experimental** 67
4.1 - Fluxograma 68
4.2 - Materiais utilizados 69
4.2.1 - Substrato metálico 69
4.2.2 - Pó utilizado nos revestimentos 69
4.3 - Deposição dos revestimentos por aspersão térmica a plasma 70
4.4 - Caracterização microestrutural da liga, do pó e do revestimento 72
4.4.1 - Análise metalográfica 72
4.4.2 - Análise microestrutural 72
4.4.3 - Análise por difração de raios X 73
4.4.4 - Análise por fluorescência de raios X 73
4.4.5 - Tratamento térmico do revestimento 73
4.4.6 - Cristalinidade do revestimento 73
4.5 - Caracterização física 74
4.5.1 - Determinação da massa específica da liga 74
4.5.2 - Medida da rugosidade superficial do revestimento 75
4.6 - Caracterização mecânica 75
4.6.1 - Medidas de microdureza Vickers da liga 75
4.6.2 - Determinação do módulo de elasticidade da liga 75
4.6.2.1 - Ensaio de penetração instrumentada 75
4.6.3 - Medida da dureza do revestimento - ensaio de penetração instrumentada 78
4.6.4 - Ensaio de adesão do revestimento 78
4.6.4.1 - Ensaio de resistência ao risco 78
4.7 - Caracterização eletroquímica 79
4.5.1 - Ensaio de resistência à corrosão em solução de Hanks 79
4.8 - Caracterização biológica 82
4.8.1 - Ensaio de biocompatibilidade "in vitro" 82
4.8.1.1 - Cultura celular 82
4.8.1.2 - Citotoxicidade direta 82
4.8.1.3 - Adesão celular 83

4.8.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV 83

Capítulo 5 - **Resultados e Discussões** 84
5.1 - Caracterização microestrutural da liga 84
5.1.1 - Micrografia 84
5.1.2 - Difração de raios X 85
5.1.3 - Composição química por EDS 85
5.1.4 - Composição química por fluorescência de raios X 86
5.2 - Caracterização do pó de HA 86
5.2.1 - Micrografia 86
5.2.2 - Difração de raio X 87
5.2.3 - Composição química por EDS 87
5.2.4 - Composição química por fluorescência de raios X 87
5.3 - Caracterização microestrutural do revestimento 88
5.3.1 -Microscopia da interface liga - HA 88
5.3.1.1 - Microscopia ótica 88
5.3.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura 89
5.3.2 - Microscopia da superfície do revestimento 90
5.3.2.1 - Microscopia eletrônica de varredura 90
5.3.2.2 - Difração de raios X 90
5.3.2.3 - Composição química por EDS 91
5.3.2.4 - Composição química por fluorescência de raios X 92
5.3.2.5 – Cristalinidade dos revestimentos de HA 93
5.4 – Caracterização física e mecânica da liga 93
5.4.1 - Massa específica da liga 93
5.4.2 - Microdureza Vickers 94
5.4.3 - Módulo de elasticidade 94
5.5 - Caracterização mecânica e física do revestimento 96
5.5.1- Dureza via penetração instrumentada 96
5.5.2 - Resistência ao risco 97

5.5.3 - Rugosidade superficial 102
5.6 - Caracterização eletroquímica 103
5.7 - Caracterização biológica 106
5.7.1 - Biocompatibilidade "in vitro" 106
5.7.1.1 - Citotoxicidade direta 106
5.7.1.2 - Adesão celular 107
5.7.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura 108

Capítulo 6 - **Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros** 112
7.1 - Conclusões 112
7.2 - Sugestões para trabalhos futuros 114

Referências Bibliográficas 115

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 - Parte esquemática do diagrama de fases teórico das ligas de titânio..... 11
Figura 2.2 - Comparação entre os módulos de elasticidade das ligas de Ti utilizadas em aplicações biomédicas..... 14
Figura 2.3 - Diagrama de Porbaix para o titânio..... 32
Figura 2.4 - Representação das retas de Tafel para determinar a densidade de corrente de corrosão..... 38
Figura 2.5 - Circuito elétrico equivalente a uma reação de corrosão simples..... 39
Figura 2.6 - Módulo de impedância em função da freqüência do sinal aplicado no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica..... 40
Figura 2.7 - Gráfico de Bode: fase do sinal medido no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica em função da freqüência..... 40
Figura 2.8 - Gráfico de Nyquist: parte imaginária da impedância versus a parte real..... 41

Capítulo 3

Figura 3.1 - O dente e as estruturas periodontais de suporte..... 46
Figura 3.2 - Raiz dental artificial..... 47
Figura 3.3 - Implante subperiósteo..... 48
Figura 3.4 - Implante transósseo..... 49
Figura 3.5 – Implante endósseo..... 49

Figura 3.6 - Tipos de implantes quanto a forma..... 50
Figura 3.7 - Seqüência da osseointegração de um implante dentário..... 52
Figura 3.8 - Componentes do sistema Branemark..... 58
Figura 3.9 - Esquema do processo de aspersão térmica a plasma..... 61
Figura 3.10 - Seção transversal típica de um revestimento aspergido por aspersão térmica a Plasma 62
Figura 3.11 - Instalação típica de um sistema de aspersão térmica a plasma..... 63
Figura 3.12 - Ilustração do ensaio de riscamento..... 65
Figura 3.13 - Microscopia de um risco..... 65
Figura 3.14 - Ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva..... 66

Capítulo 4

Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho..... 68
Figura 4.2 - Pistola de aspersão térmica a plasma..... 70
Figura 4.3 - Curva carga x profundidade..... 75
Figura 4.4 - Curva descarga aproximada por uma reta..... 76
Figura 4.5 - Microdurômetro..... 77
Figura 4.6 - Equipamento REVETEST..... 78
Figura 4.7 - Esquema geral da montagem utilizada na análise polarização/EIE..... 80
Figura 4.8 - Esquema do eletrodo de trabalho..... 80

Capítulo 5

Figura 5.1 - Micrografia eletrônica de varredura da liga..... 84
Figura 5.2 - Espectro de difração de raios X da liga..... 85
Figura 5.3 - Detalhe de agregados de partículas de HA. MEV..... 86
Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X do pó de HA..... 87
Figura 5.5 - Interface HA/liga. MO..... 89
Figura 5.6 - Interface HA/liga. MEV..... 89

Figura 5.7 - Superfície da liga revestida..... 90
Figura 5.8 - Espectro de difração de raios -X do revestimento sem tratamento térmico..... 91
Figura 5.9 - Espectro de difração de raios -X do revestimento com tratamento térmico..... 91
Figura 5.10 - Curvas obtidas nos ensaios de penetração instrumentada da liga..... 95
Figura 5.11 - Curvas obtidas nos ensaios de penetração instrumentada da liga revestida..... 97
Figura 5.12 - Micrografia ótica das amostras ensaiadas pelo ensaio de risco..... 98
Figura 5.13 - Ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva..... 99
Figura 5.14 - Curva de Tafel da liga revestida e não revestida..... 103
Figura 5.15 - Liga não revestida antes e depois de Tafel..... 104
Figura 5.16 - Liga revestida antes e depois de Tafel..... 105
Figura 5.17 - Liga com e sem revestimento antes de Tafel..... 105
Figura 5.18 - Liga com e sem revestimento depois de Tafel..... 106
Figura 5.19 - Ensaio de citotoxicidade celular..... 107
Figura 5.20 - Ensaio de adesão celular com 2 horas (A) e 24 horas (B)..... 107
Figura 5.21 - Microscopias de osteoblastos cultivados sobre diferentes materiais. (1,2,3) células controle; (4,5.6) células sobre ligas Ti-13Nb-13Zr; (7,8,9) Células sobre ligas Ti-13Nb-13Zr revestidas com hidroxiapatita..... 109

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Ligas de titânio desenvolvidas para aplicação como biomaterial..... 13

Tabela 2.2 - Sumário das propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr comparadas com as da liga de Ti-6Al-4V..... 16

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas do osso cortical..... 20

Tabela 2.4 - Comparação entre os materiais utilizados em implantes e de alguns tecidos naturais..... 26

Tabela 2.5 - Composição aproximada dos constituintes do plasma sangüíneo humano..... 28

Tabela 2.6 - Concentração iônica em vários tecidos e fluidos humanos..... 29

Tabela 2.7 - Valores de pH dos fluidos de várias partes do corpo humano..... 29

Tabela 2.8 - Série galvânica em relação ao soro fisiológico..... 31

Capítulo 4

Tabela 4.1 - Parâmetros de deposição de HA em liga de Ti-13Nb-13Zr..... 71

Tabela 4.2 - Parâmetros de riscamento..... 79

Tabela 4.3 - Composição da solução balanceada de Hanks..... 81

Capítulo 5

Tabela 5.1 - Composição química da liga por EDS, percentual em massa..... 85

Tabela 5.2 - Composição química da liga por fluorescência de raios X, percentual em massa.. 86

Tabela 5.3 - Composição química do pó de HA por EDS, percentual em massa..... 87

Tabela 5.4 - Composição química do pó de HA por fluorescência de raios X..... 88
Tabela 5.5 - Composição química do pó de HA e da liga revestida com HA sem e com tratamento térmico por EDS..... 88 92
Tabela 5.6 - Análise semi-quantitativa pela técnica de fluorescência de raios X do pó de HA e da liga revestida com HA sem e com tratamento térmico..... 93
Tabela 5.7 - Valores da massa específica da liga..... 94
Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios de penetração instrumentada para determinação do módulo de elasticidade da liga..... 95
Tabela 5.9 - Resultados dos ensaios de penetração instrumentada para determinação da dureza do revestimento..... 96
Tabela 5.10 - Valor da carga crítica durante o ensaio de resistência ao risco (ERR)..... 98

Nomenclaturas

Letras Latinas

A	=	área projetada da indentação [m^2]
E	=	diferença de potencial [V]
$\mathbf{E_{cor}}$	=	potencial de corrosão [V]
$\mathbf{E_D}$	=	módulo de elasticidade do diamante [Pa]
$\mathbf{E_R}$	=	módulo de elástico reduzido [Pa]
f	=	freqüência [Hz]
b	=	profundidade [m]
$\mathbf{b_c}$	=	profundidade efetiva [m]
I	=	corrente [A]
j	=	densidade de corrente de corrosão [A/dm^2]
j_{cor}	=	densidade de corrente de corrosão [A/dm^2]
$\mathbf{M_i}$	=	linha de transformação martensítica inicial
$\mathbf{M_f}$	=	linha de transformação martensítica final
P	=	carga [N]
$\mathbf{P_i}$	=	peso imerso na água [Kg]
$\mathbf{P_s}$	=	peso imerso na água [Kg]
R	=	resistência [ohms]
S	=	rigidez elástica

Letras Gregas

β_a	=	área projetada da indentação [m^2]
β_c	=	inclinação catódica de Tafel [A]
η	=	polarização [V]
θ	=	ângulo de fase [rad]
2θ	=	ângulo de difração de raios X [rad]
ρ	=	massa específica [Kg/m^3]
ρ_{Ar}	=	massa específica do ar [Kg/m^3]
ρ_{H2O}	=	massa específica [Kg/m^3]
υ	=	módulo de Poisson
υ_D	=	módulo de Poisson do diamante
ω	=	freqüência [Hz]

Abreviações

AMR	=	Divisão de Materiais
ASTM	=	American Standard Testing Materials
α-TCP	=	Fosfato tricálcico em fase α
AWS	=	American Welding Society
β-TCP	=	Fosfato tricálcicico em fase β
CETEC	=	Fundação Tecnológica de Minas Gerais
C_2P	=	Fosfato dicálcico
CTA	=	Centro Tecnológico Aeroespacial
hFOB	=	Human Fetal Osteoblastic Cells
DEMA	=	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	=	Difração de Raios X
EDS	=	Energy Dispersive Spectroscopy
EIE	=	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FEM	=	Faculdade de Engenharia Mecânica
FRX	=	Fluorescência de raios X
HA	=	Hidroxiapatita
HM	=	Dureza Martens
IAE	=	Instituto de Aeronáutica e Espaço
MEV	=	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	=	Microscopia Ótica
PGA	=	Poli (ácido glicólico)
PLA	=	Poli (ácido láctico)
PMMA	=	Polimetracrilato de Metila
TCP	=	Fosfato tricálcico
TetraCP	=	Fosfato tetracálcico
UNICAMP	=	Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Considerações iniciais

A medicina moderna e a odontologia têm-se beneficiado das pesquisas realizadas por cientistas e engenheiros de materiais principalmente com o desenvolvimento de novos materiais (ligas metálicas, materiais conjugados, inteligentes, bioativos, etc) e também através de técnicas cada vez mais sensíveis e sofisticadas de caracterização desses materiais (microscopia eletrônica, difração de Raios X, etc.). Inicialmente, a odontologia corretiva empregava materiais nobres tais como: a prata e o ouro. Mas, com as mudanças apreciáveis nos hábitos da população e na terapêutica, por exemplo: melhoria da higiene bucal, desenvolvimento do tratamento odontológico preventivo, acompanhadas pelo aumento das exigências estéticas, os cirurgiões dentistas passaram a oferecer novas alternativas de tratamentos odontológicos, entre elas a substituição das próteses parciais fixas e removíveis, bem como dentaduras por próteses parciais fixas ou removíveis retidas por implantes **[Peterson, 2000]**. Acompanhando estas mudanças, ocorreu a inevitável procura por novos materiais e a necessidade de diminuição dos custos e aumento da escala de produção, sem redução da qualidade. Para atender este mercado, em constante expansão, fez-se necessária a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais, que até então, eram pesquisados, desenvolvidos e empregados em diferentes áreas da engenharia para aplicações estruturais ou estéticas (indústria espacial, naval, construção civil, etc). Durante a evolução do emprego destes materiais ocorreu a substituição das raízes naturais dentárias, removidas por acidentes ou doenças, por implantes (raízes artificiais), associada com a instalação de próteses (dentes) unitárias, parciais ou totais sobre estes implantes, para devolver os aspectos

estéticos (restauração das articulações maxilofaciais, pronúncia, e a digestão) e principalmente, a função mastigatória **[Elias e Lima, 2001]**.

Os biomateriais ocupam um novo espaço dentro da odontologia e desenvolveram-se muito nas duas últimas décadas buscando metais puros ou ligas metálicas com as mesmas características dos metais nobres. Os biomateriais podem ser conceituados como sendo compostos, naturais ou sintéticos, com propriedades mecânicas, físicas e químicas utilizados na odontologia que se caracterizam por possuírem biocompatibilidade e biofuncionalidade e que auxiliam a conexão osso/implante por um mecanismo de osseointegração **[Taga, 1996]**. Biocompatibilidade é a habilidade do material ter um desempenho satisfatório, quando em contato com o organismo vivo, com resposta apropriada do tecido hospedeiro, em uma dada aplicação **[Williams, 1987; Lemons, 1996]** , já a biofuncionalidade é definida como um conjunto de propriedades (mecânicas, físicas, químicas e biológicas) que deve estar presente em um implante para que ele possa desenvolver a função desejada **[Boschi, 1995]**. A osseointegração é o termo usado para descrever o mecanismo de aderência do tecido ósseo à superfície de implantes usados como pilares e é definida como uma ancoragem direta do osso a um corpo implantado, o qual pode proporcionar uma fundação para suportar uma prótese e tem a possibilidade de transmitir forças oclusais diretamente ao osso **[Hobo, 1997]**.

Dentre os biomateriais possíveis (que apresentam biocompatibilidade e biofuncionalidade), o titânio comercialmente puro (grau médico c.p.) e as ligas de titânio são atualmente considerados os metais de escolha para a confecção dos implantes dentários endósseos devido ao baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, excelente biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e, sobretudo, por não apresentar resposta biológica adversa (não é tóxico, carcinogênico, mutagênico, trombogênico) permitindo uma adesão de células em sua superfície para a ocorrência da osseointegração. O bom desempenho destes materiais está relacionado, sobretudo à formação do óxido de titânio (TiO_2) na superfície **[Kasemo e Lausmaa, 1985]**, possibilitando a interação do tecido ósseo com o implante, característica básica do fenômeno da osseointegração **[Branemark et al., 1985]**. O uso do titânio em implantes dentários aumentou significativamente na última década em face da performance deste material: boa resistência mecânica e permitir a osseointegração **[Elias et al., 2002]**. A

grande vantagem do emprego do titânio além da osseointegração que se observa, é o fato da interface entre o osso neoformado e o implante apresentar resistência mecânica para suportar as cargas mastigatórias impostas durante a trituração dos alimentos **[Marx, 1 998]**. A liga mais conhecida é a liga Ti-6Al-4V (responsável por cerca de metade das aplicações industriais), desenvolvida inicialmente para aplicação na indústria aeronáutica (fuselagem de avião, disco e lâminas do compressor de turbinas à gás), alia boa conformabilidade mecânica, elevada resistência à fadiga e elevada resistência à corrosão, apresentando boa biocompatibilidade **[Semlitsch et al., 1992]**. À temperatura ambiente, a liga Ti-6Al-4V consiste de uma mistura de duas fases alotrópicas: a fase α hexagonal compacta, estabilizada pelo alumínio e a fase β, cúbica de corpo centrado, estabilizada pelo vanádio **[Rosa, 1997]**. Estudos desenvolvidos por Valereto **[Valereto et al., 2001]** apresentam características favoráveis à utilização da liga Ti-6Al-7Nb para aplicações dentárias. Essa liga é do tipo ($\alpha + \beta$) estruturalmente semelhante a liga Ti-6Al-4V. A razão do desenvolvimento dessa liga está associada à substituição do vanádio em sua constituição. O vanádio, que é um elemento de transição estabilizador da fase β, além de possuir um alto custo, forma em sua superfície óxido de vanádio. Como este óxido é mais instável, há discussões sobre sua toxicidade quando presente no organismo, que pode segundo algumas pesquisas, irritar o sistema respiratório e até mesmo comprometer o funcionamento dos pulmões. Por outro lado, o nióbio, que também é um metal de transição e é inerte, pode exercer o papel associado à estabilização da fase β **[Kobayashi et al., 1998]**. Entretanto, o acúmulo de alumínio pelo organismo pode ser tão prejudicial quanto o de vanádio tendo em vista que a sua toxicidade está associada ao mal de Alzheimer (desordem neurológica) e deficiência fosfórica no sangue e osso devido à combinação de íons de alumínio com fósforo inorgânico **[Okazaki et al., 1998; Geetha et al., 2001; Zaffe et al., 2004]**.

Associado ao desenvolvimento de ligas de titânio com alto grau de biocompatibilidade está a necessidade da obtenção de um material com módulo de elasticidade inferior as ligas de titânio tradicionais acima mencionadas (110 - 114 GPa), isto é, mais próxima do osso (máx. 35 GPa) **[Anken,1999; Oh et al., 2003]** e resultados de estudos de simulação utilizando elementos finitos indicam que materiais com menores módulos de elasticidade (menores rigidez) apresentam melhor distribuição de tensões na interface com o osso reduzindo o risco de reabsorção óssea prematura prolongando o tempo de vida útil do implante **[Lima et al., 1996]**.

Neste sentido, a liga Ti-13Nb-13Zr, rica em fase β **[Ankem e Greene, 1996; Niinomi, 1998]**, destaca-se por apresentar em sua formulação três dos quatro elementos metálicos de maior biocompatibilidade (Ti, Nb, Zr, Ta), além de apresentar excelente resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade (79 - 84 GPa) **[Niinomi, 1998; Khan et al., 1999]**.

A hidroxiapatita (HA), $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, o fosfato tricálcio (β-TCP) e hidróxido de cálcio são membros de uma grande família de substâncias isomorfas. A HA é o principal constituinte inorgânico dos ossos e dentes humanos, não apresenta toxicidade e possui singulares propriedades biológicas: biocompatibilidade, bioatividade (induz uma atividade biológica específica – osteogêneses) e a osseocondutividade, que é a capacidade de promoção do crescimento ósseo ao redor do implante em um curto período de tempo **[Narasaraju e Phebe, 1996]**.

O aumento da área superficial em implante dentário (uso de material poroso ou com elevada rugosidade superficial) pode favorecer um foco de corrosão do implante e a perda de íons metálicos dentro dos tecidos. Isto pode ser evitado pelo uso de um biomaterial cerâmico, como por exemplo, o revestimento do implante metálico com uma biocerâmica. De um modo geral, um número grande de poros em qualquer material (metálico, cerâmico ou polimérico) prejudica sua resistência mecânica. No entanto, este problema pode ser resolvido quando material poroso é utilizado como revestimento, sem nenhuma função estrutural, assim a performance do material conjugado dependerá da associação das propriedades mecânicas do substrato (liga de titânio ou Ti puro) com as propriedades bioativas da HA. A HA como peça sinterizada apresenta limitações de uso, devido a sua fragilidade e baixa resistência quando comparada com implantes metálicos **[Ratner et al., 1996; Rigo et al., 2003]**.

A HA vêm sendo usada na forma de revestimentos em partes metálicas de implantes dentários criando um compósito com um forte substrato metálico que proporciona resistência mecânica ao conjunto, e um revestimento poroso bioativo de HA que proporciona aumento da área superficial do implante, facilita a osseointegração e conseqüente fixação biológica, melhorando consideravelmente as propriedades biomecânicas do implante e reduz a quantidade

de produtos liberados por corrosão (íons e óxidos metálicos) **[Plaff et al. 1993; Hench, 1993; Rigo et al., 2003; Silva et al., 2004]**.

Neste trabalho optou-se por estudar a viabilidade de utilização da liga Ti-13Nb-13Zr para implantes dentários endósseos, revestida ou não com HA, pois trata-se de uma liga nova e é necessário caracterizá-la **[Schneider, 2001, Henriques et al., 2003]**. Optou-se pela liga obtida por metalurgia do pó por permitir a obtenção de peças com baixo módulo de elasticidade, geometrias complexas e próximas às dimensões finais, redução das etapas de usinagem, melhor acabamento superficial e homogeneidade microestrutural (devido ao processamento e conformação mecânica do pó) a soma destes fatores contribuem para a redução do custo final de fabricação do implante **[Henriques et al., 2003]**. Especificamente, este trabalho objetiva avaliar a viabilidade de aplicação desta liga para implante dentário endósseo do tipo parafuso por ser o mais usado devido ao maior sucesso clínico e por ser um dos produtos que a demanda mais cresce no mercado de implantes **[Amarante e Lima, 2001]** oferecendo como vantagem comparativa a maior facilidade para se obter a estabilidade primária do implante **[Elias e Lima, 2001]**. Eles podem ser usados no maxilar ou mandíbula para reposição de um único dente, vários dentes ou substituir uma prótese total (dentadura) **[Misch, 2000]**.

A forma mais usual de deposição dos revestimentos de HA sobre ligas de titânio é por meio do processo de aspersão térmica a plasma (Plasma Spray), técnica através da qual as partículas na forma de pós, a serem depositadas, são levadas até uma pistola com entalpia suficiente para fundí-las. Os pós são acelerados e projetados a altas temperaturas sobre a superfície do implante onde eles se solidificam para formar uma camada ou depósito. Esta técnica se destaca pelo curto tempo de deposição e produz uma fina camada de revestimento bioativo **[Lima et al., 1996; Elias e Lima, 2001]**.

1.2 - Justificativas do trabalho

Até três décadas atrás, não havia soluções previsíveis para as indagações dos pacientes a respeito do restabelecimento definitivo da função mastigatória através de implantes dentários. O melhor tratamento para o edentado total era as dentaduras convencionais. Para o edentado parcial,

eram oferecidas próteses parciais removíveis, pontes fixas, ou, mais recentemente, as próteses adesivas. Hoje, a literatura internacional nos oferece artigos sobre implantodontia com altos índices de previsibilidade do tratamento feito com implantes. A literatura também reflete a aceitação por parte do maior beneficiado, o paciente, demonstrando alto nível de satisfação com a melhora do desempenho estético e mastigatório **[Carvalho, 2003]**. Um indivíduo com todos os dentes tem uma capacidade mastigatória de 100%, em pessoas que usam prótese total, essa capacidade é de 25%. É reconhecido pelos especialistas que a capacidade mastigatória, afetada pelas extrações pode ser recuperada pelo uso de implantes **[Colussi e Freitas, 2002]**. Outra importante contribuição da implantodontia é a manutenção de osso após a remoção do elemento dentário, no primeiro ano, podem ocorrer uma perda óssea de cerca de 25% em largura e, em média 4 mm de altura. Essa perda óssea é progressiva e podem acarretar comprometimentos anatomo-fisiológicos importantes. Com a instalação dos implantes, a perda óssea cai para 1,5 mm no primeiro ano **[Carvalho, 2003]**.

A instalação de implantes também melhora a estabilidade da prótese, produzindo maior conforto para o paciente. Por exemplo, nos desportistas o uso de prótese parcial ou total apresenta risco de morte quando em atividade competitiva, uma vez que aumenta-se a probabilidade de aspirar a prótese e conseqüente asfixia **[Ruano et al., 1996]**. A prótese estável reflete em mais segurança psicológica e melhor sensação de bem estar no indivíduo. A manutenção dos músculos da mastigação e expressão facial, também são vantagens associadas às próteses totais apoiadas em implantes **[Carvalho, 2003]**.

No endentulismo parcial, a implantodontia tem oferecido dados confiáveis especialmente nos casos de unitários onde a taxa de sucesso está próxima de 100%. Só nos Estados Unidos 12.000.000 de pessoas são afetadas pelo edentulismo parcial. Somando este número com os edentados totais, a taxa de edentulismo sobe para 30.000.000 de pessoas. Portanto 17% da população americana sofrem com a ausência de dentes. A faixa etária crítica da perda dentária está na população entre 35 e 54 anos de idade. As estatísticas brasileiras não devem ser muitos melhores que estas **[Carvalho, 2003]**.

No Brasil, à semelhança dos diversos países do mundo, a população está envelhecendo rapidamente. A população idosa, considerada como aqueles indivíduos com mais de 60 anos, compõe hoje o seguimento da população que mais cresce em termos proporcionais. Se considerarmos no início dos anos oitenta até o final do século passado, observaremos um crescimento da população idosa em mais de 100%. Até o ano 2025 seremos a sexta maior população do mundo em números absolutos, com mais de 30.000.000 de pessoas nesta faixa, representando quase 15% da população total. Estamos entrando na era dos idosos. A cada mês, o número de pessoas com mais de sessenta anos no mundo, aumenta em torno de 1.000.000 de pessoas. Neste contexto a implantodontia se estabelece como peça fundamental do arsenal do cirurgião-dentista para responder a essas demandas da sociedade da era em que vivemos **[Carvalho, 2003]**.

No Brasil hoje, estima-se que é feita a cada ano cerca de 50 000 a 100 000 implantes dentários para substituições ou restabelecimento de funções dos tecidos infectados e/ou danificados (de acordo com a ABRADI - Associação Brasileira de Importação e Distribuição de Implantes). No entanto, a grande maioria dos biomateriais ainda é importada e o número de indústrias nacionais e/ou grupos de pesquisa são incipientes. Assim é importante para o país o desenvolvimento tecnológico de biomateriais e a transferência desta tecnologia para o setor produtivo.

Neste trabalho estão transcritos procedimentos de produção de revestimentos e de técnicas de caracterização estrutural. Espera-se com isto, ter contribuído para a aquisição de "know how" do processo de aspersão térmica a plasma para o desenvolvimento de revestimentos de HA para aumentar a bioatividade, cujo objetivo é acelerar o processo de osseointegração e facilitar a adesão-revestimento/substrato. A viabilidade para se produzir biomateriais para implantes de excelente qualidade e com características equivalentes aos que hoje são importados devem ser ainda a nossa meta.

A originalidade deste trabalho está compreendida nos seguintes itens: a) a liga Ti-13Nb-13Zr, obtida por metalurgia do pó, com revestimento de hidroxiapatita, utilizando o processo de aspersão térmica a plasma, que não está sendo usado comercialmente em implantes dentários

endósseos; b) a determinação do módulo de elasticidade da liga sem utilizar corpos de provas padronizados e c) o estudo da biocompatibilidade "in vitro", que foi realizado com cultura de células osteoblásticas fetais humanas (hFOB), diferentemente de outras pesquisas que utilizam células fibroblásticas como L-929, 3T3 , VERO etc.

1.3 - Objetivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar revestimentos de HA sobre substratos da liga Ti-13Nb-13Zr, para avaliar os efeitos da HA sobre a cristalinidade e propriedades físicas, mecânicas, eletroquímicas e biológicas dos revestimentos. Espera-se que com as informações obtidas possa-se cogitar a viabilidade comercial de utilização, deste novo material, em implantes dentários endósseos, ampliando as opções dos materiais empregados em odontologia. Para atingir o objetivo os seguintes procedimentos esperimentais foram realizados:

1 - Caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), determinação da massa específica pelo método de Arquimedes, medida de microdureza Vickers e determinação do módulo de elasticidade através do ensaio de penetração instrumentada.

2 - Caracterização microestrutural do pó de HA por meio de MEV com EDS, DRX e FRX.

3 - Deposição do pó de HA sobre substratos da liga pela técnica de aspersão térmica a plasma.

4 - Caracterização dos revestimentos de HA depositados sobre substratos da liga por meio de microscopia ótica (MO), MEV com EDS, DRX, FRX, determinação do índice de cristalinidade (cristalinidade), medida da rugosidade (física), medida da dureza através do ensaio de penetração instrumentada, medida da adesão através do ensaio de risco (mecânica), ensaio de resistência à corrosão em solução de Hanks pela técnica de extrapolação de Tafel e espectroscopia de impedância eletroqímica (EIE) (eletroquímica), e ensaio de biocompatibilidade in vitro através da citotoxicidade direta, adesão celular e MEV (biológica).

Capítulo 2

Biomateriais

2.1 - Definição de biomateriais

Há evidências arqueológicas de que os seres humanos vêm tentando substituir partes danificadas do corpo humano por materiais estranhos ao corpo há vários milênios. Um dos primeiros casos de implante relatados data do século XVI e está relacionado ao emprego de placas de ouro na recuperação do osso do palato, um defeito craniano, e desde então tem-se usados os implantes para a substituição de partes danificadas do corpo humano, que perderam totalmente ou parcialmente suas funções, devido a doenças degenerativas ou acidentes **[Lopez, 1993]**.

A utilização de novas técnicas de análises clínicas tais como ressonância magnética e tomografia computadorizada, auxilia na identificação das causas que levaram à perda das funções. Entretanto, identificar a causa (ou causas) do problema não é suficiente. É preciso que se tome uma ação corretiva que permita a recuperação da função perdida, de tal forma que o paciente possa voltar a viver uma vida normal **[Boschi, 1995]**.

Surge agora a questão da escolha dos materiais com os quais vão ser feitos os implantes. Há fundamentalmente dois aspectos a serem considerados nessa escolha, ser compatíveis com o meio no qual serão implantados (ser aceito pelo meio) e permitir a recuperação da função (ser funcional) **[Williams, 1987; Lopez, 1993; Boschi, 1995; Goteman, 1997; Barba, 1999]**. De uma forma genérica, podemos dizer que esses materiais são denominados biomateriais.

Existem diversas definições que foram sendo modificadas ao longo do tempo ou definidas de modo diverso por autores diferentes. Citando a definição da Conferência de Consenso da Sociedade Européia de Biomateriais realizada em março de 1986, em Chester-Inglaterra, os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são toleradas, de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos dos organismos dos seres vivos. Eles são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura, ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo, ou ainda como um material não biológico utilizado em um dispositivo médico, com a intenção de interagir com os sistemas biológicos **[Williams, 1987]**.

De acordo com a origem, os biomateriais podem ser classificados como naturais e sintéticos. Os biomateriais naturais **[Barba, 1999]** são: colágeno, cartilagens, ossos, quitosana, corais, etc. Os biomateriais sintéticos são: metais e suas ligas, polímeros, cerâmicos e compósitos **[Hench e Wilson, 1993; Vallet-Regi, 1997; Barba, 1999; Schechtman e Zavaglia, 2000]**. Neste trabalho iremos dar ênfase aos biomaterias titânio e suas ligas, hidroxiapatita e tecido ósseo por serem os materiais que deram origem a este trabalho.

2.2 - Titânio e ligas de titânio.

2.2.1 - Titânio

O titânio puro possui massa específica de 4,51 g/cm^3 que é aproximadamente metade dos demais metais de implante, ponto de fusão de cerca de 1672°C e ponto de ebulição de 3260°C. Além disso, suas notáveis características de biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão, esta última decorrente da formação de uma camada de proteção de óxido de titânio, TiO_2, estável, contínuo e de elevada adesão na superfície do metal, favorecem seu emprego em diversos setores da indústria química e em implantes cirúrgicos **[Seagle et al., 1996; Lopez et al., 2001]**. Além de propiciar a resistência à corrosão, os óxidos formados na superfície do titânio são responsáveis pela biocompatibilidade do titânio **[Ho et al., 2001]**. O titânio possui maior resistência à corrosão e tolerância do tecido que o aço inoxidável, tradicionalmente utilizado nos implantes **[Lima et al., 1996]**.

O titânio comercialmente puro (Ti-c.p.) existe sob duas estruturas cristalinas: à temperatura ambiente, possui estrutura hexagonal compacta, denominada fase α, que a aproximadamente a 882°C se transforma em cúbica de corpo centrado, denominada fase β. A temperatura de transformação, designada Tβ, pode ser alterada através da adição de elementos de liga que visa basicamente à manutenção da fase alfa ou beta. Os elementos de liga conhecidos como estabilizadores da fase alfa, dentre os quais se destacam o Al, Sn, Ga, Ge, C, O, N, elevam a temperatura de transformação, ao passo que os elementos estabilizadores da fase beta, classificam-se como isomorfos e eutetóides, reduzem essa temperatura. Os isomorfos são V, Mo, Ta, W e Nb e os eutetóides são Cr, Fe, Si, Ni, Co, Cu, e Mn. E existem os neutros tal como o Zr **[Bania., 1994]**. A manipulação das fases presentes através de adições de elementos de liga e de tratamentos termomecânicos constitui a base para o desenvolvimento das diversas ligas com diferentes propriedades. De acordo com as fases presentes, as ligas de titânio são classificadas em α, próximo a α, β, próximo a β e α + β, conforme Figura 2.1 **[Seagle et al., 1996]**. A microestrutura do titânio puro a temperatura ambiente é tipicamente 100% alfa. Com o aumento do teor de impurezas (principalmente Fe), pequenas, mas crescentes quantidades da fase beta são observadas a temperatura ambiente, geralmente nos contornos dos grãos.

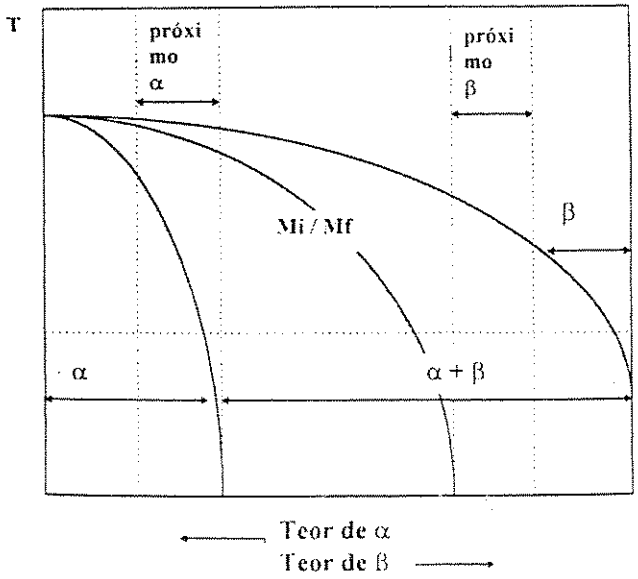


Figura 2.1 - Parte esquemática do diagrama de fases ternário das ligas de titânio **[Rosa, 1977]**.

Sabe-se que as propriedades mecânicas estão associadas à microestrutura do material, sendo assim, as ligas Ti-α e próximo de α exibem superior resistência à corrosão, mas sua aplicação como biomaterial é limitada por sua resistência mecânica relativamente baixa em temperatura ambiente. Por outro lado as ligas Ti-(α + β) possuem valores de resistência mecânica mais elevados e suas propriedades dependem, além da proporção α/β, das condições de tratamentos térmicos ou processamentos termo-mecânicos **[Long, 1998]**.

O titânio e suas ligas apresentam boa resistência mecânica e à corrosão e biocompatibilidade, apesar de apresentarem baixa resistência ao desgaste. Independente do processo de fabricação do implante, há formação de uma camada de óxido TiO_2 com pequenas quantidades de Ti_2O_3 e TiO. O TiO_2 é o mais importante, o qual pode apresentar estruturas cristalinas (rutilo, anatásio e brookite), assim como constituintes amorfos. O TiO_2 apresenta elevada aderência com a camada de metal base, elevada resistência à corrosão, baixa porosidade, impede o contato com o oxigênio e elevada constante dielétrica. A elevada constante dielétrica do TiO_2 resulta em forças de Van der Waals maiores de que outros óxidos, característica importante em interações bioquímicas **[Lima et al., 1996]**. O TiO_2 é amorfa quando se forma a temperatura ambiente e cristalina quando o titânio é processado acima de 350°C. É possível variar a espessura da camada de óxido, controlando-se a temperatura e as condições termoquímicas do meio. Ela é rapidamente recomposta quando removida por meios mecânicos e as propriedades do implante dependem das características desta camada **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

As ligas de titânio utilizadas para aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas são apresentadas na Tabela 2.1 **[Niinomi, 1998]**.

Tabela 2.1 - Ligas de titânio desenvolvidas para aplicação como biomaterial **[Niinomi, 1998]**.

Denominação	Tipo	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti puro grau 1	α	240	170	24	102,7
Ti puro grau 2	α	345	275	20	102,7
Ti puro grau 3	α	450	380	18	103,4
Ti puro grau 4	α	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V ELI	α+β	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti-6Al-4V	α+β	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb	α+β	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-2,5Fe	α+β rica em β	1020	895	15	112
Ti-5Al-1,5B	α+β	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd	α+β	860-1109	790-1020	21-10	89-103
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd	α+β	715-919	693-806	28-18	94-99
Ti-13Nb-13Zr	próximo β	973-1037	836-908	10-16	79-84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β	1060-1100	100-1060	18-22	74-85
Ti-15Mo	β	874	544	21	78
Ti-16Nb-10Hf	β	851	736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	852-1100	838-1060	25-22	80
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	β	979-999	945-987	16-18	83
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	β	596,7	547,1	19	55
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	β	911	864	13,2	80

Observa-se dos resultados das propriedades mecânicas destas ligas de titânio (α, α + β e β) que a resistência encontra-se entre 500 e 1000 MPa e o alongamento entre 10 e 20%, estando dentro de valores considerados satisfatórios para aplicações cirúrgicas **[Niinomi, 1998]**.

Os módulos de elasticidade dos biomateriais mais usados como o aço inoxidável e as ligas de Co são 206 e 240 GPa, respectivamente. As ligas de Ti possuem módulo de elasticidade muito menores, como mostra a Figura 2.2, destacando-se as ligas Ti-β cujos módulos encontram-se entre 55 e 80 GPa **[Kuroda, 1 998]**. Porem todos eles ainda estão muito longe do valor do módulo de elasticidade do osso, obtido por meio do ensaio de tração, que se encontra entre 17 e 35 GPa **[Zavaglia, 1993]**.

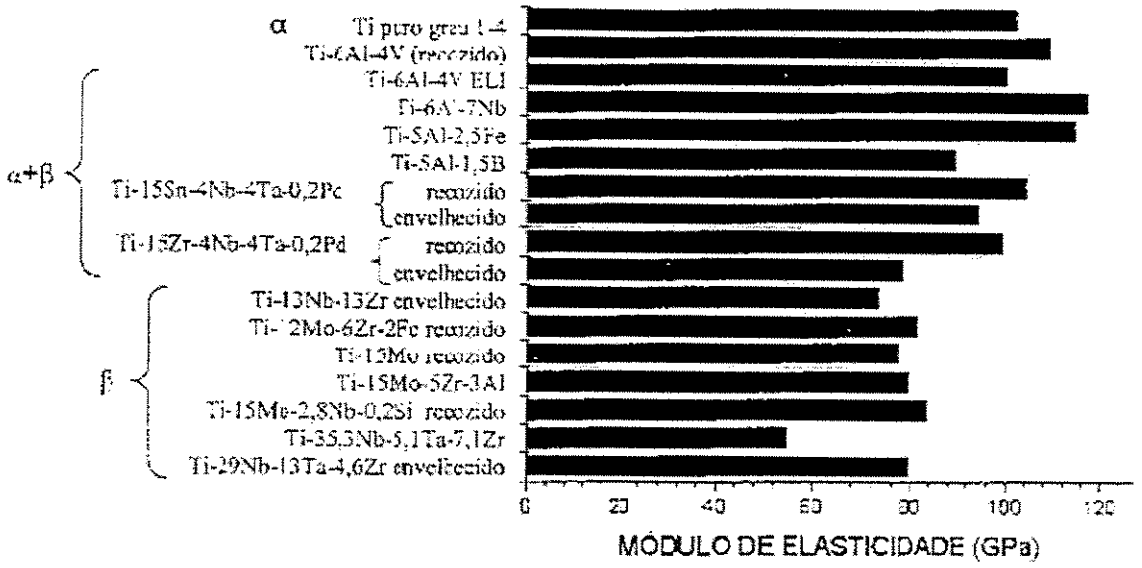


Figura 2.2 - Comparação entre os módulos de elasticidade das ligas de Ti utilizadas em aplicações biomédicas **[Kuroda et al., 1998; Schneider, 2001]**.

2.2.2 - Ligas de titânio

Liga Ti-6Al-4V [Rosa, 1997]

À temperatura ambiente, a liga Ti-6Al-4V consiste de uma mistura alotrópica de duas fases: a fase α (hexagonal compacta) e stabilizada pelo alumínio e a fase β (cúbica de corpo centrado) estabilizada pelo vanádio. Acima de 1000°C esta liga apresenta uma única fase, a fase β. A fase α é estável apenas em baixas temperaturas. Na temperatura ambiente esta liga apresenta entre 9% a 12,5% da fase β.

Esta liga α + β apresenta uma relação propriedades/microestrutura muito particular, pois suas propriedades são muito influenciadas pela morfologia, proporções relativas e distribuição das fases α e β. A liga Ti-6Al-4V, quando forjada a quente e recozida, pode levar à formação de uma mistura de fases α equiaxial distribuída na matriz β, apresentando resistência à fadiga da ordem de 500 a 650 MPa (10^7 ciclos).

A liga Ti-6Al-4V pode ser considerada como derivada do titânio puro, pois tem a adição do alumínio, que está associada com a obtenção de um reforço da solução. Possui alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão e boa tolerância do tecido. As aplicações incluem próteses de quadril e joelho, peças de fixação (chapas, parafusos, fios) e implantes dentários.

A liga Ti6Al4V apresenta um filme de óxido na superfície metálica, que consiste de TiO_2, Al_2O_3 e VO_2. Os dois primeiros são termodinamicamente estáveis, mas o VO_2 é instável e passa para a solução, mas é eliminado do corpo depois de 24 h.

Liga Ti-6Al-7Nb

A liga Ti-6Al-7Nb (surgiu no mercado no final dos anos 80) é do tipo $\alpha + \beta$ e foi desenvolvida com o objetivo de substituir a tradicional liga Ti-6Al-4V, em aplicações associadas a próteses ortopédicas permanentes, com excelentes resultados clínicos. Para tais aplicações, seria interessante que a liga Ti-6Al-7Nb exibisse semelhança em relação a liga Ti-6Al-4V, no tocante a propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. A razão do desenvolvimento dessa liga está associada à presença do vanádio em sua constituição. Tal elemento, que é um metal de transição, e como citado anteriormente, tem o papel de estabilizar a fase β, é considerado tóxico ao corpo humano. Por outro lado, o nióbio que também é um metal de transição, pode exercer o papel associado à estabilização da fase β, apresentando a vantagem de ser inerte ao corpo humano. O desenvolvimento dessa liga tem objetivo claro de evitar os efeitos sistêmicos, no corpo humano, que a liga Ti-6Al-4V exibe após alguns anos **[Valereto, 2001]**.

A liga Ti-6Al-7Nb sofre a transformação $(\alpha + \beta)/\beta$ em uma faixa de temperatura entre 1010°C a 1020°C. Na temperatura ambiente, a mesma apresenta entre 10% a 12,5% da fase β e exibe massa específica de 4,52 g/cm^3, que é ligeiramente superior a da liga Ti-6Al-4V.

A liga Ti-6AI-7Nb possui uma camada de óxido altamente aderente, que consiste de TiO_2, Al_2O_3 e Nb_2O_3. Nesse caso não temos íons vanádio saindo da superfície metálica.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Liga Ti-13Nb-13Zr

Pesquisas sobre a liga Ti-13Nb-13Zr (começou a ser comercializada em 1992) mostram que suas propriedades podem ser controladas por meio da deformação a quente, tratamentos térmicos e deformação a frio, conforma mostra a Tabela 2.2. Pode-se obter módulo de elasticidade de 80 GPa (módulo de elasticidade do osso varia entre 17 e 35 GPa) e valores de 1330 MPa para a resistência. Na condição envelhecida, apresenta maior limite de resistência, menor módulo de elasticidade e maior tenacidade que a liga Ti-6Al-4V recozida. A presença da martensita na liga Ti-13Nb-13Zr indica que ela é semelhante à uma liga $\alpha + \beta$ ao invés de próxima-β **[Schneider, 2001]**.

Sumário das propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr comparadas com as da liga Ti-6Al-4V **[Schneider, 2001]**.

		Ti-13Nb-13Zr	
Propriedades	Ti-6Al-4V (recozido)	Temperada em água/envelhecido	50-70% Trabalhado a frio
Limite de resistência (MPa)	985	1030	1050-1100
Limite de escoamento (MPa)	860	900	950-1050
Módulo de elasticidade (GPa)	115	79	45-50
Alongamento (%)	12	15	10-15

2.3 - Hidroxiapatita [Santos, 2002]

A hidroxiapatita (HA) é quimicamente um hidróxido fosfato de cálcio - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. É o principal componente (cerca de 95%) da fase mineral dos ossos e dentes humanos e constitui 60% do esqueleto humano calcificado. Este produto tem sido produzido por síntese desde 1970 e utilizado na clínica durante os últimos anos.

A palavra hidroxiapatita é formada pela junção das palavras hidroxi e apatita. Hidroxi refere-se ao grupo hidroxila (OH) e apatita é um nome mineral. A hidroxiapatita foi o material

escolhido pelos vertebrados para compor o esqueleto devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, CO_3^{2-}, etc., permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais da sua liberação ou armazenamento.

A hidroxiapatita pode apresentar-se em diferentes formas, porosidade, tamanho de cristal, cristalinidade, defeitos cristalinos, entre outros, o que interfere diretamente na solubilidade do material. Assim, é possível obter-se hidroxiapatita desde praticamente insolúvel até totalmente insolúvel em meio fisiológico em função dos diferentes métodos e condições de obtenção.

Todas as formas de HA têm uma excelente biocompatibilidade, devido a sua similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, não provocando uma resposta inflamatória crônica, reações tóxicas ou reações de corpo estranho com células gigantes. A HA para além do seu grau extremo de biocompatibilidade é um produto bioativo quando colocado em contato com o osso, significando portanto que é capaz de osseocondução e osseointegração. Por definição, osseointegração significa a existência de ligações químicas diretas entre o material aloplastico e a superfície óssea, sem a interposição de tecido fibroso; a osseocondução refere-se à propriedade dos materiais aloplásticos servirem de suporte para o crescimento ósseo na sua superfície. Este tipo de ligação é muito forte e concede uma rigidez significativa ao sistema osso-implante. A HA permite a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. Possui a capacidade de trocar íons com o meio fisiológico levando ao equilíbrio entre implante e osso. A superfície da HA permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que as moléculas de água e também, proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície induzindo assim, a regeneração tecidual. É de referir que a HA não é osseogênica, isto é, não é capaz de produzir osso quando colocada isoladamente no meio de tecidos moles.

As principais aplicações da hidroxiapatita são: reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas; aumento de rebordo alveolar; coadjuvante na colocação de implantes metálicos; regeneração guiada de tecidos ósseos; reconstrução buco-maxilofacial; equipamentos percutâneos; reparo e substituição de paredes orbitais; substituição do globo

ocular; revestimentos de implantes metálicos.

A ligação da hidroxiapatita com o tecido ósseo tem se mostrado resistente a carregamentos cisalhantes contínuos. No entanto, suas baixas propriedades mecânicas, aliadas ao carregamento cíclico dos implantes, não permitem que elas sejam usadas na forma de implante. Por este motivo, a hidroxiapatita tem sido usada como revestimento dos implantes osseointegráveis **[Rigo, 2001]**.

2.4 - Tecido ósseo [Junqueira e Carneiro, 1999; Martin, 1999; Marx, 2000; Schneider, 2001]

O conhecimento do comportamento do tecido ósseo é imprescindível para o desenvolvimento de implantes (interface implante-osso) e de biomateriais avançados e para o desenvolvimento de técnicas de engenharia tecidual e para o desenvolvimento de fatores de crescimento tecidual, de terapias celulares e de efeitos físicos e mecânicos na reposição e/ou na manutenção das suas funções e características fisiológicas e para garantir a autonomia e a qualidade da vida dos pacientes.

O osso é um tecido conjuntivo cuja matriz extra-celular é mineralizada. Essa peculiaridade confere a esse tecido as propriedades ideais para a realização das seguintes funções: estrutural; suporte ou sustentação de órgãos ou sistemas, transmissão de forças ou alavancas, controle de movimentos-articulações e proteção; e o nível de atividade (intensidade, freqüência e duração das solicitações-tensões internas). Além dessas propriedades mecânicas, o osso também apresenta uma função metabólica no equilíbrio da homeostasia mineral.

O tecido ósseo é o tecido conjuntivo mais abundante do organismo humano, constituído por uma matriz extra-celular complexa e estruturalmente sofisticada composta por uma parte orgânica e uma parte inorgânica. A parte orgânica representa 22% do peso ósseo [sendo que deste percentual 90-96% é colágeno e o restante não-colágeno (84% extra-celular + 16% células e proteínas)] e o restante 78% (parte inorgânica) é mineral e água de ligação ou estrutural (69% e 9% em peso respectivamente). Em média apenas 0,3% do peso dos ossos é composto de células,

mas estas poucas células segregam todas as importantes substâncias que formarão o tecido ósseo sadio.

Na arquitetura da microestrutura do material ósseo as fibras de colágeno estão orientadas paralelas às linhas de força, sendo os interstícios entre as fibras preenchidos por núcleos ou cristais de hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] ou mesmo de outros íons minerais (citratos, carbonatos e fluoretos) e ainda de íons de hidroxila (OH^-). Aderidas às fibras de colágeno e também axial ao campo das tensões, temos proteínas, células (osteoblastos, osteócitos e osteoclastos) e demais materiais orgânicos.

Os osteoblastos e osteócitos secretam e nutrem os osteóides no qual os sais minerais inorgânicos são depositados para torná-lo rígido e duro (células de sustentação). Os osteoclastos remodelam constantemente o osso depositado (isto é, o osteoide mineralizado). O osteoide é um tecido de sustentação contendo colágeno imerso em um gel de glicosaminoglicnas com glicoproteinas específicas (por exemplo, osteocalcina), a qual se liga fortemenete a cálcio. A deposição de sais minerais confere ao osso sua rigidez e força mecânica características.

O tecido ósseo poderia ser definido como um composto fibroso, material-estrutural biosólido-fluído piezelétrico com comportamento ortotrópico, viscoelástico não linear termoreologicamente complexo.

O osso é um tecido dinâmico, sendo formado e destruído continuamente sob o controle de fatores hormonais e físicos. Esta atividade constante permite o processo de remodelação (isto é, modificação da arquitetura óssea para atender às forças físicas de tensão).

A renovação do osso é normalmente baixa em adultos, mas em bebês e crianças é alta, para permitir o crescimento e remodelação ativa, atendendo às novas demandas, por exemplo, quando a criança começa a andar.

Dois tipos de tecidos ósseos podem ser identificados de acordo com o padrão de colágeno que forma o osteóide. O osso primário ou ondulado caracteriza-se pela organização irregular das

fibras colágenos, sendo mecânicamente mais fraco. O osso secundário ou lamelar caracteriza-se pela organização regular das fibras colágenos, sendo mecânicamente mais fortes.

O osso primário ou ondulado é produzido quando os osteoblastos produzem osteóides rapidamente; as fibras colágenas são depositadas em um padrão irregular e entrelaçadas. O osso primário é gradualmente substituído por remodelação e deposição de osso secundário onde a organização paralela regular e mais resistente.

Na Tabela 2.3 são apresentados alguns dados referentes às propriedades mecânicas do osso cortical **[Zavaglia, 1993]**.

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas do osso cortical **[Zavaglia, 1993]**.

Propriedade	Valor
Resistência à tração	133 MPa
Resistência à compressão	193 MPa
Resistência ao cisalhamento	68 MPa
Módulo de elasticidade	17 GPa

O conhecimento do tecido ósseo é de vital importância na odontologia porque tanto os dentes como o tecido mole gengival está em relação direta com este tecido, e é ele que será o sítio de maior importância no emprego dos implantes dentários **[Deboni, 1995]**.

2.5 - Comportamento dos biomateriais quanto à interface implante tecido

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com a interface implante tecido em: biotoleráveis, bioinertes, bioativos e biodegradáveis **[Hench e Wilson, 1993]**.

2.5.1 - Biotoleráveis

Biotoleráveis são aqueles materiais que possuem reações bioquímicas na interação com o tecido vivo, embora algumas dessas reações sejam nocivas, são toleradas pelo meio biológico,

sendo isolados dos tecidos adjacentes através da formação de uma camada envoltória do tecido fibroso. Esta camada é induzida pela liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do metal implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibrosa formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

2.5.2 - Bioinertes

Bioinertes são materiais que possuem reatividade bioquímica mínima com o tecido hospedeiro sendo considerados estáveis. A formação do envoltório fibroso é de espessura mínima, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, o faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são zircônia, alumina, titânio e suas ligas e carbono.

2.5.3 - Bioativos

Bioativos são aqueles materiais aceitos pelo tecido hospedeiro e não produz reações tóxicas. Ocorrem ligações químicas entre material de implante e tecido ósseo (osseointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osseocondução por meio do revestimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

2.5.4 - Biodegradáveis

Biodegradáveis ou reabsorvíveis são materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos biológicos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Seus produtos de degradação não são tóxicos e, portanto são eliminados pelo metabolismo normal do paciente. Esses materiais são bastante úteis em diversas aplicações

clínicas, principalmente em implantes temporários, pois se torna desnecessário uma nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcico (β-TCP) e os polímeros poli (ácido láctico-PLA) e poli (ácido glicólico-PGA).

2.6 - Propriedades dos biomateriais

Para um material ser caracterizado como um biomaterial ideal, seja do tipo metálico, polimérico, cerâmico ou compósito, ele deve apresentar as seguintes propriedades **[Williams, 1994]**:

1 - Biocompatibilidade;

2 - Biofuncionalidade;

3 - Propriedades Mecânicas;

4 - Resistência à Corrosão;

5 - Ser Esterilizável

2.6.1 - Biocompatibilidade

Segundo Williams **[Williams, 1987]** e Lemons **[Lemons, 1996]** biocompatibilidade pode ser definida como a habilidade de um material ter um desempenho satisfatório, quando em contato com o organismo vivo, com resposta apropriada do tecido hospedeiro, numa dada aplicação. Ou seja, o termo bicompatibilidade envolve dois fenômenos associados: o material de implante não pode ser afetado pelo meio fisiológico e o organismo (órgãos e tecidos locais ou distantes) e não podem sofrer danos pela presença desse material **[Barba, 1999]**. Biocompatibilidade significa que o material e seus produtos de degradação devem ser tolerados pelos tecidos envoltórios e não devem causar prejuízos ao organismo a curto e longo prazo.

A biocompatibilidade é fruto da interação do tecido corpóreo com o material, sendo influenciada por uma série de fatores como o tipo, idade e estado do tecido, seu grau de vascularização (circulação sangüínea no tecido e na interface), a composição química e microestrutura do implante, bem como da ocorrência de reações químicas, da distância e do

movimento relativo entre o implante e o tecido adjacente e da solicitação mecânica imposta. Também o tamanho (por exemplo, diferença dos módulos elásticos, induzindo a alteração do tecido ósseo adjacente) e o design do implante exercem aí seu papel **[Hench e Ethridg, 1982; Barba, 1999]**. Como estes diversos fatores podem variar de um indivíduo para o outro e até mesmo de uma região para outra de um indivíduo é difícil caracterizar genericamente um determinado material como sendo biocompatível **[Boschi, 1995]**.

Com relação aos materiais, é importante abordar as formas de interação entre a superfície do implante e os tecidos adjacentes, como uma conseqüência do tipo de material. Segundo Hench **[Hench e Wilson, 1993]**:

1 - Se o material é tóxico, o tecido adjacente morre.

2 - Se o material é não tóxico e biologicamente inativo, uma cápsula de tecido fibroso se forma ao redor do implante, com espessura variável.

3 - Se o material é não tóxico e biologicamente ativo (bioativo), se estabelecem ligações que ligam os dois lados da interface entre o implante e os tecidos adjacentes.

4 - Se o material é não tóxico e se dissolve, o tecido adjacente o substitui.

Em geral, a análise de biocompatibilidade de um material pode ser realizada a partir de dois métodos básicos, quais sejam: "in vitro" e "in vivo" **[ISO 10993-1, 1993]**:

1 - O método "in vitro" é realizado em culturas de células de mamíferos, onde o biomaterial é colocado em contato com as mesmas e verificar a viabilidade celular para a incorporação de corantes vitais ou pela inibição da formação de colônias. Tal cultura é desenvolvida a partir do mesmo tipo de célula em que se deseja avaliar a reação do biomaterial, ou seja, as células que constituírão os tecidos que entrarão em contato com este biomaterial. Este método caracteriza-se por ser rápido e a cultura de células é sensível à toxidade do material e pode ser facilmente realizado em laboratório. No entanto, esse método apresenta como limitação a dificuldade de se

transferir resultados obtidos numa cultura de células, para o organismo como um todo. Os resultados obtidos em tal método são parciais quando comparados com respostas obtidas num sistema mais complexo de tecidos, como o organismo **[Leitão et al., 1998; Okazaki et al., 1998; Oreffo e Triffitt, 1999]**. A **ISO 10993-5 (1993)** é a norma que determina os procedimentos metodológicos para sua realização.

2 - O método "in vivo" é realizado através de cirurgia na colocação de implantes de próteses completas ou então, do material na forma de bastões ou pó, em animais (ratos, cachorros, coelhos, etc.) como cobaias **[Goodman et al., 1993]**. Neste método, analisa-se a biocompatibilidade do implante através do comportamento dos tecidos em torno da região do implante. A análise de resultados é feita através do monitoramento das mudanças de pH, pO_2, concentração de eletrólito e das alterações das características dos tecidos próximos ao implante em períodos de tempo variáveis. A **ISO 10993-6 (1993)** é a norma que determina os procedimentos metodológicos para sua realização. Os testes "in vivo" podem ser de curta duração (1-12 semanas) ou longa duração (12-78 semanas) e as localizações dos implantes pode ser no tecido subcutâneo, muscular ou ósseo. Pode-se afirmar que o método "in vitro" complementa o método "in vivo" e vice-versa.

Os resultados das investigações de implantes "in vivo", dependem contudo, de vários fatores: espécie do animal experimental, idade do animal, sexo do animal, fatores dietéticos do animal, local do implante, características do material e duração do experimento **[Zavaglia, 1993]**.

Paralelamente à biocompatibilidade é importante que o implante permita o desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo substituída. Esta habilidade está embutida no conceito de biofuncionalidade **[Barba, 1999]**.

2.6.2 - Biofuncionalidade

O comportamento funcional de um biomaterial é conhecido como biofuncionalidade e descreve o comportamento do material implantado no organismo **[Barba, 1999]**. Biofuncionalidade é o conjunto de propriedades que dá a um determinado dispositivo a

capacidade de desempenhar uma função desejada **[Boschi, 1996]**, pelo tempo necessário, que pode ser longo, em caso de implante permanente, ou curto, no caso de implante temporário. Ela está relacionada com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao implante o desempenho de sua função. É a propriedade que o material apresenta de resistir às solicitações mecânicas nos tecidos biológicos **[Black, 1992]**.

Dentre as várias funções normalmente exigidas dos dispositivos utilizados como implantes podemos destacar as transmissões de cargas versus distribuições das tensões, tamanho, forma, módulo de elasticidade, rigidez, resistência à corrosão, articulações, regeneração e aplicação de estímulos elétricos. Também não se podem desconsiderar as vantagens e as desvantagens que são inerentes à seleção dos materiais nas aplicações específicas e a interação do material com os processos biológicos dos locais destinados. Na área da odontologia as variações individuais são muito grandes, em geral, a força da mordida dos homens é maior do que a das mulheres, assim como a dos jovens é maior em relação às crianças. Na região molar pode variar de 41 a 91 kgf, na área pré-molar de 23 a 46 kgf, por isso considera-se um valor médio da força de mordida de 77 kgf **[Okeson, 1992]**. Por isso faz-se necessário a escolha do material com resistência às tensões mecânicas, à corrosão e ausência de fadiga, que poderia provocar a fratura do material **[Black, 1988]**.

2.6.3 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas mais importantes em biomateriais são as resistências mecânicas (à tração, à compressão, à flexão, à fadiga, à torção, ao cisalhamento), limite de elasticidade, ductilidade e tenacidade à fratura **[Zavaglia 1993]**. O grau de importância dessas propriedades está diretamente relacionado ao material e ao tipo de aplicação. Por exemplo, para um implante odontológico as propriedades mais importantes são: resistência à fadiga porque durante a deglutição a força exercida pelos dentes está em torno de 30,5 kgf, isto representa 3,5 kgf a mais que a força de mastigação **[Oliveira, 1997]**; limite de elasticidade para escolher o material para implante com resistência compatível ao osso, conforme Tabela 2.4. Esta Tabela apresenta os módulos de elasticidade de diversos materiais usados em implantes cirúrgicos **[Zavaglia, 1993]**.

Tabela 2.4 - Comparação entre os materiais utilizados em implantes e de alguns tecidos naturais **[Zavaglia, 1993]**.

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)
Aço Inox F-138	200
Liga Cr-Co (fundida)	248
Titânio	110
Ti-6Al-4V	124
Al_2O_3	365
ZrO_2[1]	138
ZrO_2[2]	205
Osso Cortical	3,8 - 11,7
Osso Esponjoso	0,7 - 4
Dentina	18,2
Esmalte dentário	82,4

[1] - parcialmente estabilizada MgO

[2] - parcialmente estabilizada Y_2O_3

2.6.4 - Resistência à corrosão

2.6.4.1 - Definição de corrosão

A corrosão pode ser definida como a reação do metal com os elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, e o produto de corrosão formado é extremamente pobres em termos destas propriedades **[Ramanatham, s.d.]**, de modo que sua durabilidade e desempenho deixam de satisfazer os fins a que se destinam **[Panossiam, 1993]**.

A corrosão quando tem lugar em um meio aquoso é um fenômeno de caráter eletroquímico **[Ramanatan, s.d]**, isto é, supõe-se a existência de uma reação de oxidação, uma

reação de redução e a circulação de uma corrente elétrica (eletrônica no metal e iônica no meio). Assim, sobre a superfície do metal são geradas duas áreas: uma área anódica (anodo) onde se produz a reação de oxidação (corrosão) na qual o átomo metálico perde elétrons transformando-se em íon positivo,

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \qquad (2.1)$$

e, uma área catódica (catodo) onde se produz a reação de redução (sem corrosão) na qual ocorre recepção de elétrons pelos íons existentes no eletrólito (meio),

$$X^{z+} + ze^- \rightarrow X \qquad (2.2)$$

Os fluidos do corpo humano são soluções aquosas e neles podem ocorrer, dependendo do pH, as seguintes reações catódicas:

$$O_2 + 2H_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (2.3)$$

$$2O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (2.4)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2.5)$$

A reação catodica (2.3) é uma das mais relevantes no processo corrosivo dos implantes, desde que o pH seja próximo de 7,0 e o meio seja aerado **[Lopez, 1993]**.

Em biomateriais a corrosão é um problema muito sério, principalmente, onde os fluidos do corpo humano, contendo ânions (como cloretos, bicabornatos e fosfatos), componentes orgânicos (como soro, albumina, fibrogênico, aminoácidos, enzimas, etc), gases dissolvidos (como O_2, H_2 e CO_2) e cátions (como Na^+, K^+, Ca^+, Mg^+) **[Hench, 1991]**, são extremamente corrosivos quando entram em contato direta e indiretamente com os implantes metálicos, pois estes são banhados por fluidos eletrolíticos tais como sangue, fluido sinovial ou extra-celular **[Zavaglia, 1993]**. A Tabela 2.5 apresenta a composição aproximada do plasma sangüíneo. A Tabela 2.6 apresenta a concentração iônica em vários tecidos e fluidos humanos. A Tabela 2.7 apresenta os valores de pH encontrados nos fluidos de várias partes do corpo humano que também podem influenciar no aparecimento de pontos preferenciais de ataque corrosivo.

Tabela 2.5 - Composição aproximada dos constituintes do plasma sangüíneo humano **[Zavaglia, 1993]**.

Orgânicos não Proteicos	
Constituintes	Concentração (mg/100ml)
Uréia	20-30
Amino-ácidos	35-65
Ácido-úrico	2-6
Carbo-hidrátos	200-320
Ácidos orgânicos	11-27
Lipídios	385-675
Ácidos-graxos	150-500
Principais Proteínas	
Constituintes	Concentração (mg/100ml) Globulina
Globulina	2,8-4,5
Fibrgênio	3,0-3,5
Albumina	0,30
Inorgânicos	
Constituintes	Concentração (normal)
Ca^{++}	4,5-5,6
Mg^{++}	1,6-2,2
K^{++}	3,8-5,4
Na^{++}	132-150
HCO_3^-	24-30
Cl^-	100-110
PO_4^{-3}	1,6-2,7
SO_4^{-2}	0,7-1,5

Tabela 2.6 - Concentração iônica em vários tecidos e fluidos humanos **[Ramires, 1998]**.

ion	Localização	Concentração mM, exceto as indicadas
Cl^-	Plasma sangüíneo	96-111
	Fluido extracelular	112-120
	Saliva	15-24,8
	Células musculares	16mmol/Kg
	Urina	188
	Humor aquoso	366 mg/100g H_2O
	Córnea	268-312 mg/100g H_2O
Na^+	Plasma sangüíneo	131-155
	Fluido extracelular	141-145
	Saliva	2,6-13,0
	Fluido das células musculares	10-27
Na^+	Urina	176
	Humor aquoso	331 mg/100g H_2O
	Córnea	294-316 mg/100g H_2O
	Fluido intracelular	10-12

Tabela 2.7 - Valores de pH do fluido de várias partes do corpo-humano **[Ramires, 1998]**.

Fluido	pH
Suco pancreático	7,1-8,2
Urina	4,50-8,20
Sangue	7,03-7,78
Fluido intersticial	7,00-778
Fluido intracelular	6,80-7,00
Saliva	5,75-7,10

A odontologia utiliza diferentes materiais metálicos em restaurações e obturações, bem como em implantes. Uma das condições fundamentais é de que eles resistam à ação corrosiva da saliva e de alimentos que podem ser alcalinos ou ácidos, bem como da temperatura em que são ingeridos **[Rosa, 1997]**.

A corrosão dos matais em meio aquoso é controlada por fatores termodinâmicos e fatores cinéticos. Os fatores termodinâmicos determinam a tendência à corrosão e os fatores cinéticos determinam a velocidade de corrosão **[Ramanathan, s.d.]**.

2.6.4.2 - Termodinâmica da corrosão de implantes metálicos

A corrosão ocorre porque o óxido metálico é termodinâmicamente mais estável que o metal. Portanto a tendência natural dos metais é para a corrosão, sendo a diferença de potencial entre as respectivas reações de oxidação e redução, a força impulsora desta tendência. A Tabela 2.8 lista uma série ordenada de ligas e metais em relação a sua reatividade em soro fisiológico. Quanto mais positivo for o potencial, mais nobre ou inerte é o metal, em caso contrário o metal será menos nobre **[Lopez, 1993]**.

Tabela 2.8 - Série galvânica em relação ao soro fisiológico **[Lopez, 1993]**.

Material	Potencial (V)
Titânio	3,5
Nióbio	1,85
Tântalo	1,65
Platina	1,45
Paládio	1,35
Irídio	1,15
Ouro	1,00
Liga Cr-Ni-Mo	0,88/0,875
Cromo	0,75
Liga Cr-Co-Mo	0,75/0,65
Liga Cr-Co-Ni	0,75
Aço inox. 316L	0,48
Liga Ni-Cr-Fe	0,35/0,25
Zircônia	0,32
Níquel	0,20
Liga Ni-Cr-Al-Mo	0,16
Tungstênio	0,12
Prata	0,11
Molibdênio	-0,020
Liga Cu-Ni	-0,020
Cobre	-0,030
Vanádio	-0,070
Bronze ao alumínio	-0,080
Bronze ao estanho	-0,090
Liga Ni-Ag	-0,10
Latão almirantado	-0,10
Latão	-0,11
Estanho	-0,20
Antimônio	-0,25
Liga Al-Cu	-0,50
Alumínio	-0,60
Cádmio	-0,65
Liga Al-Mg	-0,65
Zinco	-0,95
Manganês	-1,08
Magnésio	-1,55

O diagrama de Pourbaix é um recurso extremamente utilizado para estudar a qualidade de um implante, no qual é plotado potencial versus pH, utilizando-se, na sua construção os conceitos de termodinâmica das reações eletroquímicas. Usando este diagrama, pode-se determinar por meio de medidas de potencial e pH, se uma superfície metálica está numa região de imunidade

(tendência à corrosão igual a zero), numa região ativa (tendência à corrosão alta), ou, numa região passiva, onde a tendência à corrosão existe, mas existe também a ocorrência de um filme protetor **[Lopez, 1993]**.

O diagrama de Pourbaix para o titânio, é mostrado na Figura 2.3. Este diagrama mostra as áreas estáveis de várias espécies (Ti^{2+}, Ti^{3+}, TiO, TiO_2, Ti_2O_3, $TiO_3.2H_2O$) e as várias regiões indicam a combinação de pH e potencial, em que cada fase está estável como em um diagrama de fases.

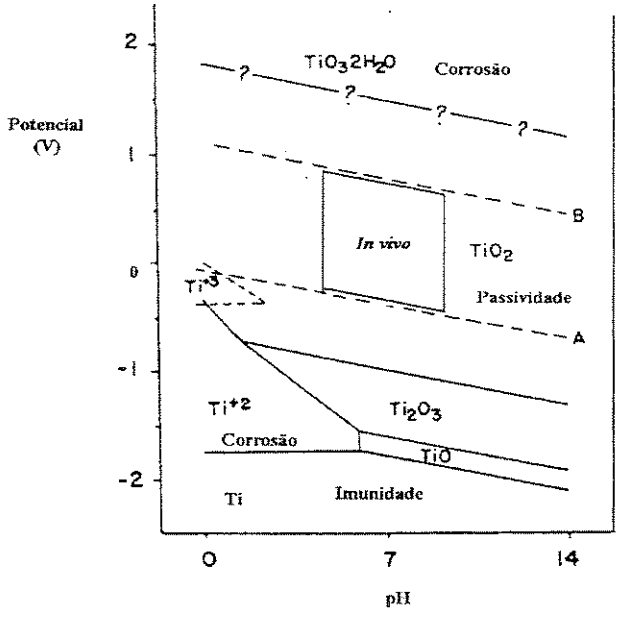


Figura 2.3 - Diagrama de Pourbaix para o titânio **[Pourbaix, 1974; Ramires, 1998]**.

A região estável do metal é chamada de imunidade, a região onde ocorre a formação de óxido estável é chamada de passividade e a região onde ocorre a formação de íon, ou produtos da corrosão estáveis, é chamada de corrosão. O óxido de titânio di-hidratado $TiO_3.2H_2O$, é um produto de corrosão estável, porém não forma um filme aderente como TiO_2.

Assim, pode-se observar que os diagramas de Pourbaix constituem convenientes dispositivos para a visualização da possibilidade de ocorrência de corrosão e verificação das

composições possíveis dos produtos de corrosão. Porém, não prevêem as velocidades das reações e o fenômeno de passivação **[Panossian, 1993]**.

2.6.4.3 - Cinética da corrosão de implantes metálicos

A velocidade com que ocorre uma reação de corrosão, está relacionada com a composição do meio agressivo, com as condições de exposição, e com outros fatores do meio ambiente **[Lopez, 1993]**.

Por outro lado, a determinação termodinâmica da tendência à corrosão de um material em um meio determinado, nem sempre é totalmente representativa do comportamento efetivo em uma situação real. Com efeito, cineticamente pode ocorrer que esta reação corrosiva avance a uma velocidade inicial elevada, e em seguida diminuindo na prática quando, por exemplo, como conseqüência da reação, se forma uma película muito aderente de produtos de reação sobre a superfície metálica. Esta película homogênea, compacta, impermeável e aderente, atua como uma barreira que previne o prosseguimento da reação ao evitar o contato entre o metal e o meio agressivo. Este fenômeno chama-se polarização em geral e passivação quando se forma uma película protetora sólida em particular **[Lopez, 1993]**.

A taxa de corrosão depende, principalmente das propriedades do filme passivo formado na superfície dos metais; sua proteção está relacionada com a habilidade de resistir à quebra desse filme e a capacidade de recuperá-lo, caso ocorra a sua ruptura **[Rosa, 1997]**.

Os conceitos anteriores devem-se aplicar na prática às condições predominantes em um meio ambiente fisiológico. Tão logo um implante é colocado, as células adjacentes respondem à sua presença. Os fluidos do corpo humano usualmente têm íons cloro, pH em torno de 7,4 e temperatura de 37°C. Logo após a cirurgia, ocorre na interface tecido adjacente/implante, fenômenos histoquímicos e biológicos com a rápida diminuição de pH; o restabelecimento da condição normal leva alguns dias. Caso haja má drenagem da área com a formação de hematomas, o pH ácido será mantido por várias semanas, podendo chegar até o pH=5.

Consequentemente pode ocorrer infecção, o que representa uma solicitação ainda maior do implante, podendo chegar até o pH=3 **[Zavaglia, 1993]**.

Fica evidenciado, portanto a necessidade de se ter um material para implante, no qual a variação do pH não afete adversamente o seu desempenho mecânico e influindo assim a biocompatibilidade **[Zavaglia, 1993]**.

A corrosão dos implantes cirúrgicos é um fenômeno crítico, porque afeta tanto a biocompatibilidade, como a integridade estrutural das próteses. Portanto, o material empregado [illegible] reações adversas, e deve manter sua estabilidade e suas propriedades funcionais [illegible] **[Zavaglia, 1993]**.

2.6.4.4 - Formas de corrosão em implantes metálicos

Em geral, os metais e ligas utilizadas em implantes cirúrgicos, se passivam pela formação [illegible] película superficial que inibe a corrosão, mantendo o fluxo de corrente e a liberação de íons ao meio em valores muito baixos **[Lopez, 1993]**.

Levando em conta esta consideração geral, fica evidente que os tipos de corrosão predominantes em implantes são do tipo localizado (que não afetam a totalidade da peça com uma degradação geral) ou por mecanismos complementares (em geral esforços mecânicos, tanto estáticos como dinâmicos). No caso de implantes, vários tipos de corrosão podem ocorrer, podendo-se mencionar **[Lopez, 1993; Zavaglia, 1993]**:

1 - Corrosão por pite: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro. Ela ocorre mais freqüentemente em meios que contém cloretos, como o caso dos fluídos do corpo humano. O aço inoxidável F-138 é susceptível a este tipo de corrosão, enquanto as ligas de cobalto-cromo-molibdênio, o titânio, e as ligas de titânio não são susceptíveis.

2 - Corrosão galvânica: a corrosão se processa quando dois metais distintos estão em contato e imersos numa solução condutora, provocando uma diferença de potencial ente eles. O metal menos nobre sofre corrosão. Em implantes ortopédicos, esse tipo de corrosão costuma ocorrer no caso de próteses temporárias, quando se usa, por exemplo, uma placa com composição diferente dos parafusos. Em odontologia, esse tipo de corrosão ocorre em um implante de titânio em contato com a obturação de amálgama. O elemento menos nobre (o amálgama) é o anodo e o mais nobre (o titânio) é o catodo; elétrons são transferidos através do contato metálico e o circuito é completado pelo transporte de íons através da saliva. O amálgama é corroído e tais reações podem levar o paciente a sentir desconforto e levando-os a danos, isto é, inclusive a destruição do osso.

3 - Corrosão intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico. Típica de condições particulares, quando os contornos de grão ou as regiões nas interfaces entre os cristais, apresenta uma reatividade maior do que a região adjacente constituída do próprio grão. Essa maior reatividade localizada pode ser resultado da concentração nessa região de impurezas de elementos de liga ou de fases precipitadas que desenvolvem um comportamento acentuadamente anódico.

4 - Corrosão por frestas: ocorre na forma de ataque localizado mais intensamente em regiões da superfície metálica onde são formadas frestas. Em implantes ortopédicos, geralmente ocorre nas regiões de contato cabeça de parafuso/placa. O aço inoxidável outros metais ativo-passivo são sujeitos a esse tipo de ataque corrosivo.

5 - Corrosão por fadiga: a corrosão se processa quando o implante é submetido a tensões cíclicas em um meio corrosivo. Devido ao fato das trincas por fadiga se iniciarem sempre na superfície dos componentes, as condições superficiais do implante são muito importantes. Para evitar esse tipo de problema, os implantes devem está sempre com bom acabamento superficial, isentos de riscos, aranhões, sulcos, etc.

6 - Corrosão sob tensão: a corrosão se processa pela ação combinada de tensões residuais ou aplicadas e meios corrosivos. Diferentemente da corrosão sob fadiga, onde as solicitações mecânicas são cíclicas, na corrosão sob tensão têm-se solicitações estáticas.

7 - Corrosão por atrito: A corrosão se processa entre a superfície metálica e o tecido ósseo e aparece como pites ou ranhuras.

2.6.4.5 - Testes de corrosão [Beserra, 2000]

Para se obter informações sobre o processo de corrosão de um material ao longo do tempo, muitos testes de curta duração têm sido realizados para obtenção de informações de mecanismos tribo-químicos.

laboratório podem facilmente comparar o desempenho dos materiais nos mais variados ambientes agressivos. Estes testes consistem na exposição contínua do material com a possibilidade de se ajustar a agresssividade do meio, de tal modo que os resultados possam ser obtidos num curto intervalo de tempo. Isto significa, portanto, que o mecanismo da reação de corrosão pode ser alterado.

As amostras analisadas nos testes de curta duração normalmente são inspecionadas visualmente ou opticamente. Através destes testes, pode-se verificar se o revestimento ou o substrato foi corroído, o tipo de corrosão, se existir, e a localização dos ataques corrosivos. O aspecto e a coloração dos produtos da reação podem fornecer informações sobre o tipo de corrosão. A distribuição e a extensão da corrosão fornecem informações sobre as propriedades do revestimento (distribuição de defeitos) e sobre a sua qualidade (por exemplo, homogeneidade da espessura).

Em muitos casos, a imersão completa da amostra numa solução corrosiva representa a melhor simulação do processo corrosivo. Entretanto, as condições do teste devem ser bem controladas para assegurar a reprodutibilidade dos resultados. As soluções geralmente são escolhidas em função das condições reais do problema e são preparadas em alta concentração

para acelerar o processo de corrosão. A maior parte das condições do teste é padronizada, tais como, composição da solução, temperatura, aeração e velocidade da solução, duração do teste e limpeza da amostra após o teste **[ASTM G 31-72, 1995]**.

Neste trabalho foram utilizados dois métodos eletroquímicos para medida da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr, revestida com HA e não revestida: o teste de extrapolação de Tafel e o teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (Capítulo 4, item 4.7).

1 - Teste de Extrapolação de Tafel

Uma aplicação do método de polarização é a determinação da densidade de corrente através do teste de extrapolação de Tafel. Teoricamente, a densidade de corrente e as curvas de polarização podem ser calculadas através da equação abaixo:

$$j = j_{cor}\left[\exp\left(\frac{2{,}3.\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{2{,}3.\eta}{\beta_c}\right)\right] \qquad \textbf{[2.6]}$$

onde j é a densidade de corrente aplicada, j_{cor} é a densidade de corrente de corrosão, η é a polarização, β_a e β_c são as inclinações anódica e catódica de Tafel.

Quando a polarização anódica é muito alta, o segundo termo da Equação 2.6 torna-se muito pequeno e quando a polarização é altamente catódica, o primeiro termo é que se torna bastante pequeno. Nestes casos, a Equação 4.6 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$j_a = j_{cor}.\exp\left(\frac{2{,}3.\eta}{\beta_a}\right) \qquad \textbf{[2.7]}$$

$$j_c = j_{cor}.\exp\left(-\frac{2{,}3.\eta}{\beta_c}\right) \qquad \textbf{[2.8]}$$

O gráfico da polarização em função do logaritmo da densidade de corrente apresenta um comportamento linear para determinados valores do potencial, conforme mostrado na Figura 2.4. A extrapolação dessas linhas retas até o potencial de circuito aberto pode ser utilizada para determinar a densidade de corrente do processo de corrosão.

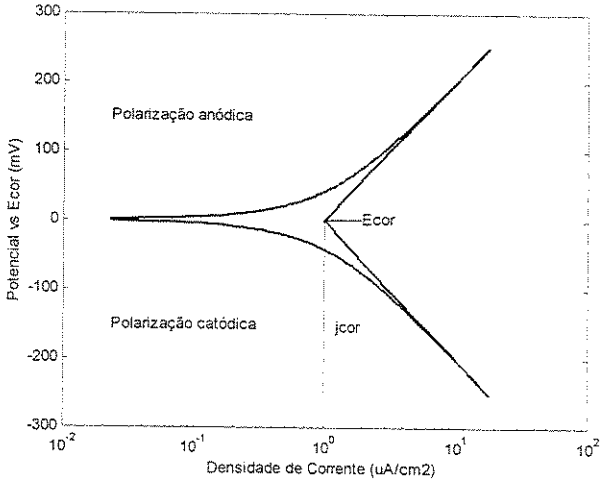


Figura 2.4 - Representação das retas de Tafel para determinar a densidade da corrente de corrosão. Ecor é o potencial de corrosão e jcor é a densidade de corrente de corrosão. Dados simulados no ambiente computacional MATLAB.

2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Este teste consiste na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude para medir a corrente gerada no sistema em função da amplitude do sinal aplicado e a sua fase. O processo de corrosão pode ser representado esquematicamente por um circuito elétrico equivalente. No caso de uma reação de corrosão simples, o circuito elétrico equivalente está mostrado na Figura 2.5.

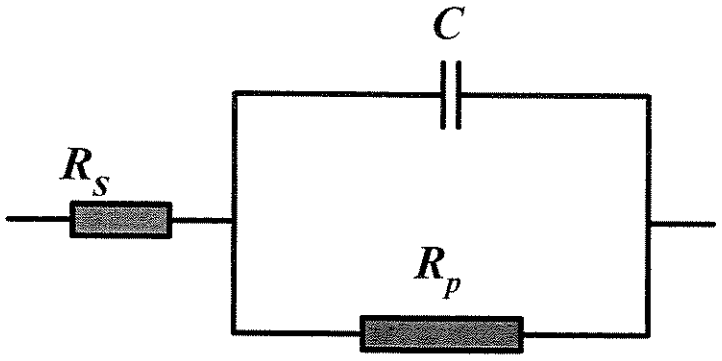


Figura 2.5 - Circuito elétrico equivalente a uma reação de corrosão simples. R_s é a resitência létrica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho; R_p é a resistência à polarização da reação eletroquímica e C é a capacitância da dupla camada.

A impedância deste circuito pode ser calculada pela equação abaixo:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+\omega^2.R_p^2.C^2} - j\frac{\omega.R_p^2.C}{1+\omega^2.R_p^2.C^2} \qquad [2.9]$$

onde ω é a freqüência do sinal aplicado, R_s é a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, R_p é a resistência à polarização da reação eletroquímica e C é a capacitância da dupla camada.

Para determinar R_s e R_p é necessário realizar medidas da impedância do sistema para vários valores da freqüência, conforme mostrado na Figura 2.6.

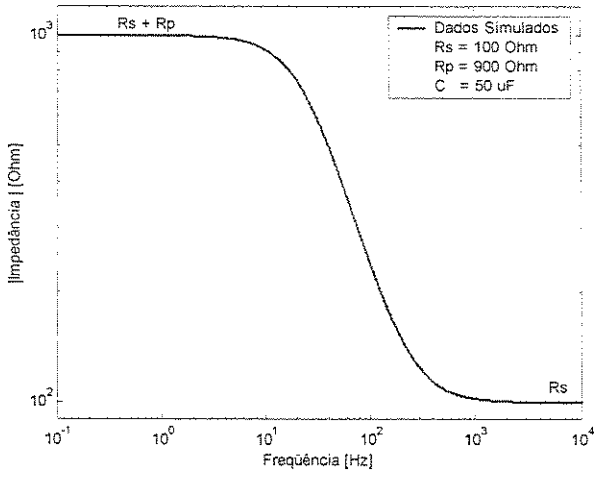


Figura 2.6 - Módulo da impedância em função da freqüência do sinal aplicado no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica. Dados simulados em MATLAB.

O valor mínimo do módulo da impedância medida no teste de EIE é igual à resistência entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, R_s; enquanto o valor máximo da impedância é igual à soma das resistências: $R_s + R_p$. Estes dados foram simulados através do programa eis_simul.m escrito em MATLAB, considerando $R_s = 100\Omega$, $R_p = 900\Omega$ e $C = 50\mu F$. Através desse mesmo programa foi calculada a fase do sinal medido em função da freqüência, mostrada na Figura 2.7.

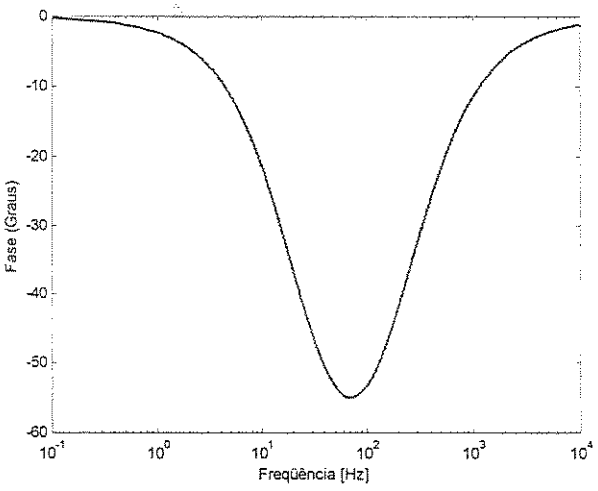


Figura 2.7 - Gráfico de Bode: fase do sinal medido no teste de espectroscopia de impedânciaeletroquímica em função da freqüência. Dados simulados: Rs = 100Ω, Rp = 900Ω e C = 50μF.

Para descrever o sistema é possível também medir a corrente que está em fase com o potencial aplicado, como também a corrente que está fora de fase com o sinal aplicado. A partir desses dados, pode-se calcular a parte real e a parte imaginária da impedância para cada freqüência. O gráfico da parte imaginária da impedância em função da parte real, conhecido como gráfico de Nyquist, está representado na Figura 2.8.

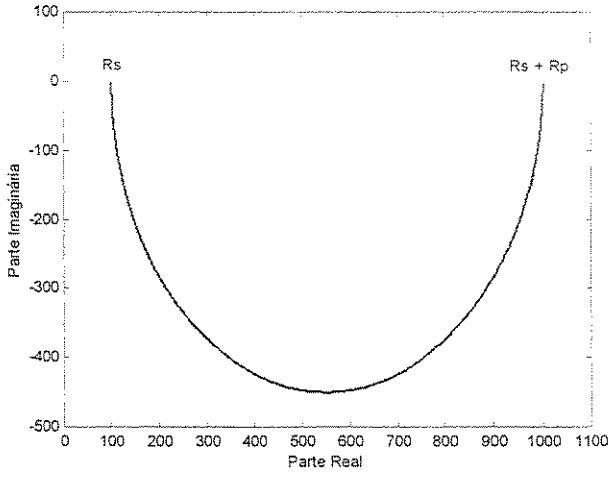


Figura 2.8 - Gráfico de Nyquist: parte imaginária da impedância versus a parte real. Dados simulados em MATLAB, considerando-se Rs = 100Ω, Rp = 900Ω e C = 50μF.

2.6.5 - Esterilização

Esterilização é a completa destruição de todas as formas de vida microbiana (bactérias, fungos, vírus, etc.). A esterilização pode ocorrer via temperatura (esterilização seca ou a vapor), por produtos químicos (esterilização com óxido de etileno, glutaldeido, formaldeido, e outros), por radiação (raios-X, radiação α, radiação β e outros) **[Zavaglia, 1993]** e por plasma **[Gadri R. B. et al, 2000; Holy C. E. et al, 2001]**.

Todo material para implante deve ser esterelizado antes do seu uso. A manutenção das propriedades após a esterilização é necessária para os materiais de implante, uma vez que essas

propriedades não devem alterar a morfologia do material durante a etapa de esterilização. Para os materiais metálicos e cerâmicos a esterilização não é problemática, pois esses materiais suportam a temperatura da esterilização a seco, que é o método mais simples e barato. A faixa de temperatura da esterilização a seco (160 a 190°C), está acima da temperatura de fusão ou amolecimento de muitos polímeros linear tais como PMMA e polietileno, mas a técnica pode ser usada para teflon e borracha de silicone. A esterilização a vapor ocorre sob alta pressão de vapor a temperaturas mais baixas (120 a 135°C) para alguns polímeros, como o PVC, as poliamidas e o polietileno de baixa densidade, estão sujeitos ao ataque de vapor d'água e não podem ser [illegible] por esse método. Nos materiais poliméricos, portanto, a esterilização é um problema sério. Esses materiais não podem ser esterilizados por temperatura, devido a sua baixa resistência ao calor. Restam, portanto as opções da esterilização por produtos químicos, por radiação **[Zavaglia, 1993]** e por plasma **[Gadri R. B. et al, 2000; Holy C. E. et al, 2001]**.

[illegible]ação por produtos químicos é um processo mais caro e demorado, e os resíduos dos produtos químicos utilizados precisam ser retirados do material (podem ser tóxicos).

A esterilização por radiação é um método à baixa temperatura, indicado para casos onde a esterilização por calor causa danos ao produto. A radiação pode ser ionizante (raio-X, radiação α, radiação β e outros) ou não ionizante (como radiação ultravioleta ou de ondas curtas).

A esterilização à plasma é uma das mais recentes técnicas de esterilização à baixa temperatura. O plasma pode ser produzido aplicando um campo elétrico intenso sobre um determinado gás (composição de oxigênio e hidrogênio) a baixa pressão. O resultado é a formação de uma nuvem de partículas carregadas (descarga luminescente), muitas das quais estão em forma de radicais livres. Esses radicais (espécies ativadas), altamente reativos, interagem com as paredes das células dos microorganismos. Inicialmente enfraquecem as camadas externas das paredes das células das bactérias pela reação com os hidrocarbonetos e tendo como subproduto, CO, CO_2 e OH, que são eliminados pelo sistema de bombeamento a vácuo. A reação continua, rompe a membrana lipoprotêica e abre passagem para que a reação química ocorra também com as estruturas mais internas das células (DNA), destruindo assim a bactéria e removendo o pirogênio **[Gadri R. B. et al, 2000; Holy C. E. et al, 2001]**.

2.7 - Processos de fabricação dos biomateriais

Os implantes metálicos podem ser fabricados por usinagem, forjamento, fundição e matalurgia do pó. Os dois primeiros processos são os mais utilizados, provavelmente por serem métodos tradicionais. Antes de definir o processo de fabricação que será realizado, deve-se verificar qual o material que atende aos requisitos da aplicação. Esse material deve ser selecionado cuidadosamente para atender às particularidades impostas por uma aplicação específica. Durante o processo de fabricação não deverá ocorrer mudanças de microestrutura ou alteração das propriedades do mesmo. Outros fatores que devem ser levados em consideração são o local e as funções do implante no corpo humano **[Zavaglia, 1993]**.

Processos de fabricação da liga Ti-13Nb-13Zr:

1 - Na obtenção de ligas de titânio é utilizado um forno a arco com cadinho de cobre refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. São utilizados metais de pureza comercial na forma de chapas elementos Ti, Nb e Zr. A fusão ocorre em três etapas, com oito passes cada, e após cada uma o lingote é virado com objetivo de se obter ligas de composição e microestrutura homogêneas. Após a fusão, os lingotes são deacapados e encapsulados o vácuo em tubo de quartzo. A seguir são submetidos a tratamento térmico a 1000°C, por uma hora seguida de resfriamento em água, para posterior forjamento rotativo a frio até o diâmetro final **[Schneider, 2001]**.

2 - O processo de obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó (M/P), a partir dos pós elementares ou pré-ligados, mostra-se uma alternativa viável em virtude das maiores facilidades operacionais. O processo visa transformar pós metálicos, utilizando pressão e calor, por meio de um tratamento térmico de sinterização que substitui a fusão clássica e que se realiza a temperatura inferior ao ponto de fusão do metal mais importante, obtendo-se a peça ou componente próximo a seu formato final **[Henriques e Silva, 2001]**. Para a obtenção de pós de titânio, normalmente, é utilizado o processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH), que parte da fragilização dos metais pela ação do hidrogênio. Essa técnica é preferencialmente aplicável ao

zircônio, titânio e nióbio, em razão desses metais serem capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio, mesmo em temperaturas intermediárias. Uma vez que a solubilidade do hidrogênio a 25°C, nesses metais, é muito baixa, o excesso de hidrogênio precipita-se na forma de um hidreto frágil, que é facilmente moído **[Henriques et al., 2003]**.

2.8 - Revestimentos de superfícies dos biomateriais

Nas últimas décadas tem-se observado um grande avanço em técnicas para revestimentos de superfícies em biomateriais. Essas técnicas fazem uso de fontes de energia como plasma, laser, feixes de íons e feixe de elétrons para alteração estrutural e/ou composição da superfície e para deposição de filmes. As técnicas mais utilizadas para mudar as propriedades superficiais de uma peça ou componente mecânico, sem alterar o substrato, é a deposição de filmes sobre tais peças.

Os biomateriais podem ter suas superfícies modificadas através de técnicas tais como: nitretação por plasma, aspersão térmica a plasma, deposição física de vapor, deposição química de vapor, tratamento termoquímico (nitretação), eletrodeposição, anodização, revestimento biomimético, fusão a laser, feixe de elétrons, etc **[Rigo, 2001]**. A finalidade desses revestimentos de superfícies pode ser o aumento das propriedades mecânicas superficiais, aumento da resistência à corrosão ou produção de uma superfície áspera. No campo biomédico, revestimento vem sendo usado para modificar a superfície dos implantes (odontológicos, ortopédicos, etc.), criando assim uma nova superfície que imprimirá propriedades de um implante, que o diferencia do material não revestido **[Chu et al., 2002]**. Nesta tese será centralizado o revestimento por aspersão térmica a plasma (Capítulo 3, item 3.7.2).

Capítulo 3

Implantes Dentários

2.1 - Definição de implantes dentários

O sistema mastigatório é a unidade funcional do corpo primordialmente responsável pela mastigação, fala e deglutição. Os seus componentes também atuam no paladar e na respiração. O sistema é composto por ossos, articulações, ligamentos, dentes e músculos. Além disso, há um intricado sistema de controle neurológico que regula e coordena todas essas estruturas e componentes **[Okeson, 1992]**.

A dentição humana é formada de 32 dentes permanentes distribuídos igualmente no osso alveolar dos arcos maxilar e mandibular: os 16 dentes maxilares estão alinhados no processo alveolar da maxila, que está fixado à porção ântero-inferior do crânio; os outros 16 dentes estão alinhados no processo alveolar da mandíbula, que é a parte que se movimenta. Cada dente pode ser dividido em duas partes básicas: a coroa, que é vista sobre o tecido gengival, e a raiz, que fica submersa e é circundada pelo osso alveolar. A raiz está presa no osso alveolar por numerosas fibras de tecido conjuntivo que se espalham da superfície do cemento da raiz para o osso. A maioria dessas fibras corre obliquamente do cemento numa direção cervical até o osso. Essas fibras são conhecidas coletivamente como ligamento periodontal **[Okeson, 1992]**. O ligamento periodontal não só prende o dente firmemente ao seu alvéolo ósseo, ou seja, é um eficiente mecanismo de inserção mas também ajuda a dissipar as forças aplicadas ao osso durante o contato funcional dos dentes, atua também, como um amortecedor de choque e como órgão sensorial. Além disso, o ligamento periodontal é capaz de medir remodelacão óssea permitindo

movimentação de dentes **[Worthington et al., 1995]**. A Figura 3.1 ilustra esquematicamente o dente e as estruturas periodontais de suporte.

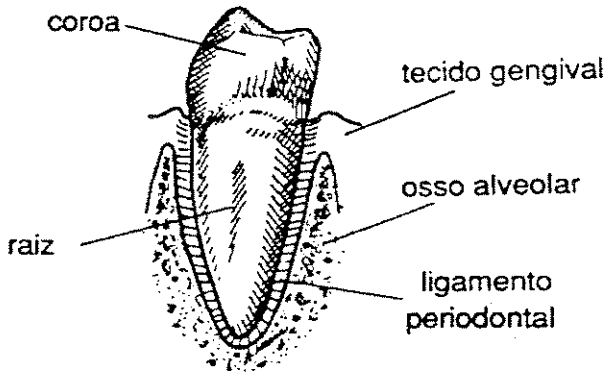


Figura 3.1 - O dente e as estruturas periodontais de suporte **[Okeson, 1992]**.

O osso alveolar constitui o aparelho de inserção dos dentes, cuja função principal é distribuir e absorver as forças geradas, por exemplo, pela mastigação e outros contatos dentários. O cemento é um tecido calcificado especializado que recobre as superfícies dos dentes. Sua porção mineral é formada principalmente por cristais de hidroxiapatita, sendo responsável por aproximadamente 65% de seu peso. O cemento insere as fibras do ligamento periodontal à raiz e contribui para o reparo após danos à superfície do dente **[Lindhe, 1999]**.

A odontologia precisava empregar considerável esforço e habilidade clínica para ajudar com sucesso pacientes que sofriam dos efeitos do edentulismo parcial ou total. Os problemas odontológicos que historicamente eram os mais difíceis de serem solucionados podem ser hoje resolvidos devido aos implantes dentários **[Peterson, 2000]**.

O implante dentário é um artefato colocado integralmente dentro do osso e possibilita a substituição da raiz natural do dente, o elemento de sustentação dentária, por uma raiz artificial, cuja base ficará exteriorizada para receber uma coroa (Figura 3.2), o qual deve devolver a forma e a função do elemento natural a ser constituído por elementos inertes e bem tolerado pelo

organismo. O implante é inserido na mandíbula ou maxila através de incisões totais **[Schroeder et al., 1994; Moraes, 2001]**.

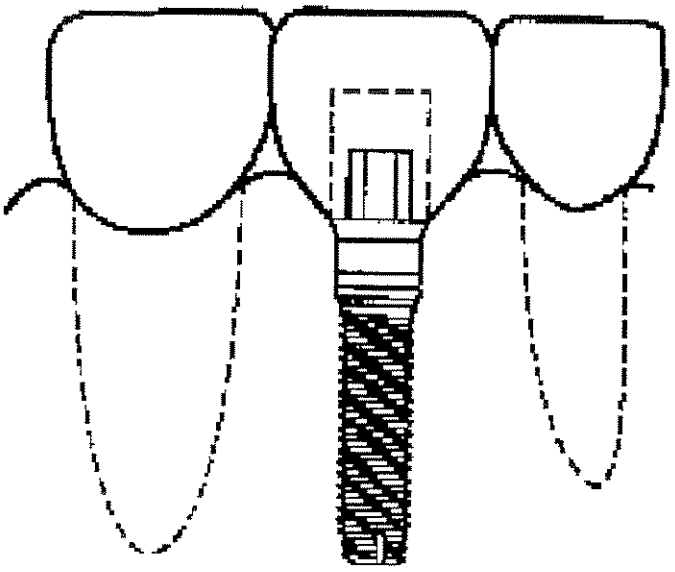


Figura 3.2 - Raiz dental artificial **[Worthington, 1995]**.

3.2 - Histórico dos implantes dentários

A busca da substituição de elementos dentais ausentes ou perdidos através da implantação de materiais tem origem no Egito antigo. A implantação nessa época era feita transplantando-se dentes de escravos ou de pessoas pobres que voluntariamente vendiam seus dentes avulsionados acidentalmente, como mercadorias. Dentes oriundos de cabras, cães ou macacos também eram aproveitados. Estas tentativas se desdobraram pelos séculos vindouros. Durante o período entre o final do século XIX e o início do século XX, o ouro, porcelana e a platina também foram usados como material de implante. Todas essas tentativas buscavam um sistema análogo ao ligamento periodontal, mas os pesquisadores se deparavam com estruturas desorganizadas que não respondiam às solicitações clínicas protéticas. Em meados de 1950, foi descoberto um sistema de ancoragem endóssea do corpo implantar, que proporcionava otimização para sustentação protética: a osseointegração **[Serra et al., 2001]**.

3.3 - Classificação dos implantes dentários

Quanto a técnica cirúrgica utilizada, os implantes podem ser classificados em: subperiósteos, transósseos ou endóssios **[Peterson et al., 2000]**:

- **Implantes subperiósteos ou justaósseos**: consistem de uma estrutura que não penetram no tecido ósseo, que se apoiam na superfície óssea, mantendo uma relação de contato e justaposição (Figura 3.3). São usados preferencialmente na mandíbula. São bilaterais ou unilaterais e sua estrutura se apoia em pilares debaixo do periósteo que, após a cicatrização tecidual apresentam-se externamente a mucosa para servirem de apoios para a prótese que será instalada no mesmo.

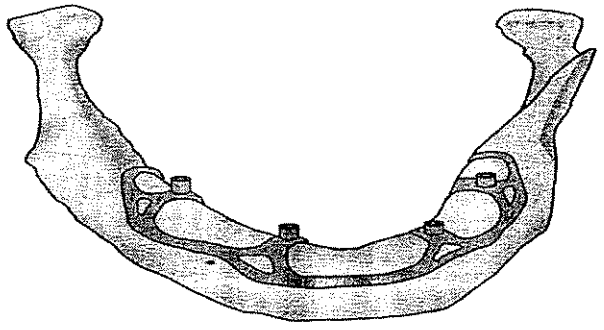


Figura 3.3 – Implante subperiósteo (Worthington, 1995).

- **Implantes transósseos**: consistem de uma estrutura que penetram no interior da mandíbula, pelo bordo inferior da mesma, através de uma incisão extra-oral abaixo do mento (Figura 3.4). São usados apenas na mandíbula. Possuem diferentes formas, sendo a mais comum a de parafuso transmandibular, que possui uma base que se encaixa na borda inferior da mandíbula e pinos que se fixam nela. Alguns desses pinos são fixados na mandíbula e outros a atravessam até a cavidade oral onde funcionam como estabilizadores de próteses.

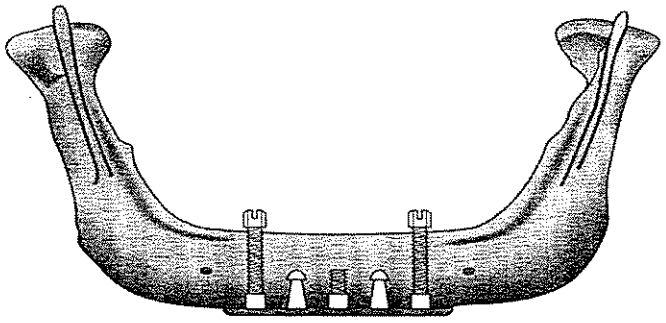


Figura 3.4 – Implante transósseo (Worthington, 1995).

- **Implantes endósseos ou intra-ósseos**: consistem de uma estrutura que são introduzidas dentro da estrutura óssea do maxilar ou da mandíbula através de realizações de leitos cirúrgicos da estrutura óssea (Figura 3.5). É o tipo de implante dental mais usado sendo a parte da indústria voltada a fabricação de implantes que mais cresce. Eles podem ser usados para reposição de um único dente ou todos os elementos dentais na mandíbula ou maxila.

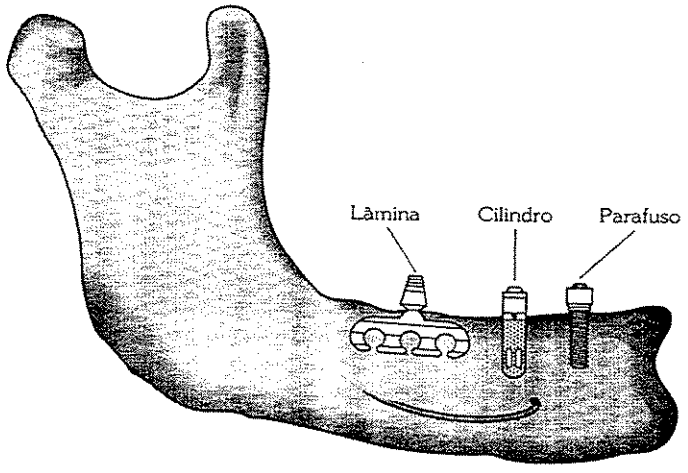


Figura 3.5 – Implante endósseo (Worthington, 1995).

Os implantes, embora possam diferir em detalhes nos variados sistemas, podem ser classificados quanto a forma em basicamente dois tipos: parafuso com rosca (Figura 3.6A) e cilíndrico sem rosca (Figura 3.6B). Os implantes do tipo parafuso são mais vantajosos em relação aos cilíndricos: são de fácil implantação e, se necessário de fácil remoção; possuem maior estabilidade inicial; maior área de contato, comparando-se parafusos e cilindros de mesmo comprimento e diâmetro e maior dissipação de cargas para o tecido ósseo **[Carvalho et al., 2001]**.

Figura 3.6 – Tipos de implantes quanto a forma: A) parafuso B) cilíndrico (Peterson, 2000)

Os implantes quanto ao acabamento superficial podem ser divididos basicamente em quatro grupos **[Elias et al., 2004]**: usinado, em que é feita a limpeza, descontaminação, passivação e esterilização do implante após a usinagem ou com os mesmos tratamentos da superfície como usinada havendo antes da esterilização a imersão em ácidos; com jateamento, seguido ou não do tratamento com ácido e com uma camada de óxido de titânio ou de hidroxiapatita depositada por aspersão térmica a plasma.

3.4 - Osseointegração

O fenômeno de osseointegração não ocorreu de um estudo direto sobre o problema dos implantes dentais e sim, de observações acidentais de estudos sobre fluxo sangüíneo nos ossos descoberto pelo Dr. Per-Ingmar Branemark, professor do Instituto de Biotecnologia Aplicada da Universidade de Gotemburg - Suécia. Essas pesquisas começaram com o estudo da circulação

sangüínea na medula óssea e continuaram com a observação da circulação em osso vivo, pelo uso de uma câmera de vídeo em tíbia de coelhos **[Branemark, 1959]**. Esse aparelho consistia de um parafuso de titânio com um conduto central e uma abertura transversal em um nível, para permitir que vasos e o osso pudessem crescer para o interior da câmera. Esse sistema permitia que a microcirculação do tecido ósseo vivo pudesse ser analisado sob várias condições experimentais. Ao término das experiências, quando chegou à hora de remover a câmera de titânio, o Dr. Branemark encontrou que o osso havia crescido em tão íntima proximidade ao titânio, que o aparelho não pode ser removido prontamente, necessitando que o osso ao redor fosse removido cirurgicamente para sua retirada. Ocorreu então ao Dr. Branemark, que tal integração entre o parafuso de titânio e o osso poderia ser útil para suportar próteses dentais e chamou esse fenômeno de osseointegração **[Parel et al., 1997; Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

A osseointegração é o termo usado para descrever o mecanismo de aderência do tecido ósseo à superfície de implantes usados como pilares **[Mazzonetto et al., 1999]**.

Osseointegração é definida como sendo o contato físico existente entre o osso vivo e ordenado e o implante, sem interposição de tecido conjuntivo ou não ósseo, quando o implante é submetido à carga funcional. Com base neste conceito os implantes apresentam dois mecanismos básicos de retenção dos sistemas de implante: retenção mecânica e retenção bioativa. A retenção mecânica é feita, em nível macroscópico, fendas, furos, ranhuras ou roscas e envolve o contato direto entre a superfície oxidada (passivada por um óxido) do implante e o tecido ósseo, em nível microscópico, pela rugosidade das superfícies permitindo uma íntima união entre o tecido ósseo e o implante, sem ocorrência de ligações químicas. A retenção mecânica refere-se basicamente a substratos metálicos implantados como o titânio ou ligas de titânio. A retenção bioativa consiste na união bioquímica do tecido ósseo vivo à superfície de um implante a qual é independente de qualquer mecanismo de união mecânica, e que se torna identificável no microscópio eletrônico de varredura. O fosfato tricálcio e a hidroxiapatita conferem uma superfície bioativa, que promove uma união direta entre o implante e o tecido ósseo. Este fenômeno é chamado biointegração **[Vidigal Jr e Groisman, 1996; Elias e Lima, 2001]**. A Figura 3.7 ilustra a seqüência da osseontegração de um implante dentário.

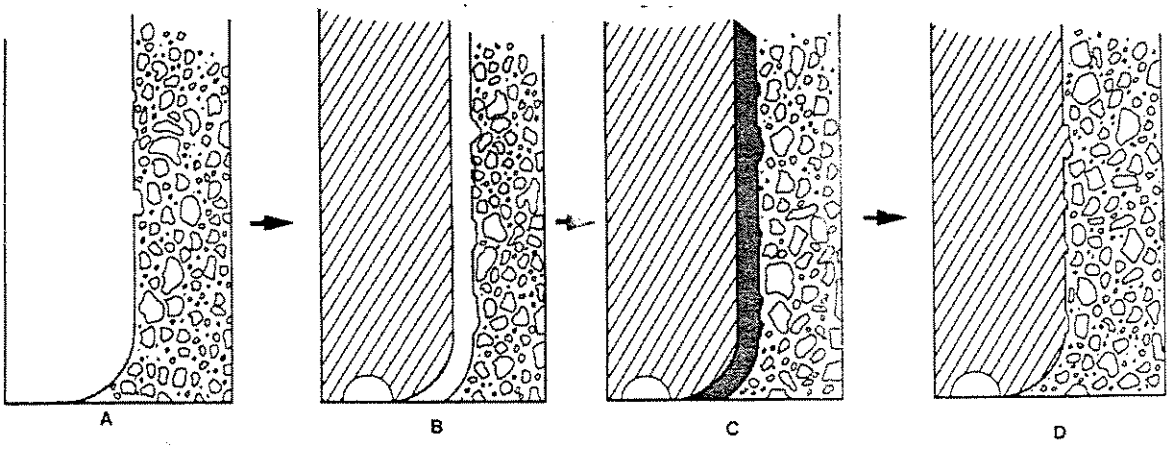


Figura 3.7 - Seqüência da osseointegração de um implante dentário **[Peterson, 2000]**: A - Sítio do implante preparado no osso; B - Implante manufaturado colocado precisamente no local. O espaço entre o implante e o osso deve ser menor que 1 mm; C - Início da osseointegração; D - Implante osseointegrado

Do ponto de vista biomecânico, a característica mais importante da osseointegração é que ela promove uma conexão estável e de longa duração entre o implante e o osso, o que permite uma útil transmissão de força aos tecidos vizinhos adjacentes **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

3.5 - Fatores que influenciam à osseointegração

Seis fatores são de importância para estabelecer a osseointegração **[Hobo et al. 1997; Lindhe, 1999; Mazonetto et al., 1999; Cardoso e Gonçalves, 2002; Braceras et al., 2002]**:

1 - Material do implante;

2 - Desenho do implante (macroestrutura);

3 - Superfície do implante (microestrutura);

4 - Situação do leito do implante;

5 - Técnica cirúrgica;

6 - Condições de cargas.

Todos estes fatores necessitam ser controlados mais ou menos simultaneamente para resultar na osseointegração do implante dentário.

3.5.1 - Material do implante

Na escolha do correto material para o implante, muitas propriedades devem ser consideradas como, força mecânica, estabilidade, possibilidade de produção, etc. No entanto, a mais importante propriedade é a resposta tecidual ao material, tanto no local como sistematicamente. Essa questão é crucial, pois a maneira que o material do implante irá responder quimicamente ao meio biológico adjacente, como por exemplo, problema de corrosão, é de fundamental importância. Os materiais de implante são tanto metais puros como ligas metálicas. À exceção dos metais nobres como ouro e platina, todos os metais são reativos e consequentemente cobertos com uma camada de óxido. Estes compostos óxidos são classificados como cerâmicos. Desse modo, é o óxido do implante que toca o tecido ósseo e não o metal por si só. Como os metais e seus respectivos óxidos apresentam propriedades diferentes, é a biocompatibilidade dos óxidos que é de grande importância. **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

Apesar da diversificação dos possíveis metais e ligas metálicas a serem empregados como implantes dentários, o titânio com pureza comercial destaca-se como o mais usado e apenas algumas ligas de titânio são usadas. O cobre, o alumínio e o zinco não são indicados por serem metais que possuem produtos de dissolução tóxica. Outra liga metálica muito estudada foi o aço inoxidável que demonstrou um bom grau de osseointegração, porém com alto grau de corrosão quando mantido por longos períodos de tempo em posição **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**. Atualmente fosfatos de cálcio vêm sendo usados na forma de revestimentos sobre substratos de aço inoxidável **[Alves et al., 2004; Neves et al., 2004; Ossa e Tschiptschin, 2004; Silva et al., 2004]**.

3.5.2 - Desenho do implante (macroestrutura)

A forma de um implante tem uma grande importância no estabelecimento da osseointegração. Foi demonstrado que se um implante não está completamente estável durante o período de cicatrização, isto pode resultar na formação de um tecido fibroso ao invés de ósseo na interface implante-osso **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

O desenho do implante em forma de parafuso com superfície rosqueada é preferido aos implantes lisos e é colocado dentro do osso preparado e com rosca. As roscas criam uma área de superfície maior, resultando em maior contato inicial osso-implante e também ajudam a balancear a distribuição de forças ao redor do tecido ósseo, e têm papel importante na fixação inicial do implante. Se houver grande folga entre as roscas ósseas e o implante, pode ocorrer proliferação de tecido mole, em vez de uma interface óssea direta. Portanto, "encaixe preciso em osso vital" é elemento indispensável para a osseointegração. Quando os procedimentos são bem executados, o implante parafusado encaixa com perfeição no osso, com um efeito selador **[Hobo et al., 1997]**.

3.5.3 - Superfície do implante (microestrutura)

[illegible]ia da superfície dos implantes é em relação à escala molecular. A superfície do implante [illegible]eve ser completamente lisa ou extremamente rugosa, devendo conter pequenas irregularidades como ranhuras, que permitirão uma melhor adesão celular e consequentemente maior adesão óssea. Há muitos tipos de ligações biomoleculares que ocorrem na superfície do implante, entre elas: Van der Waals (a mais fraca), covalentes e iônicas. O tipo de ligação molecular que ocorrer é de fundamental importância para a manutenção do implante. Ligações mais fortes resultam em melhores resultados de osseointegração. Outra peculiaridade dessas superfícies intermediárias é o fato delas possuírem uma alta energia e que é dependente também do material do implante, seu modo de produção e limpeza. O óxido de titânio tem uma alta energia de superfície, o que causa uma forte tendência de atrair partículas estranhas, o que pode prejudicar a osseointegração. Portanto é de muita importância evitar "contaminação" da superfície do implante por outros materiais que não titânio, como por exemplo, pó de talco das luvas cirúrgicas. Desse modo, os implantes nunca são tocados com nenhum instrumento que não seja também recoberto por titânio **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

Embora os implantes em forma de parafuso sejam considerados próprios para a estabilidade primária necessária à osseointegração, os implantes cilíndricos com superfícies rugosas por jateamento têm demonstrado, experimentalmente, sua capacidade de acelerar a formação óssea ao seu redor **[Dias et al., 2000]**.

Embora não haja diferença significativa no índice de sucesso de implantes lisos ou de superfície rugosa, dados recentes sugerem que implantes com superfície rugosa oferecem maior contato osso-implante, favorecendo a cicatrização, além de proporcionar uma maior fixação do implante durante a fase de cicatrização, representados por um maior torque para remoção **[Grisi e Marcantonio Jr, 2002]**.

Superfícies de titânio revestidas com hidroxiapatita e óxido de titânio apresentam contatos com o osso neoformado em tempo mais curto do que as superfícies lisas. Essas características das superfícies texturizadas (promovendo maior percentual de contato osso-implante e favorecendo contatos mais rapidamente) permitem que os implantes osseointegrados com essas superfícies recebam cargas funcionais mais precocemente e favorecem seu prognóstico quando aplicados em tecido ósseo pouco compacto, ou em osso regenerado **[Amarante e Lima, 2001]**.

3.5.4 - Situação do leito do implante

Osso bem vascularizado se constitui em um melhor leito para implante do que ossos com osteíte, com pouca vascularização ou necrótico. Condições sistêmicas dos pacientes que podem influir na reparação óssea e do tecido mole devem ser investigadas e controladas previamente à colocação do implante, como por exemplo, osteoporose, diabetes, baixa altura do rebordo, irradiação prévia, infecção e etc. Em geral, tecido ósseo compacto como presente na mandíbula tem se mostrado como de propriedades melhores do que o osso esponjoso presente na maxila. Há também uma diferença na morfologia óssea dependendo da idade do paciente, sendo que em pacientes muito jovens existe osso menos denso, com espaços medulares de permeio ao osso esponjoso **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

3.5.5 - Técnica cirúrgica

A técnica cirúrgica é um dos mais importantes passos para o estabelecimento da osseointegração. O implante é inserido na mandíbula ou maxila através de incisões totais. Após a incisão é feita a confecção de um alvéolo cirúrgico no osso com brocas calibradas da mais fina para mais grossa e a seguir instala-se o implante. O objetivo deve ser sempre o de minimizar o

trauma cirúrgico aos tecidos receptores. Instrumentos de perfuração específicos e de diâmetros progressivos devem ser utilizados, sendo imperativo um adequado resfriamento durante o procedimento de perfuração a fim de minimizar o trauma térmico. Foi demonstrado que uma temperatura de 47°C aplicada por um minuto, irá reduzir a formação de tecido ósseo. Do ponto de vista ideal, o implante deve ser introduzido perpendicularmente para obter o máximo de estabilidade inicial. Inicialmente as técnicas cirúrgicas de implantes dentais consistiam de duas fases cirúrgicas com intervalo de cicatrização entre elas. Esse período de cicatrização varia de acordo com a qualidade e quantidade de tecido ósseo disponível em cada situação. Atualmente, em algumas situações específicas a colocação do implante tem se resumido a somente uma fase cirúrgica **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

O osso não pode ser aquecido além de 43°C para que sua vitalidade seja mantida. Quando a temperatura excede 43°C, a fosfatase alcalina entra em colapso; o ideal é que a temperatura não exceda 39°C. Usa-se uma técnica cirúrgica delicada para evitar o excesso de temperatura e muita irrigação com solução salina estéril. O equipamento de perfuração e a técnica cirúrgica são muito importantes, como o controle de rotação no máximo em 2000 rpm. A abertura de rosca e a instalação do implante no osso requerem uma velocidade entre 15 e 20 rpm **[Hobo et al., 1997]**.

É importante usar brocas graduadas (para evitar, por exemplo, a perfuração de um orifício de 4 mm em apenas um passo) e refrigeração adequada. Usando-se este tipo de técnica controlada, o sobreaquecimento pode ser totalmente evitado. Outro parâmetro cirúrgico de relevância é a força usada na inserção do implante. A mão muito pesada vai resultar em tensão no osso e a resposta de reabsorção será estimulada. Recomenda-se uma força moderada para rosquar o implante em seu sítio **[Hobo et al., 1997]**.

3.5.6 - Condições de carga

Cargas prematuras em um implante poderão resultar na formação de um tecido fibroso ao invés de formação de osso na interface implante-osso. Devido a esse fato, o procedimento é realizado em dois estágios. No primeiro estágio o implante é posicionado no tecido ósseo e deixado por um período de cicatrização equivalente a três meses na mandíbula e cinco a seis

meses na maxila sem nenhuma carga **[Vidigal Jr e Groisman, 1996; Peterson, 2000; Cardoso e Gonçalves, 2002; Grisi e Marcantonio Jr, 2002]**. No segundo passo, uma perfuração da pele ou mucosa é realizada, sendo conectados a abutments (conectores) e após isto o implante pode receber carga **[Cardoso e Gonçalves, 2002]**.

A cicatrização óssea (integração) começa na primeira semana após a inserção dos implantes e alcança o máximo na terceira ou quarta semana. A cicatrização inicial dos tecidos gradativamente se transforma em tecido ósseo depois de seis a oito semanas. Após a colocação da prótese definitiva, o osso se remodela todo o tempo, resultando um aumento de osso cortical ao redor do implante **[Hobo et al., 1997]**. Estudos que avaliaram a previsibilidade dos procedimentos cirúrgicos de duas etapas quanto à estabilidade de próteses fixas na região da mandíbula verificaram uma taxa de sucesso entre 95% e 99%, durante um período de dez anos **[Grisi e Marcantonio Jr., 2002]**.

Uma vez alcançada a osseointegração, a manutenção da mesma a longo prazo resultará em uma adequada distribuição de cargas, através de um apropriado desenho oclusal, de uma manutenção do selamento mucoso periimplantar e do controle da higiene bucal, feito pelo paciente **[Mazzoneto et al., 1999]**.

Quando todos os fatores que influenciam à osseointgração são seguidos simultaneamente, a fixação de uma unidade de implante não biológica de titânio ao osso com uma conexão direta entre o osso vivo e a superfície de um implante carregado com carga vai ocorrer, com aproximadamente 95% de sucesso para a mandíbula e 85% para a maxila **[Wortington, 1995]**.

3.6 - Implantes parafuso - Branemark

Juntamente com os fundamentos da osseointegração formou-se o conceito de Sistema Branemark de implantes dentários.

Inicialmente, um sistema de prótese sobre implante era formado por seis componentes: 1)implante; 2)parafuso de cobertura ou cover-screw; 3)pilar (abutment); 4)parafuso do pilar; 5)prótese; 6)parafuso retentor da prótese. Mas, a experiência clínica mostra que quanto maior o número de componentes, maior a possibilidade de falha da prótese. Após estudos biomecânicos verificou-se a melhoria do desempenho com redução do número de componentes. Atualmente, quando se realiza um sistema de prótese sobre implante, este é composto de quatro elementos: 1)implante, 2)pilar (abutment); 3)parafuso de fixação do pilar; 4)coroa e o parafuso de fixação da coroa **[Lindhe et al., 1999]**. A Figura 3.8 ilustra os componentes do Sistema Branemark.

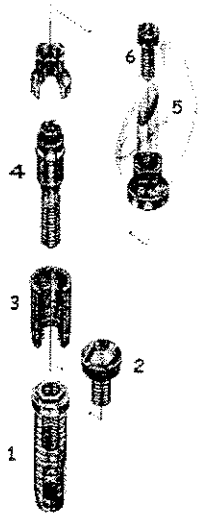


Figura 3.8 - Componenetes do sistema Branemark: 1 - implante, 2 - parafuso de cobertura, 3 - pilar, 4 - parafuso de fixação do pilar, 5 - coroa e 6 - parafuso de fixação da coroa **[Hobo, 1997]**.

O implante dental do sistema Branemark é constituído de titânio 99,9% puro, com roscas externas e internas torneadas, produzido por tornos automáticos de precisão. Suas roscas externas ficam em íntimo contato com o osso, a as roscas internas servem como fixação para o futuro componente protético. A porção apical do implante tem conformação cônica, com entalhes longitudinais que facilitam a reunião de partículas ósseas no processo de rosqueamento do pino no osso, além de favorecer uma melhor ancoragem óssea. Na parte superior, apresenta uma mesa de forma hexagonal que comporta o parafuso de cobertura durante o processo de osseointegração. Os demais componentes do implante são utilizados após verificação desta osseointegração, de acordo com as necessidades funcionais e estéticas de cada caso **[Serra et al., 2001]**.

Quanto ao comprimento e diâmetro, os implantes são comercializados com diferentes dimensões, as quais são indicadas para diferentes condições e qualidade do osso. Os implantes odontológicos cilíndricos com ou sem rosca são encontrados com diâmetros entre 3,25 a 6,0 mm e comprimentos entre 7 e 18 mm. A escolha da dimensão do implante é determinada pelo espaço disponível, qualidade do osso e local de implantação.

Os implantes parafusos apresentam as seguintes vantagens **[Todescan e Botino, 1996]**:

1 - O implante na forma de parafuso propicia uma superfície de contato maior que os implantes cilíndricos lisos e cônicos, permitindo que os fenômenos de osseointegração ocorram com maior intensidade.

2 - O implante parafuso propicia uma estabilidade muito maior, pois sua forma permite firme ancoragem no tecido ósseo, o que, em tese, é benéfico para os mecanismos de cicatrização.

3 - A distribuição de forças é realizada sem a ocorrência de um plano de clivagem entre o implante e a superfície do tecido ósseo.

3.7 - Revestimentos de implantes dentários

3.7.1 - Revestimentos de HA

Os revestimentos de HA têm sido indicados como um dos mais promissores materiais de implantes em aplicações dentárias, devido à viabilidade econômica para obtenção do pó e das características de biocompatibilidade e propriedades mecânicas do conjugado. A capacidade de ligação com o osso, apresentada pela superfície do revestimento, aliada às propriedades mecânicas do substrato (metálico) confere a estes materiais um desempenho muito bom, especialmente em aplicações que envolvam reparos estruturais e que necessitem suportar grandes esforços, ou mesmo que demandem uma rápida bioadesão do implante **[Elias e Lima, 2001]**.

A maior vantagem do emprego de revestimentos de HA, com material bioativo, estão na sua capacidade de ligação com o osso, apresentada pela superfície do revestimento, que associado às propriedades mecânicas do substrato, promovem a estabilização do implante no curto espaço de tempo do que em implantes não revestidos. Com isso, diminui-se o tempo entre a cirurgia e a colocação da prótese, além de se aumentar a área superficial do implante **[Misch, 2000]**.

Tradicionalmente, a HA tem sido aplicada sobre substratos metálicos em próteses de titânio e suas ligas, nas ligas de Co-Cr e sobre o aço inoxidável. O coeficiente de expansão térmica dos materiais que compõem o conjugado é um importante fator a ser considerado, uma vez que tensões residuais de compressão ou de tração entre o substrato e o revestimento afetam a integridade física e química do revestimento, devendo de antemão ser minimizadas. A ...ura média que o substrato atingirá durante a deposição (em geral inferior a 300°C no pr... aspersão térmica a plasma) é um parâmetro que poderá afetar a adesão do revestimento. Por esta razão os coeficientes de expansão térmica dos substratos metálicos utilizados são uns fatores muito importantes e deverão estar próximos aos da HA para não haver formação de tensões residuais. A seguir são mostrados dados com este coeficiente de dilatação linear para os três tipos de substratos mais utilizados: ligas de titânio ($10 \times 10^{-6}\ ^{o}C^{-1}$), ligas Co-Cr-Mo ($16 \times 10^{-6}\ ^{o}C^{-1}$), aço inox 316 ($7\text{-}9 \times 10^{-6}\ ^{o}C^{-1}$) e HA ($12 \times 10^{-6}\ ^{o}C^{-1}$). O titânio por apresentar um coeficiente relativamente próximo ao da HA, é por isto, o material mais indicado para a composição do substrato. Além disso, outras vantagens de se usar o titânio ou suas ligas é sua baixa densidade, boa resistência mecânica, reconhecida biocompatibilidade e capacidade de ligação aos ossos através da indução de fosfatos na superfície implantada **[Silva, 2003]**.

A técnica de deposição de revestimentos de HA pelo processo de aspersão térmica a plasma é a mais comumente pesquisada comercialmente para uso em implantes dentários. Esta técnica se destaca pelo curto tempo de deposição e produz uma fina camada de revestimento bioativo **[Lima et al., 1996; Elias e Lima, 2001]**.

3.7.2 - Processo de aspersão térmica a plasma (ATP)

O processo de ATP ou "Plasma Spray" consiste na deposição de partículas de HA fundidas e semi-fundidas, através de uma fonte de calor (plasma) gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de um arco elétrico de corrente contínua aplicados entre dois eletrodos, são pulverizadas e lançadas (aceleradas) sobre o substrato, achatando-se e aderindo-se as irregularidades do substrato preparado. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com morfologia lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidades, formando o revestimento **[Powlowski, 1995; Howes, 1994]**. A Figura 3.9 mostra o esquema do processo de aspersão térmica a plasma e a Figura 3.10 ilustra esquematicamente as principais características das camadas depositadas por ATP.

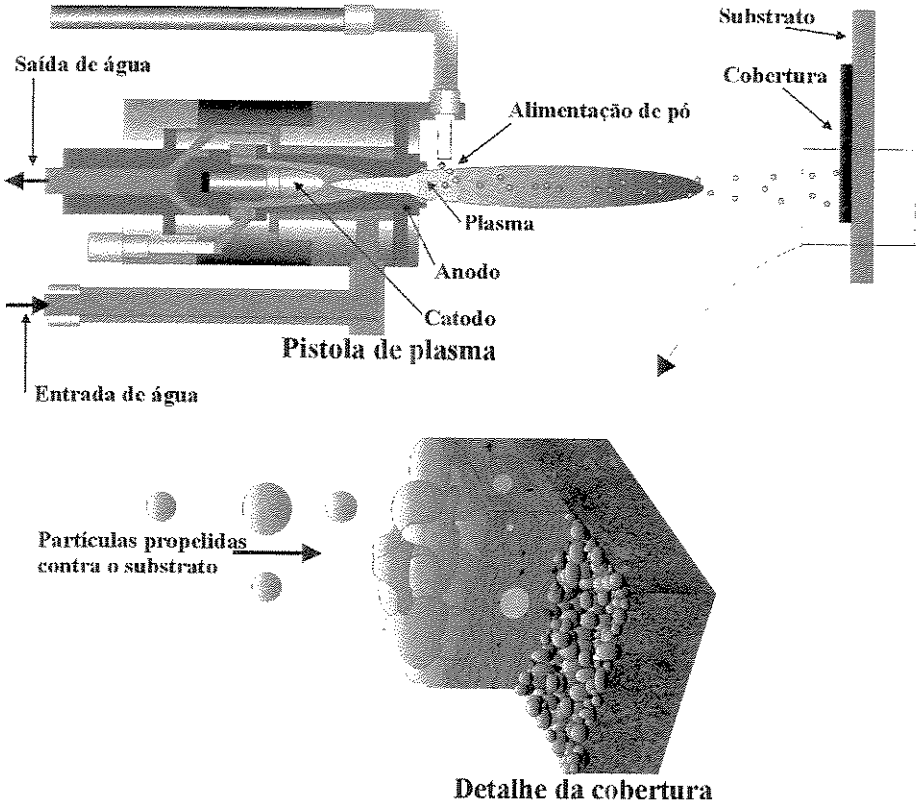


Figura 3.9 - Esquema do processo de aspersão térmica a plasma **[Lima, 2001]**.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

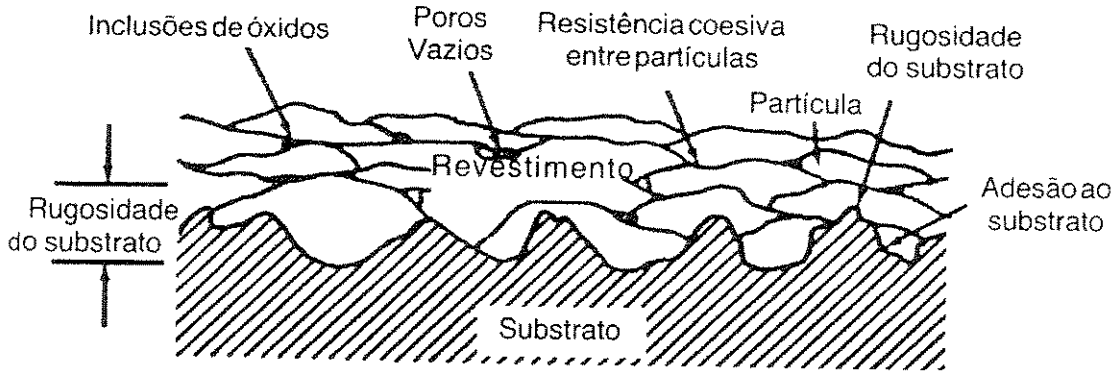


Figura 3.10 - Seção transversal típica de um revestimento aspergido por aspersão térmica a plasma, mostrando a estrutura lamelar de óxidos e inclusões **[AWS, 1985]**.

A corrente contínua de eletricidade entre o catodo e o anodo ioniza o gás, formando o plasma. Em uma pistola de plasma, o gás passa entre um cátodo de tungstênio e um anodo de cobre refrigerado a água. O gás mais utilizado em ATP é o argônio. É usado como gás primário, tendo um gás secundário (hidrogênio) para aumentar a energia. Forma o plasma facilmente e é o menos agressivos aos bicos e eletrodos. É um gás nobre, inerte para todos os materiais depositados.

O plasma atinge temperaturas acima de 20.000°C, entre os eletrodos, que diminui rapidamente até a faixa de 1000°C - 1500 °C a 6 cm do arco, e as partículas chegam a velocidades da ordem de 300 m/s, para um equipamento que opera a 40 kW **[Silva, 1998]**. O plasma é definido como o quarto estado de agregação da matéria, onde é possível em um mesmo composto gasoso se ter: íons positivos, elétrons, átomos neutros e moléculas formam uma atmosfera metaestável. As taxas de resfriamento neste processo também podem ser muito elevadas, aproximando dos 10^6 K/s, o que afeta a microestrutura dos revestimentos.

A HA, submetida ao processo de ATP, sofre decomposição parcial em: óxido de cálcio (CaO), tetracalciofosfato [$Ca_4(PO_4)_6O$] α e β-fosfato tricálcico [$Ca(PO_4)_6$], oxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6O$] e fase amorfa. Estes produtos, em meio fisiológico, são mais solúveis do que a HA. Através de um tratamento térmico a 600 °C por cerca de 20 minutos é possível cristalizar o

revestimento, reduzindo quase que completamente o percentual de material amorfo ou fases metaestáveis formadas durante a deposição.

Um revestimento de HA típico apresenta uma cristalinidade da ordem de 40 % e espessura de 50 μm, podendo este revestiimento perder ao longo de alguns meses, até metade da espessura devido a rápida dissolução da fase amorfa num meio fisiológico. A taxa de dissolução, entretanto, depende ainda da localização do implante, do ambiente celular, da porosidade, da rugosidade ou topografia do revestimento dentre outros fatores. A dissolução de íons de Ca^{2+} e PO_4^{3-} tem sido vista como favorecedora da osteocondutividade, ou seja acelera a formação do osso ao redor do implante **[de Groot, 1990]**.

O conteúdo de calor, temperatura e velocidade do jato de plasma é controlado pelo tipo de bocal, corrente do arco, razão de mistura dos gases e taxa de fluxo de gás. O arco opera com corrente contínua de uma fonte de energia tipo retificadora. A energia elétrica para o arco é governada por uma unidade de controle central que também regula o fluxo de gás do plasma e da água de refrigeração e a seqüência desses elementos **[AWS, 1985]**. A Figura 3.1 ilustra uma instalação completa de um sistema de aspersão térmica a plasma.

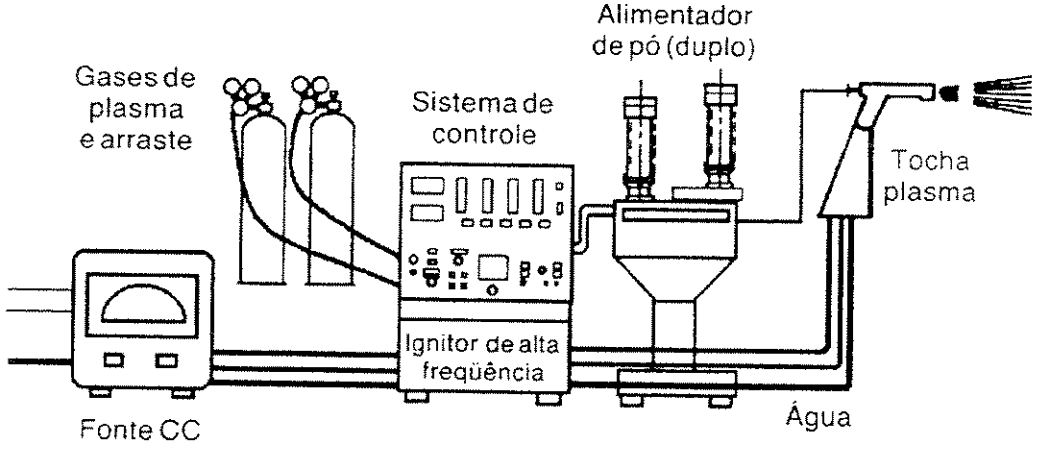


Figura 3.11 - Instalação típica de um sistema de aspersão térmica a plasma [**AWS, 1985**].

O primeiro passo para se ter um revestimento de qualidade e reprodutibilidade por aspersão térmica está relacionada com o tipo de pó. Deve ser controlado o tamanho e a

distribuição das partículas do pó. A distribuição de tamanhos das partículas deve ser o mais homogêneo possível para que todas as partículas possam ter a mesma energia térmica para o seu aquecimento e fusão. Partículas muito pequenas tendem a serem lançadas na periferia da chama (zona de menor temperatura) ou a passarem muito rápido pela chama, dificultando o seu aquecimento. Enquanto que as partículas de tamanho grande não fundem completamente durante a sua passagem pela chama. Partículas não fundidas, geralmente, não aderem ao substrato. Além disso, uma larga distribuição de tamanho de partículas acarreta uma camada depositada não uniforme o que dificultará a densificação e provocando aumento da porosidade. A fluidez do pó é determinada pelo tamanho e distribuição do tamanho de partículas: este é um fator importante na alimentação da pistola de aspersão **[Poech et al., 1993]**.

A preparação do substrato para o processo de aspersão térmica é vital, sendo que os [illegible]pais são: a limpeza da superfície, para eliminar a contaminação que inibirá a ligação [illegible]ubstrato; a rugosidade superficial para prover pequenas asperidades ou irregularidades que permitirão a adesão ao revestimento e criarão uma maior área superficial efetiva e o pré-aquecimento para melhorar a adesão do revestimento. A preparação adequada do substrato é um item crítico e influencia a resistência de ligação e a adesão do revestimento ao substrato.

3.7.3 - Caracterização de revestimentos - Ensaio de adesão

O ensaio de adesão é realizado para se testar a qualidade do revestimento quanto a aderência ao substrato, usando como valor a tensão de ruptura. Vários métodos de ensaios foram desenvolvidos para medir a adesão e em laboratórios de pesquisa o ensaio mais utilizado é o ensaio de resistência ao risco. A simplicidade da técnica está no fato das cargas de destacamentos dos revestimentos poderem ser medidas nas amostras tal como são produzidas, isto é, não há necessidade de preparar corpos de prova especiais e padronizados para os ensaios e nem existe o problema de alinhamento da amostra com o equipamento **[Lepiensky, 1998]**.

A técnica de resistência ao risco ou ensaio de riscamento a aderência do revestimento é avaliada pela geração de riscos com uma ponta cônica (normalmente diamante Rockwell C). A

ponta desloca-se a uma velocidade constante, Vo, sob uma força normal e uma força tangencial a superfície, contínua, gradual e crescente (Figura 3.12). O descolamento do revestimento pode ser monitorado usando-se a microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura etc. (Figura 3.13).

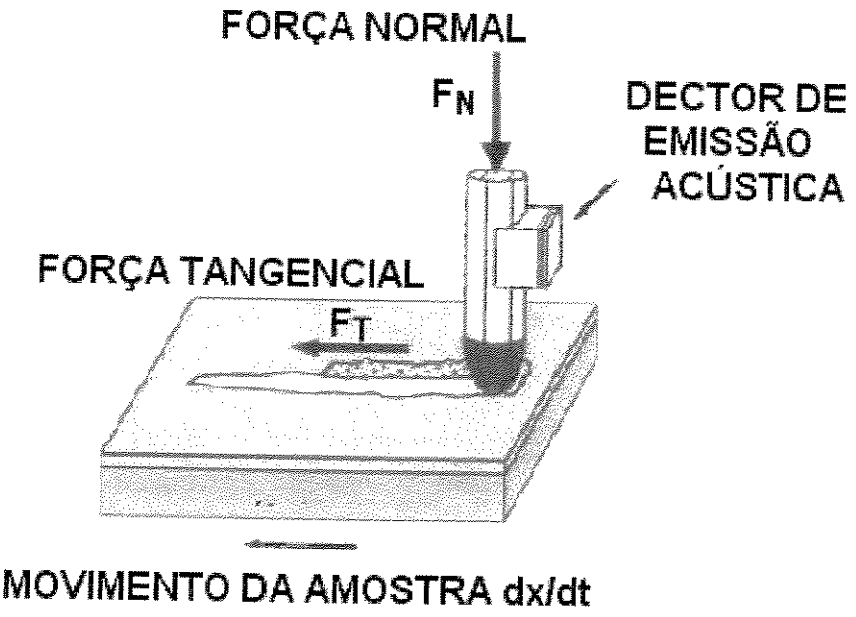


Figura 3.12 - Ilustração do ensaio de riscamento [CSEM].

Figura 3.13 - Micrografia ótica de um risco.

A Figura 3.14 ilustra a identificação gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva. Este valor é tido como força de adesão prática ou simplesmente adesão prática.

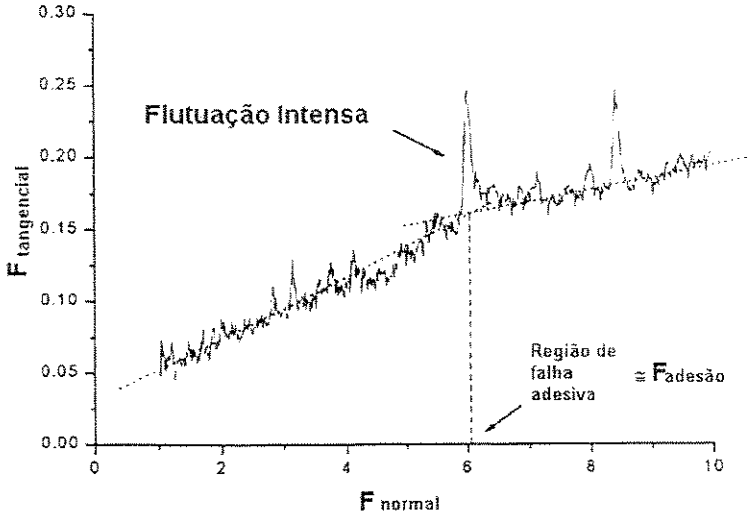


Figura 3.14 - Ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva [Silva, 2003].

Capítulo 4

Procedimento Experimental

Para caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr, do pó de hidroxiapatita (HA) e dos revestimentos de HA sobre a liga, foram realizadas as seguintes etapas durante o decorrer do trabalho: preparação das amostras da liga e do pó de HA; preparação superficial das amostras, através de rugosidade; deposição do pó de HA sobre as amostras, por aspersão térmica a plasma; tratamento térmico das amostras revestidas.

A caracterização da liga foi feita através de: microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), morfologia e composição química; difração de raios X (DRX), fases presentes; fluorescência de raios X (FRX), composição química; determinação da massa específica, princípios de Arquimedes; ensaio de dureza Vickers; determinação do módulo de elasticidade, ensaio de penetração instrumentada.

A caracterização do pó de HA foi feita através de: MEV com EDS; DRX; FRX.

A caracterização do revestimento obtido por aspersão térmica a plasma, foi feita através de: MO; MEV com EDS; DRX; FRX; determinação da cristalinidade; ensaio de rugosidade; medida da dureza, ensaio de penetração instrumentada; medida de adesão, ensaio de resistência ao risco; ensaios de resistência à corrosão em solução de Hanks, técnica de extrapolação de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica; Ensaios de biocompatibilidade "in vitro", citotoxicidade direta, adesão celular e MEV. O seguinte fluxograma apresenta as etapas do procedimento experimental adotado neste trabalho (Figura 4.1)

4.1 - Fluxograma

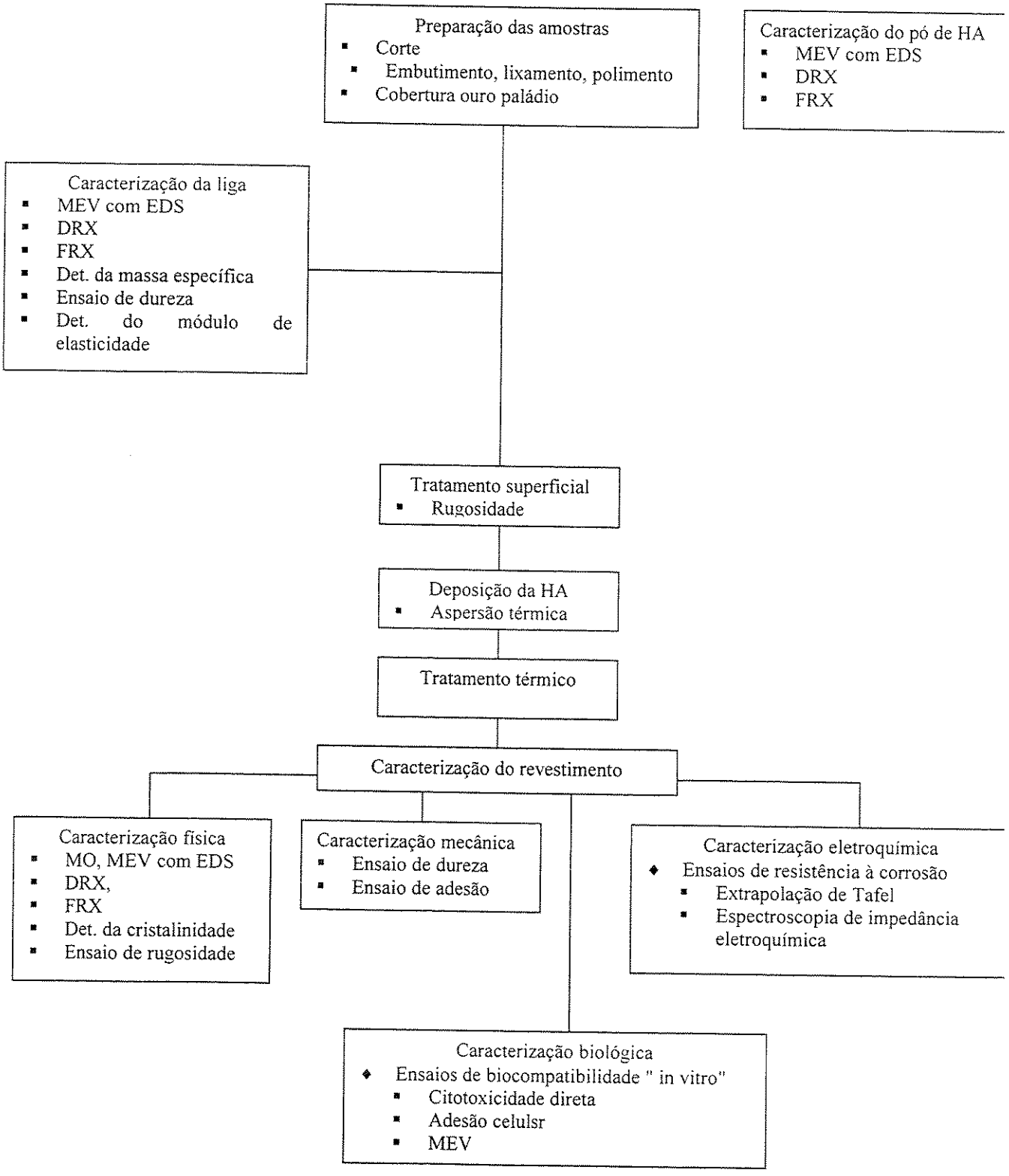


Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

4.2 - Materiais utilizados

4.2.1 - Substrato metálico

A liga Ti-13Nb-13Zr foi utilizada como substrato. As amostras usada neste estudo foram obtidas de cilindros metálicos de diâmetro inicial da ordem de 6 mm e comprimento 10 mm, produzido na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço - AMR/IAE/CTA, utilizando o processo de metalurgia do pó **[Henriques et al, 2003]**.

Os substratos tiveram dois formatos diferentes conforme a exigência de aplicação. Os substratos para caracterização microestrutural (física), para os ensaios de caracterização biológica "in vitro" e para os ensaios de caracterização mecânica foram usados substratos com dimensões médias de 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura e para os ensaios de caracterização eletroquímica foram usados substratos com dimensões médias de 6 mm de diâmetro e 10 mm de espessura .

Os substratos para os ensaios de caracterização microestrutural (física), caracterização mecânica e caracterização biológica "in vitro", foram cortados numa ISOMET 2 000, Buehler, com disco de diamante, tendo como fluído de corte óleo solúvel (anti-oxidante) em água.

4.2.2 - Pó utilizado nos revestimentos

Substratos da liga de Ti-13Nb-13Zr sofreram deposição de hidroxiapatita (HA) comercial 2015M - 1, fornecida pela F. J. BRODMANN (USA), através do processo de aspersão térmica a plasma. O tamanho de partículas deste pó, comercializado especificamente para aplicações como biomaterial, está na faixa de 50 a 150μm (mais comum no uso prático).

Antes da aspersão térmica, o pó de HA foi levado à estufa a 100^0C durante 3 horas para perda da umidade e maior fluidez no sistema de carregamento do pó da pistola.

4.3 - Deposição dos revestimentos por aspersão térmica a plasma

Na deposição do pó de HA foi utilizado um equipamento de aspersão térmica a plasma (Plasma-Spray) para produzir os revestimentos que, posteriormente, foram caracterizados. Estes revestimentos foram realizados no Laboratório de Aspersão T'érmica a Plasma do Departamento de Engernharia de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP, sendo o equipamento a pistola de aspersão térmica a plasma METCO modelo 3MBII, conforme a Figura 4.2. Os revestimentos foram aplicados manualmente. A pistola possui alimentação radial de pó e trabalha com baixos para médios níveis de potência, podendo atingir máximo de 40 KW (500 A e 80 V).

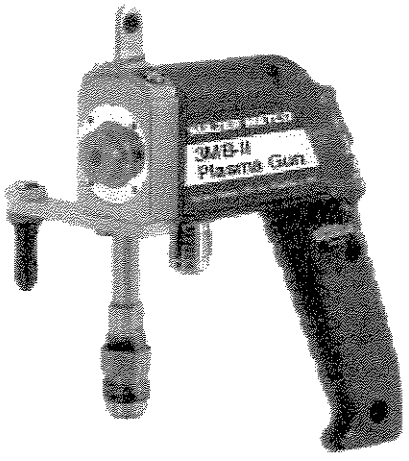


Figura 4.2 - Pistola de aspersão térmica a plasma.

Para o equipamento utilizado a faixa de corrente de operação é de 200-500 A. Estudos preliminares mostraram que a utilização de uma corrente próxima ao limite do equipamento (ou seja 500 A) levou a deterioração dos eletrodos e a perda prematura do bico da tocha, principalmente no ânodo (Cu). Este fato limita a corrente prática de uso em torno de 400 A. Por outro lado para correntes abaixo de 250 A não ocorre deposição, devido à baixa energia térmica gerada. Desta forma a faixa de corrente a ser avaliada foi 300 - 400 A **[Silva, 1998]**.

Antes de proceder-se a deposição, os substratos foram jateados com partículas de alumina (Al_2O_3) entre 2 e 38μm a uma pressão de 75 psi (10^3 psi = 6,89 Nmm^{-2}), ângulo de 90° e 30

segundos(s), para proporcionar rugosidade ao substrato com uma rugosidade média aritmética (Ra = 4μm), eliminando-se, desta forma, os óxidos que poderiam interferir na adesão do revestimento e facilitando a ancoragem mecânica da HA. Após o jateamento, todas as amostras sofreram limpeza com ar comprimido para retirar a alumina sobre a superfície jateada, seguindo-se à deposição da HA.

O tempo de deposição foi de 30 segundos para o pré aquecimento do substrato e de 2 minutos para o revestimento. Ao término de cada deposição, o sistema revestimento/substrato era deixado resfriar à temperatura ambiente. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros do processo utilizados na aspersão térmica.

Tabela 4.1 - Parâmetros de deposição de HA em liga de Ti-13Nb-13Zr.

Parâmetros	Valores
Distância pistola/substrato	65 mm
Tensão	70 V
Corrente de ionização	400 A
Potência	28 KW
Vazão do gás primário (argônio)	80 L/min
Vazão do gás secundário (hidrogênio)	15 L/min
Pressão do gás primário (argônio)	100 psi
Pressão do gás secundário (hidrogênio)	50 psi
Taxa de alimentação do pó	90 g/min

Optou-se, neste trabalho, pela seleção de parâmetros fornecidos pela METCO, que tem esses valores já estudados e os recomenda a seus clientes.

A espessura do revestimento foi controlada através do tempo de deposição, já que as amostras eram muito pequenas. Com os parâmetros apresentados, um tempo de deposição de 2 minutos (3 passes), garantiu uma espessura de 40 μm. Os passes consistiam do movimento manual da pistola sobre o substrato buscando cobrir toda superfície da amostra da forma mais homogênea possível.

4.4 - Caracterização microestrutural da liga, do pó e do revestimento

4.4.1 - Análise metalográfica

A análise metalográfica envolveu as etapas de embutimento das amostras com prensagem em equipamento Mecapress-B a quente em resina termofixa (baquelite), e tempo de cura de 25 minutos à uma temperatura de aproximadamente 150°C e 5 bar de pressão, lixamento mecânico com lixas d'água na seqüência de lixas SiC não ferrosos de granulação de 220 até 1200 mesh seguido de polimento mecânico em pano de nylon (DP-DUR Strues), embebido de pasta de diamante de granulação 1 μm e sendo em seguida lavadas com acetona em banho ultra-sônico por 20 minutos. As amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) receberam uma cobertura de ouro paládio em um equipamento de Sputtering Sputter Coater SCD 050, Bel-Tec. Esse processo de cobertura é necessário para tornar condutora a superfície da amostra fundamental no processo de observação em microscopias eletrônicas.

4.4.2 - Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na análise por MO foi feita utilizando-se um microscópio marca Neophot e modelo Carl Zeiss 32, com analisador de imagens, Q 500 MC, para verificar a adesão da camada revestida, e na análise por MEV foi utilizado um microscópio da marca JEOL, modelo JXA - 840A, com analisador de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) acoplado, para verificar a adesão da camada revestida e identificar qualitativamente os elementos químicos presentes na liga, no pó de HA e também nos revestimentos de HA sobre liga Ti-13Nb-13Zr com e sem tratamento térmico. A análise microestrutural da liga Ti-13Nb-13Zr foi realizada na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço - AMR/IAE/CTA, enquanto a análise do pó e dos revestimentos de HA no Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

4.4.3 - Análise por difração de raios X

Esta análise compara as fases presentes na liga, no pó e nos revestimentos depositados, analisando-se as transformações de fases ocorridas. Esta análise é feita comparando-se os difatogramas da liga, do pó e dos revestimentos a avaliando-se as transformações ocorridas.

A análise de difração de raios X da liga Ti-13Nb-13 Zr foi realizada na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço - AMR/IAE/CTA, enquanto a análise do pó e dos revestimentos foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo D - Max 2200, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

4.4.4 - Análise por fluorescência de raios X

A análise quantitativa por fluorescência de raios X foi realizada pela técnica de dispersão de comprimento de onda (WD - XRF) da marca RIGAKU, modelo RIX 3000 com tubo de Ródio (Rh). Esta análise proporcionou as porcentagens em massa (peso) dos elementos químicas presentes nas amostras da liga, do pó de HA e dos revestimentos.

4.4.5 - Tratamento térmico do revestimento

O tratamento térmico do revestimento foi realizado em um forno EDG, modelo FC - 2 durante 1 hora, com fluxo contínuo de O_2 na temperatura de 600°C, com a intenção de aliviar tensões residuais e aumentar a cristalinidade da HA.

4.4.6 - Cristalinidade do revestimento

Na avaliação do índice de cristalinidade do revestimento foi utilizada a difração de raio X (DRX). Na análise do índice de cristalinidade (IC) relativo ao revestimento foi utilizada a seguinte equação 4.1 **[Silva, 1998]**:

$$IC = \frac{Ac}{Ao} \times 100 \qquad 4.1$$

Onde:

Ac = Área abaixo de todos os picos DRX, de 25-35° dos picos do revestimento da HA.

Ao = Área abaixo dos picos, também de 25-35°, do pó de HA.

Este método é adotado pela ASTM SPT 1196 para caracterização de revestimentos **[Prevey e Rothwell, 1994]**.

4.5 - Caracterização física

4.5.1 - Determinação da massa específica da liga

A massa específica da liga Ti-13Nb-13Zr foi calculada, segundo a norma ASTM-C744-74, que se baseia no princípio de Arquimedes, conforme a equação abaixo:

$$\rho = [(\rho H_2O \times Ps) - (\rho Ar \times Pi)] / (Ps - Pi) \qquad [4.2]$$

onde Ps é o peso seco (g); Pi é o peso imerso na água (g); ρAr é a massa específica do ar na temperatura do ensaio (g/cm^3); ρH_2O é a massa específica da água na temperatura do ensaio (g/cm^3) e ρ é a massa específica da amostra sinterizada (g/cm^3).

Para a determinação dos pesos das amostras (Pi e Ps) foi utilizada uma balança Libror L1600 pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais DEMA/FEM/UNICAMP.

4.5.2 - Medida da rugosidade superficial do revestimento

A rugosidade superficial do revestimento foi medida utilizando-se um rugosímetro digital Mitutoyo, Suftest – 211 pertencente ao Laboratório Central das Centrais Elétrica do Norte (Eletronorte) – Belém –PA.

4.6 - Caracterização mecânica

4.6.1 - Medidas de microdureza Vickers da liga

As medidas de microdureza da liga foram realizadas em um microdurômetro, Büeller, com penetrador piramidal de diamante, com carga de 0,2 kgf, na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço - AMR/IAE/CTA

4.6.2 - Determinação do módulo de elasticidade da liga

4.6.2.1 - Ensaio de penetração instrumentada - Modelo de Doerner-Mix [Doerner-Mix, 1986]

Obtém-se uma curva carga X profundidade (P x *h*) através do ensaio de penetração instrumentada do tipo *carga-descarga*, como ilustrado na Figura 4.3.

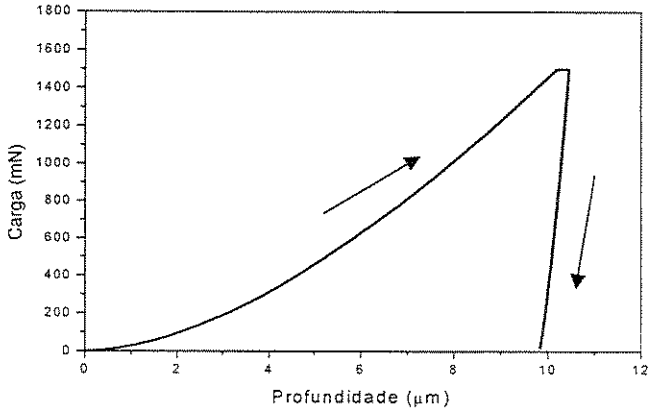


Figura 4.3 - Curva carga x profundidade

Admite-se que a curva *descarga* pode ser aproximada por uma reta na sua parte superior, (tipicamente até 1/3 de seu tamanho total), como mostrado na Figura 4.4.

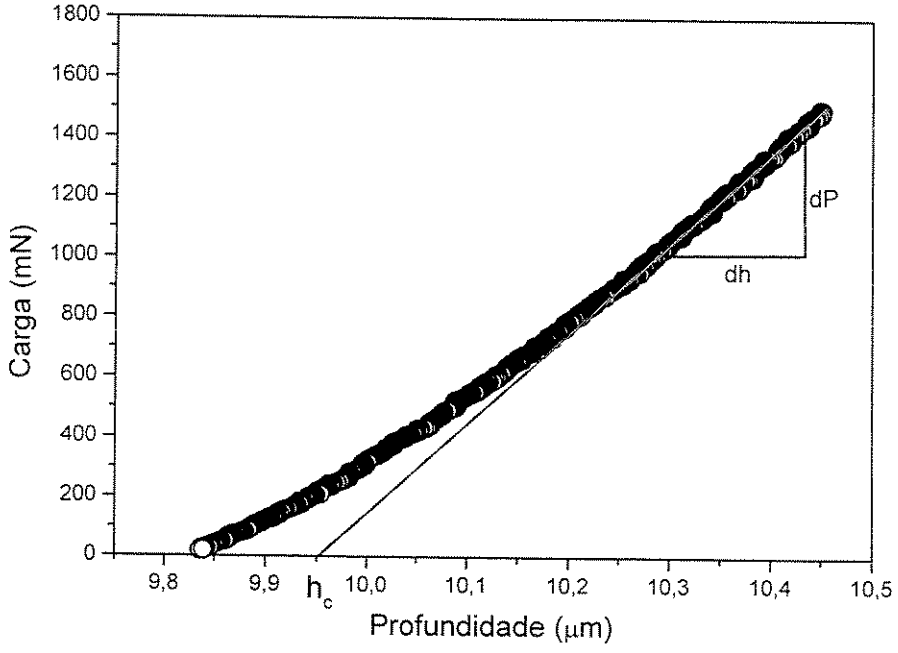


Figura 4.4 - Curva descarga aproximada por uma reta

A inclinação desta reta é a rigidez ***S*** (*stiffness*) elástica dada por:

$$S = \frac{dP}{dh} \qquad [4.3]$$

A profundidade efetiva h_c é obtida pela interseção da reta com o eixo x (os valores de profundidade). A área projetada A da indentação para penetradores de diamante do tipo Vickers vale:

$$A \approx 24{,}5(h_c)^2 \qquad [4.4]$$

O módulo elástico reduzido E_R , obtido a partir da teoria do contato mecânico, é dado por:

$$E_R = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \qquad [4.5]$$

Finalmente, o módulo de elasticidade do material E é calculado a partir da relação:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{\left(1-\upsilon^2\right)}{E} + \frac{\left(1-\upsilon_D^2\right)}{E_D} \qquad [4.6]$$

onde:
E_D = módulo de elasticidade do diamante = 1141GPa

υ_D = módulo de Poisson do diamante = 0,07

υ = módulo de Poisson do material (para metais é conveniente usar 0,3).

O equipamento utilizado foi um microdurômetro (Figura 4.5) DUH-W201S da Shimdzu com penetrador de diamante com a forma de pirâmide triangular, conhecido como penetrador Berkovich, com carga de 0,3 N, com taxa de aplicação da carga de 5 mN/s e com tempo de carga máxima de 40 segundos. Foram efetuadas dez medidas em 3 amostras. Os ensaios de penetração instrumentada foram realizados nos Laboratórios do Setor de Tecnologia Metalúrgica da Fundação Tecnológica de Minas Gerais - CETEC.

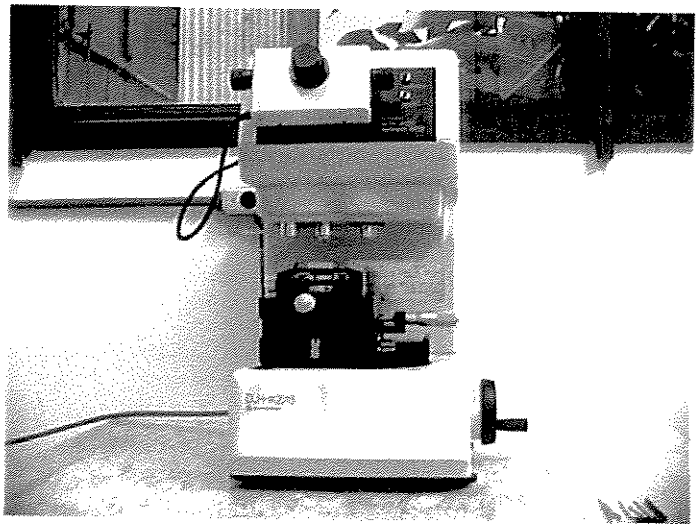


Figura 4.5 - Microdurômetro

4.6.3 - Medida da dureza do revestimento

A dureza da liga revestida com HA foi medida através do ensaio de penetração instrumentada utilizando-se o microdurômetro acima descrito, com carga de 0,15 N e foi realizada no CETEC.

4.6.4 - Ensaio de adesão do revestimento

4.6.4.1 - Ensaio de resistência ao risco

A adesão dos revestimentos de HA sobre a liga foi avaliada utilizando-se o aparelho REVETEST da CSEM (Figura 4.6), com carregamento progressivo até a falha do revestimento com penetrador Rockwell C. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros do ensaio de risccamento.

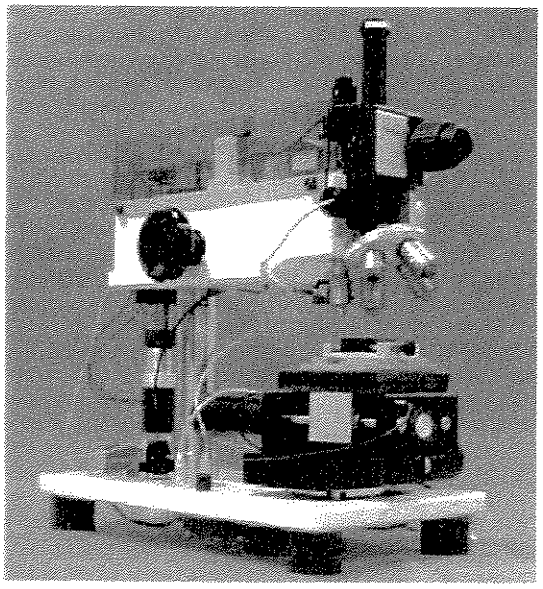


Figura 4.6 - Equipamento REVETEST (CSEM)

Tabela 4.2 - Parâmetros de riscamento

Parâmetros	Valores
Velocidade de aplicação de carga (Vz)	60 N/min
Velocidade de deslocamento da amostra (Vy)	6 mm/min
Comprimento do risco	6 mm

Os ensaios de resistência ao risco foram realizados no Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfície - LEMS da Fundação Tecnológica de Minas Gerais - CETEC.

4.7 - Caracterização eletroquímica

4.7.1 - Ensaios de resistência à corrosão em solução de Hanks

Os métodos de ensaios utilizados para avaliação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr, revestida com HA e não revestida, foram analisadas através das técnicas de extrapolação de Tafel (ET) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Para a realização do teste de corrosão pela técnica de ET foi utilizado um potenciostato modelo 273A da EG e Princeton Applied Resarch (PAR), modelo 273A, interfaciado com um microcomputador para o controle e processamento dos dados através de um software de corrosão PAR - 342 I. As curvas de polarização, catódica e anódica, foram realizadas a partir do potencial de corrosão com uma taxa de varredura de 1 Mv/s.

O teste EIE foi realizado utilizando-se um analisador de freqüência modelo SI 1255 da Solatron acoplado ao potenciostato e interfaciado com um micocomputador através de um software M398. As amostras foram analisadas com amplitude de 10 mV na faixa de freqüência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz.

Os testes ET e EIE são realizados utilizando-se três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. Neste sistema, a amostra representa o eletrodo de trabalho (eletrodo de medida). A corrente flui apenas entre o eletrodo de trabalho e o contra-

eletrodo, enquanto o eletrodo de referência fica livre de carga. Deste modo, o potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência.

Os testes foram realizados em uma célula eletroquímica (becker de 100 ml) com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (ET) a liga Ti-13Nb-13Zr revestida com HA e não revestida, o eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado e o contra eletrodo (CE) de platina. A Figura 4.7 ilustra o esquema geral da montagem utilizada nos ensaios.

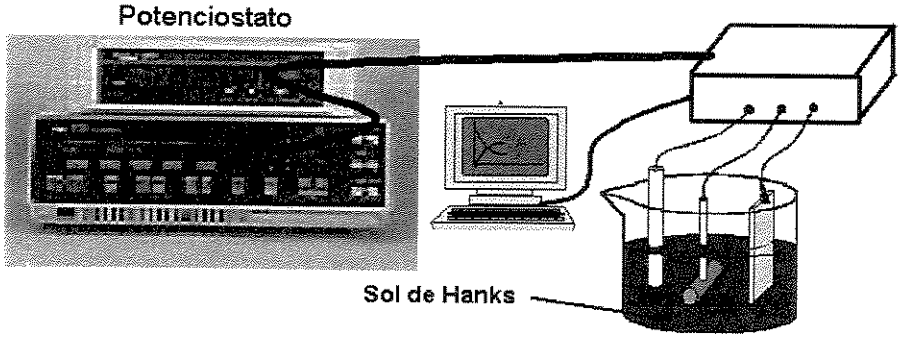
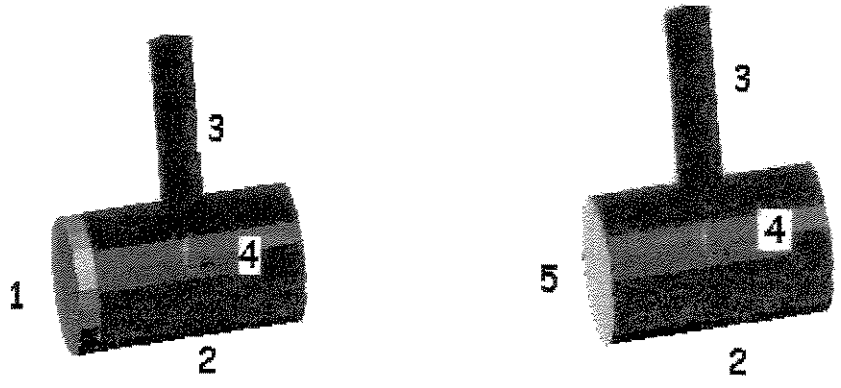


Figura 4.7 - Esquema geral da montagem utilizada na análise polarização/EIE.

A Figura 4.8 ilustra o esquema do eletrodo de trabalho da liga Ti-13Nb-13Zr revestida com HA e não revestida.



(a) (b)

Figura 4.8 - Esquema do eletrodo de trabalho:a) revestido b) não revestido. 1 - área útil revestida com HA, 2 - cilindro de Ti-13Nb-13Zr, 3 - fio de cobre, 4 - área não revestida, 5 - área útil não revestida

O procedimento adotado para preparação do eletrodo de trabalho de Ti-13Nb-13Zr não revestido foi o polimento mecânico em politriz, com lixas d'água a partir da lixa 380 até a lixa 600 mesch. O desengorduramento foi realizado em um equipamento de limpeza ultra-sônica, utilizando acetona e secados em secador manual.

A superfície do eletrodo de trabalho de Ti-13Nb-13Zr, revestido com HA, não sofreu pré-tratamento, para não modificar o revestimento. A área não útil do eletrodo foi pintada com resina polimérica.

A solução eletrolítica utilizada nos ensaios foi a solução de Hanks, que é uma solução que tem como característica principal, uma condutividade bem próxima daquela dos fluídos sinoviais que estão em contato com o implante dentário. A composição química da solução balanceada de Hanks (Cutilab -SP) é dada pela tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição da solução balanceada de Hanks

Cloreto de cálcio	0,1855 g/L
Sulfato de magnésio $7H_2O$	0,204 g/L
Cloreto de potássio	0,4 g/L
Fosfato de potássio monobásico	0,06 g/L
Bicarbonato de sódio	0,35 g/L
Cloreto de sódio	8,00 g/L
Fosfato de sódio dibásico	0,0475 g/L
Glicose	1,00 g/L
Fenol vermelho	0,011 g/L

A quantidade de solução necessária para cada ensaio foi de 70 ml. O pH da solução é neutro.

Os testes foram realizados no Laboratório de Estudos de Corrosão e Desenvolvimento de Revestimentos do DEMA/FEM/UNICAMP.

4. - Caracterização biológica

4.8.1 - Ensaios de biocompatibilidade "in vitro"

4.8.1.1 - Cultura celular

As células hFOB 1.19 (Human Fetal Osteoblastic cells) foram obtidas no American Type Culture Collection (ATCC - University Boulevard, Manassas, VA, USA) e, mantidas no Laboratório de Cultura Celular do Departamento de Biologia Celular da UNICAMP em meio Ham F-12 (Sigma Chemical Co., St Louis, MO - USA), suplementado com 15% de Soro Fetal Bovino (SFB - Nutricell, Campinas,SP - Brasil) à 37°C. Essas células foram utilizadas em todos os a seguir.

4.8.1.2 -Citotoxicidade direta

A avaliação da citotoxicidade *in vitro* dos diferentes materiais foi efetuada através da utilização do teste de viabilidade celular pelo ensaio com MTT, ou seja, a reação de redução do sal tetrazólico (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-difenil tetrazolium). As diferentes ições (n=6) de cada amostra foram colocadas em placas de Elisa de 96 poços (Corning/Costar Corporation, Cambridge, MA, USA) e as células inoculadas sob os substratos a uma concentração de 2,5 X 10^5cél./ml. As placas foram incubadas durante 24 horas à 37°C. Foram utilizados como controle positivo o látex e como controle negativo o poliestireno (PE), todas previamente esterilizadas por radiação ultra violeta. Após o período de cultura, cada poço recebeu 50µl de MTT (Sigma) (5µg/ml em meio Ham F 12) e após incubação por 4 horas à 37°C, seguida do tratamento com isopropanol ácido (álcool isopropílico + HCl 0,04N), foi efetuada a leitura das absorbâncias com comprimento de onda de 540nm em um leitor de microplacas automático (Multiskan Bichromatic Version 1.06). Os dados obtidos permitiram acessar o número de células viáveis para cada amostra.

4.8.1.3 - Adesão celular

A avaliação da adesão *in vitro* aos diferentes materiais foi efetuada através da utilização do teste de viabilidade celular pelo ensaio com MTT, ou seja, a reação de redução do sal tetrazólico (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-difenil tetrazolium). As diferentes repetições (n=6) de cada amostra foram colocadas em placas de Elisa de 96 poços (Corning/Costar Corporation, Cambridge, MA, USA) e as células inoculadas sob os substratos a uma concentração de 2,5 X 10^5cél./ml. As placas foram incubadas durante 2 e 24 horas à 37°C. Foram utilizados como controle positivo o poliestireno e como controle negativo o teflon, todas previamente esterilizadas por radiação ultra violeta. Após o período de cultura, cada poço recebeu 50µl de MTT (Sigma) (5µg/ml em meio Ham F 12) e após incubação por 4 horas à 37°C, seguida do tratamento com isopropanol ácido (álcool isopropílico + HCl 0,04N), foi efetuada a leitura das absorbâncias com comprimento de onda de 540nm em um leitor de microplacas automático (Multiskan Bichromatic Version 1.06). Os dados obtidos permitiram acessar o número de células viáveis para cada amostra.

4.8.1.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Após 24 horas do inoculo de 2,5 X 10^5cél./ml sobre os materiais e lamínulas (controle), as amostras foram fixadas com Paraformaldeído 4% /Glutaraldeído 2.5% (Sigma) em tampão fosfato 0.1M pH 7,4 por 30 minutos. Após lavagem em tampão, as amostras foram pós fixadas com tetróxido de ósmio (Sigma) e desidratadas em uma série de concentração crescente de álcool. As amostras foram secas em ponto crítico (Balzers CPD030) e recobertas por ouro em "sputtering" (Balzers SCD050). As observações foram feitas utilizando-se o microscópio JEOL JSM-5800 LV.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 - Caracterização microestrutural da liga

5.1.1 - Micrografia

A Figura 5.1 apresenta a microestrutura da liga Ti-13Nb-13Zr. A microestrutura da liga apresentou-se homogênea, constando de placas de fase α e martensita α" dispersas em matriz de fase β. A presença de martensita parece demonstrar que a liga é melhor classificada como α + β do que próxima a β. A microestrutura é definida pelo controle da precipitação da fase β no resfriamento, que pode ficar retida, transformar-se em estruturas martensíticas ou então se transformar alotropicamente na fase α. Na Figura 5.1 a fase β é a mais clara e a fase α, presente entre as regiões de fase β, apresenta coloração escura.

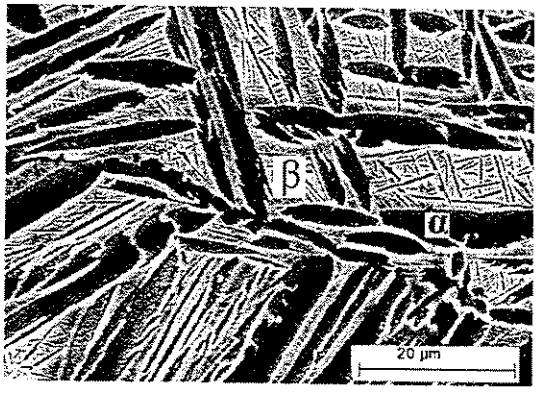


Figura 5.1 - Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-13Nb-13Zr.

5.1.2 - Difração de raios X

Na análise por difração de raios X observou-se picos de fase α e β do titânio, não sendo identificados picos relativos a hidretos, óxidos ou intermetálicos, como pode ser verificado na Figura 5.2.

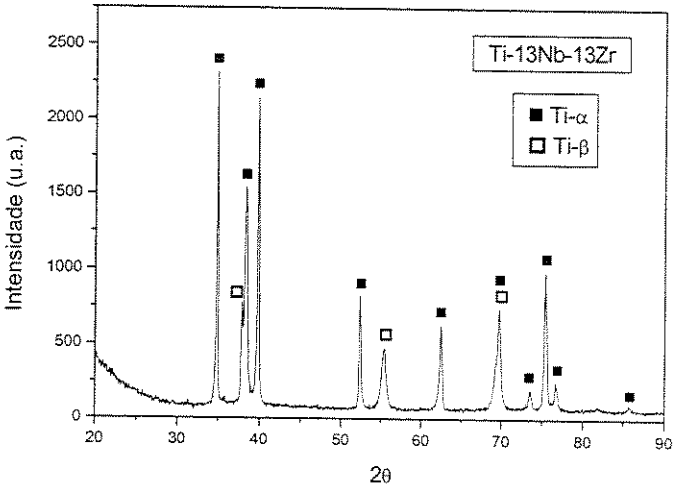


Figura 5.2 - Espectro de difração de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr.

5.1.3 - Composição química por EDS

A Tabela 5.1 mostra a quantidade de cada elemento presente na liga utilizada neste trabalho. Nesta análise revelaram somente a presença de titânio, nióbio e zircônio, como esperado, e apresentaram valores próximos da composição nominal da liga.

Tabela 5.1 - Composição química da liga por EDS, percentual em massa.

Composição Química	Composição Nominal	Composição Analisada
Ti	74	73,51
Nb	13	13,56
Zr	13	12,93

5.1.4 - Composição química por fluorescência de raios X

A Tabela 5.2 mostra a quantidade de cada elemento presente na liga utilizada neste trabalho. Nesta análise revelaram somente a presença de titânio, nióbio e zircônio, como esperado, e apresentaram valores próximos da composição nominal da liga.

Tabela 5.2 - Composição química da liga por fluorescência de raios X, percentual em massa.

Composição Química	Composição Nominal	Composição Analisada
Ti	74	73,18
Nb	13	13,88
Zr	13	12,94

5.2 - Caracterização do pó de HA

5.2.1 - Micrografia

Na Figura 5.3 podemos visualizar o detalhe de agregados de partículas de HA antes da deposição. Observa-se na Figura 5.3 partículas angulares, ricas em poros, rugosas e irregulares.

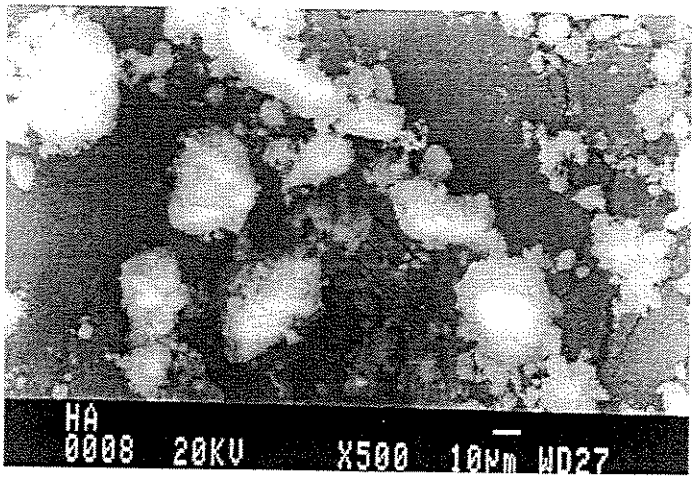


Figura 5.3 - Detalhe de agregados de partículas de HA. MEV.

5.2.2 - Difração de raios X

Na Figura 5.4 podemos observar pelos picos do espectro de difração de raios X, que a amostra analisada apresenta um pó com somente uma fase: a hidroxiapatita.

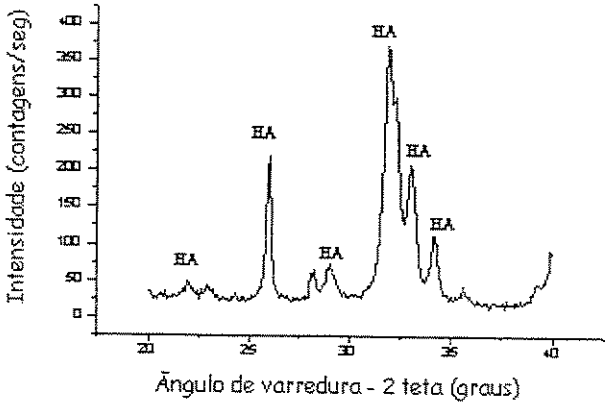


Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X do pó de HA.

5.2.3 - Composição química por EDS

A Tabela 5.3 mostra a quantidade de cada elemento presente no pó utilizada neste trabalho. Nesta análise o equipamento utilizado revelou a presença majoritária de cálcio e fósforo.

5.3 - Composição química do pó de HA por EDS, percentual em massa.

Composição	Massa (%)
Ca	73,60
P	26,40

5.2.4 - Composição química por fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X proporcionou as porcentagens em massa (peso) dos elementos químicas presentes nas amostras de pó de hidroxiapatita. Além dos componentes esperados (Ca, P e O), verificou-se a presença de outros elementos metálicos (Si, Fe, Al, Ni e

outros), porém em quantidades muito reduzidas, não interferindo nas características do pó. Estes resultados podem ser vistos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Composição química do pó de HA por fluorescência de raios - X.

Elementos Químicos	Pó deHidroxiapatita
O	43,241
Ca	37,882
P	17,266
C	0,790
Mg	0,307
Na	0,154
Cl	0,103
Al	0,048
Cr	0,039
S	0,034
Fe	0,036
Si	0,025
Sr	0,029
Mn	0,009
Ni	0,009
K	0,005

5.3 - Caracterização microestrutural do revestimento

5.3.1 - Microscopia da interface liga-HA

5.3.1.1 - Microscopia ótica (MO)

Na Figura 5.5 podemos visualizar detalhes tanto o aspecto do revestimento como também da interface. Não foi observada uma alta porosidade (acima de 25%) 1ou presença de trincas e óxidos no revestimento. Pode-se ver que a interface apresentou boa adesão, existindo um ótimo preenchimento das irregularidades entre o revestimento e o substrato, o que é fundamental para a performance do revestimento.

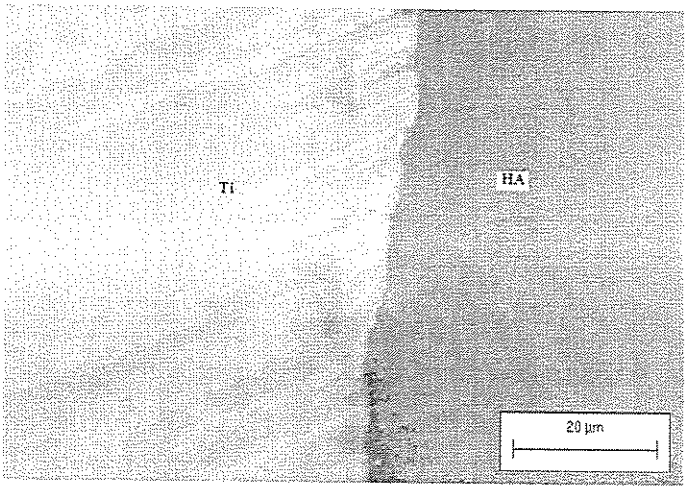


Figura 5.5 - Interface HA/liga. (MO)

5.3.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura

As observações feitas pelo uso do MEV confirmaram os resultados obtidos no microscópio óptico. A Figura 5.6 apresenta uma interface com ótimo preenchimento, o que favorece a qualidade da adesão. Nesta região existe porosidade, porém baixa.

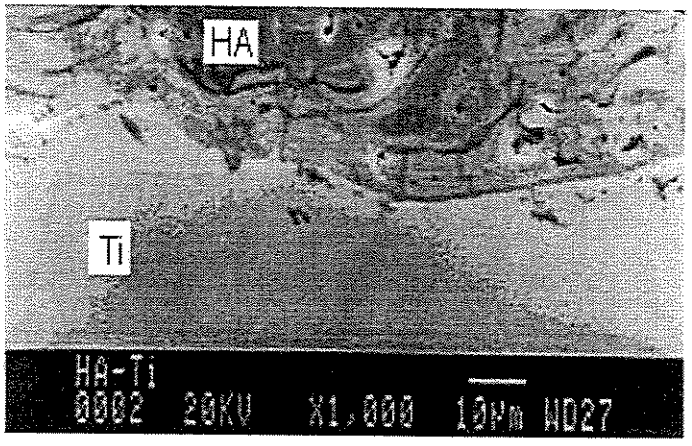


Figura 5.6 - Interface HA/liga. (MEV)

5.3.2 - Microscopia da superfície do revestimento

5.3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A micrografia do substrato da liga revestida com HA está representada na Figura 5.7. Nesta micrografia é possível observar que a maioria das partículas de HA se fundiram totalmente durante o processo de aspersão térmica a plasma. Como a superfície inicialmente do substrato estava rugosa devido ao jateamento com alumina, o espalhamento das partículas não é uniforme, isso vai se repetindo nas camadas posteriores, por isso os agregados parecem bastante irregulares, acompanhando mais ou menos a rugosidade inicial do substrato.

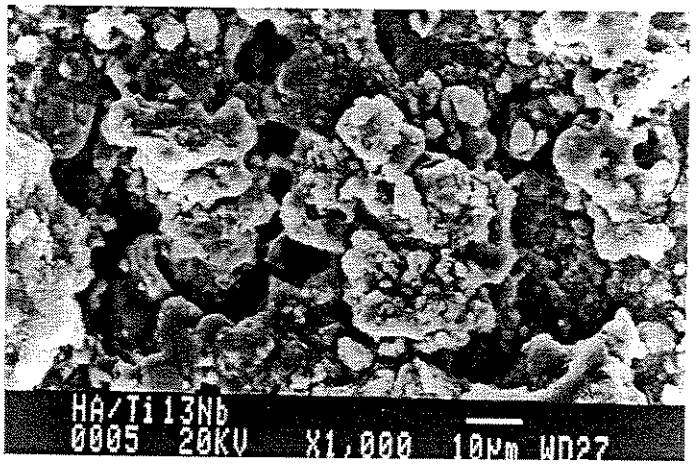


Figura 5.7 – Superfície da liga revestida. MEV.

5.3.2.2 - Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X da liga revestida com HA sem tratamento térmico e com tratamento térmico são apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9 respectivamente. Pode-se notar através da Figura 5.8 a formação de HA e óxido de cálcio (CaO) e através da Figura 5.9 pode-se notar o desaparecimento de quase todos os picos referentes ao óxido de cálcio presentes no revestimento de HA após o tratamento térmico.

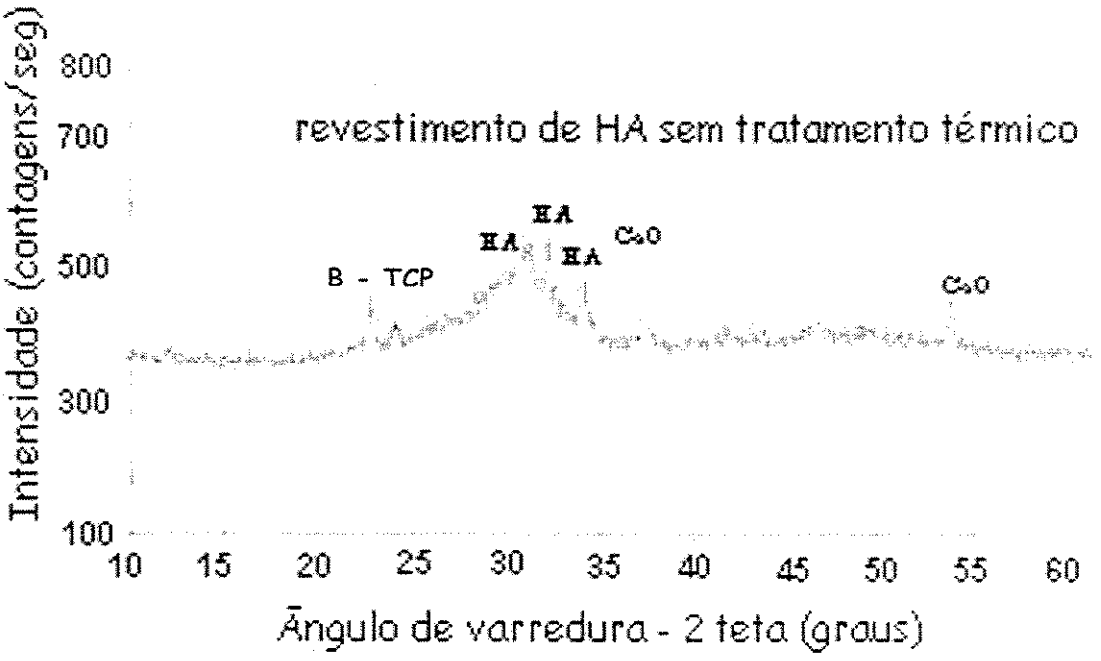


Figura 5.8 - Espectro de difração de raios -X do revestimento sem tratamento térmico.

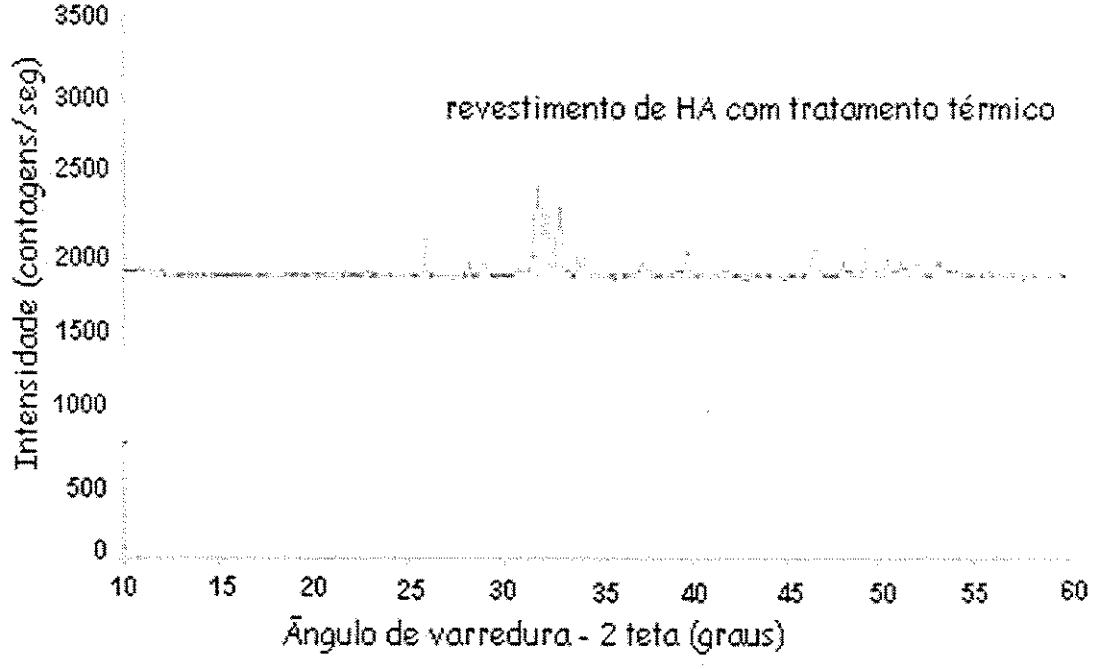


Figura 5.9 - Espectro de difração de raios X do revestimento com tratamento térmico.

5.3.2.3 – Composição química por EDS

A Tabela 5.5 mostra a análise semi-quantitativa dos principais elementos que compõem a hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(0H)_2$], isto é, Ca e P e que estão presentes majoritariamente tanto no pó de HA quanto nas amostras revestidas com HA sem e com tratamento térmico. Nesta análise o equipamento utilizado revelou somente a presença de cálcio e fósforo.

Tabela 5.5 - Composição química do pó de HA e da liga revestida com HÁ sem e com tratamento térmico por EDS

Composição	HA Massa (%)	Liga revestida com HA, sem tratamento térmico (Massa%)	Liga revestida com HA, com tratamento térmico (Massa%)
Ca	73,60	74,62	75,75
P	26,40	25,38	24,25

5.3.2.4 - Composição química por fluorescência de raios X

A amostra revestida com hidroxiapatita que sofreu tratamento térmico apresentou uma porcentagem um pouco maior dos principais elementos que compõem a hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], isto é, Ca e P (devido a transformação do óxido de cálcio e também da fase amorfa em HA). Este resultado (Tabela 5.6) era esperado porque os revestimerntos de hidroxiapatita quando submetidos a tratamento térmico a 600°C recuperam razoavelmente sua cristalinidade. As amostras revestidas com hidroxiapatita com e sem tratamento térmico comparadas com o pó de hidroxiapatita apresentaram uma porcentagem maior do elemento Ca e menor do elemento P, indicando possivelmente a ocorrência de uma decomposição da hidroxiapatita durante a aspersão térmica.

Tabela 5.6 - Análise semi-quantitativa pela técnica de fluorescência de raios X do pó de HA e da liga revestida com HA sem e com tratamento térmico.

Elementos Químicos	Hidroxiapatita (%)	Liga + HA sem Tratamento Térmico (%)	Liga + HA com Tratamento Térmico (%)
O	43,241	36,692	30,497
Ca	37,882	38,229	44,487
P	17,266	13,020	12,565
C	0,790	-	-
Mg	0,307	0,263	0,299
Ti	-	3,115	3,236
Na	0,154	0,111	0,101
Cl	0,103	0,049	0,114
Al	0,048	0,199	0.066
Cr	0,039	-	-
S	0,034	0,036	0,040
Zr	-	4,173	4,186
Fe	0,036	0,074	0,080
Si	0,025	0,062	0,165
Sr	0,029	-	-
Nb	-	3,958	4,065
Mn	0,009	-	-
Ni	0,009	-	-
K	0,005	0,019	0,016

5.3.3 - Cristalinidade dos revestimentos de HA

Após o tratamento térmico calculou-se a cristalinidade dos revestimentos de HA, usando-se a equação 4.1. A cristalinidade do revestimento de HA sem tratamento térmico encontrado foi de 40% e após tratamento térmico foi de 97%. A presença de 3% de fase amorfa, segundo a norma ASTM F1185-88, não apresenta maior relevância.

5.4 - Caracterização física e mecânica da liga

5.4.1 - Massa específica da liga

A Tabela 5.7 fornece os valores obtidos na determinação da massa específica da liga que ficaram em torno do valor mais provável de 4,9509 g/cm^3. Observa-se que o valor da massa

específica da liga é muito próximo ao valor teórico (4,915), além de apresentar um baixo desvio padrão reforçando a precisão dessas medidas.

Tabela 5.7 - Valores da massa específica da liga

N° da peça	Peso da peça ao ar (g)	Peso da peça suspensa em água (g)	Massa específica (g/cm^3)
1	1,4573	1,1609	4,9119
2	1,419	1,1329	4,9550
3	1,2781	1,022	4,9858
Média	1,3848	1,10527	**4,9509**
Desvio	0,0771	0,0600	0,0371

5.4.2 - Microdureza Vickers

Os valores de dureza das amostras sinterizadas ficaram em torno de 300 HV, próximo aos observados em amostras obtidas por fusão (250 HV). O fato do valor de microdureza estar acima do valor referenciado se deve provavelmente ao maior teor de elementos intersticiais, principalmente oxigênio, incorporados durante o processo de queima da liga.

5.4.3 - Módulo de elasticidade

A Tabela 5.8 fornece os resultados dos ensaios de penetração instrumentada da liga. Os valores do módulo de elasticidade da liga ficaram em torno de 86,1 GPa. A Figura 5.10 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de penetração instrumentada da liga.

Tabela 5.8 - Resultados dos ensaios de penetração instrumentada para determinação do módulo de elasticidade da liga.

SEQ	Força(P) [mN]	Profundidade(h) [μm]	Dureza Martens [MPa]	Mód. Elasticidade [GPa]
1	300,25	2,267	2419,885	89,60
2	300,43	2,186	2379,567	78,00
3	299,90	2,088	2602,781	76,80
4	300,25	2,122	2522,577	93,00
5	300,07	2,158	2437,652	89,60
6	300,43	2,161	2435,012	84,60
7	300,25	2,180	2391,504	89,20
8	300,07	2,133	2496,614	85,80
9	300,25	2,158	2439,088	90,50
10	299,90	2,144	2469,629	84,30
Média	300,18	2,150	2459,631	**86,10**
Desvio Padrão	0,19	0,029	66,720	5,37

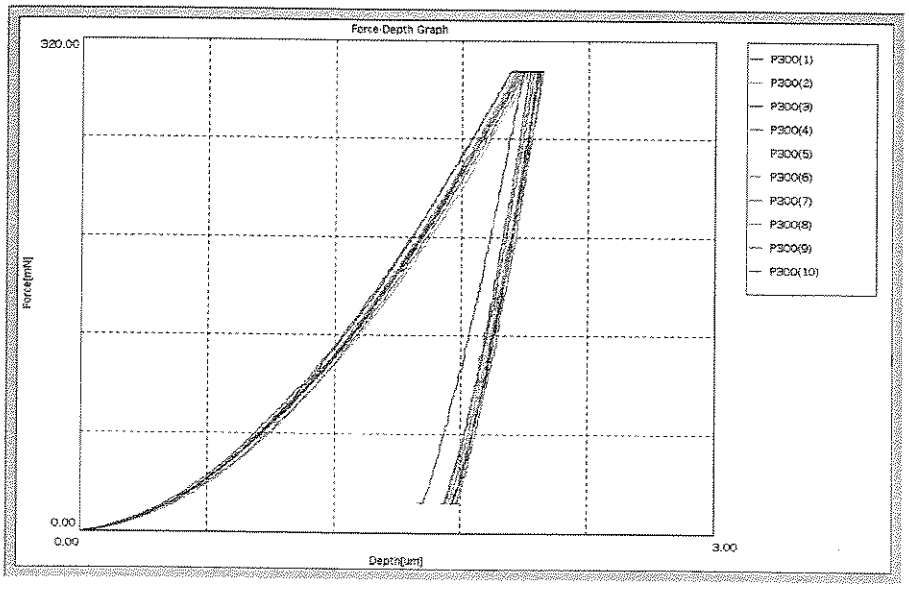


Figura 5.10 - Curvas obtidas nos ensaios de penetração instrumentada da liga.

5.5 - Caracterização mecânica e física do revestimento

5.5.1 - Dureza via penetração instrumentada

A Tabela 5.9 fornece os resultados dos ensaios de penetração instrumentada da liga revestida com HA e a Figura 5.11 ilustra as curvas obtidas nos ensaios de penetração instrumentada da liga revestida. O valor da dureza da liga revestida foi de HM = 44 MPa.

Tabela 5.9 - Resultados dos ensaios de penetração instrumentada para determinação da dureza do revestimento.

SEQ	Força [mN]	Profundidade(h) [μm]	Dureza Martens [MPa]
1	150,0	11,3	44,2
2	150,0	08,0	87,2
3	150,0	12,1	38,4
4	149,9	15,7	22,9
5	149,9	13,7	30,1
6	150,0	09,8	58,2
7	149,9	14,2	27,8
8	150,0	09,1	68,1
9	150,0	13,8	29,8
10	150,0	12,3	37,3
Média	150,0	12,0	**44,4**
Desvio Padrão	0,03	2,453	20,6

A Dureza Martens leva em consideração as deformações elástica e plástica e é normalizada pela ISO 14577-1(2002). Ela é calculada como a carga máxima P dividida pela área de contato entre o penetrador e o material. Para o penetrador Berkovich: $HM = P/26{,}44h^2$, onde h é a profundidade da penetração.

A liga apresentou dureza HM = 2459 MPa (Tabela 5.8) e artigos mostram que o osso humano tem dureza HM variando entre 400 e 650 MPa **[Oliver e Pharr, 1992; Nix, 1997]**..

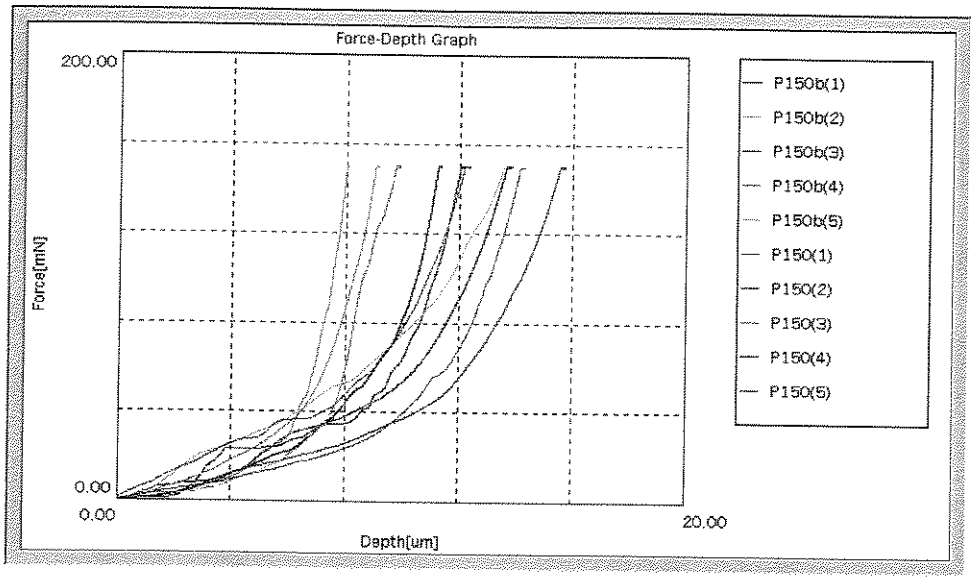


Figura 5.11 - Curvas obtidas nos ensaios de penetração instrumentada da liga revestida.

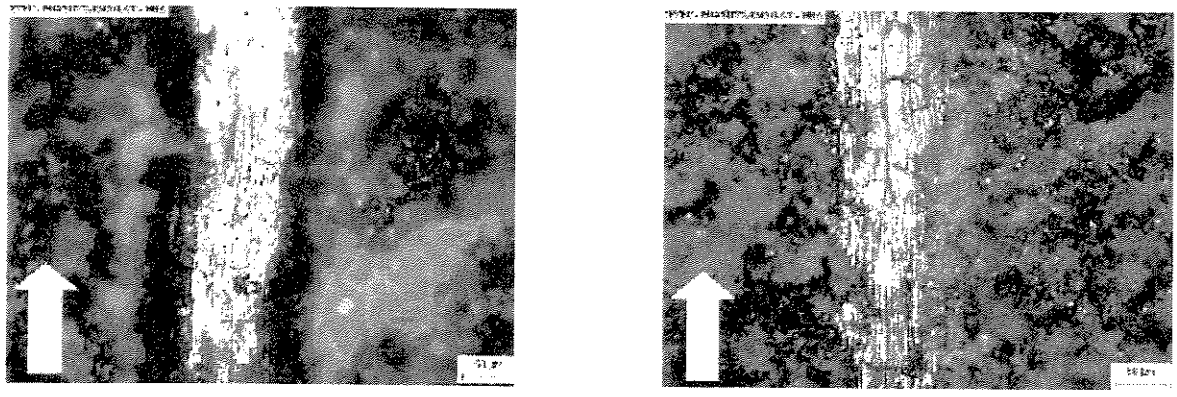
Foi observado no microscópio ótico que o revestimento é muito heterogênio, por isso as curvas de penetração (Figura 5.11) são tão diferentes. Através das análises dos resultados acima e da experiência com a técnica chegou-se a conclusão que mesmo numa carga tão baixa (0,15 N) é possível que aja influência da liga nas medidas.

5.5.2 - Resistência ao risco

A tabela 5.10 fornece os resultados dos ensaios de resistência ao risco, cujo tratamento neste trabalho foi denominado de ERR1 para a espessura do revestimento de aproximadamente 40 μm, cujos valores ficaram em torno de 44 N e ERR2 para a espessura do revestimento de aproximadamente de 20 μm cujos valores ficaram em torno de 12 N. Na Figura 5.12, observamos a microscopia ótica das amostras ensaiadas. Na Figura 5.13 é apresentada a ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva das amostras ensaiadas.

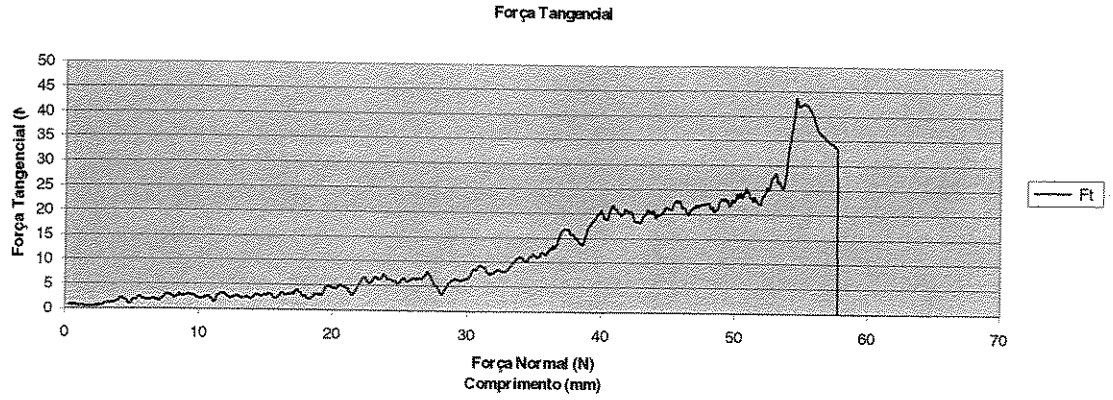
Tabela 5.10 - Valor da carga crítica durante o ensaio de resistência ao risco (ERR).

Nº DE RISCOS	VALOR DA CARGA PARA DELAMINAÇÃO TOTAL (N)	
	REVESTIMENTO ERR1	REVESTIMENTO ERR2
1	39	15
2	45	9
3	48	12
Média	44	12
Desvio Padrão	6,5	3

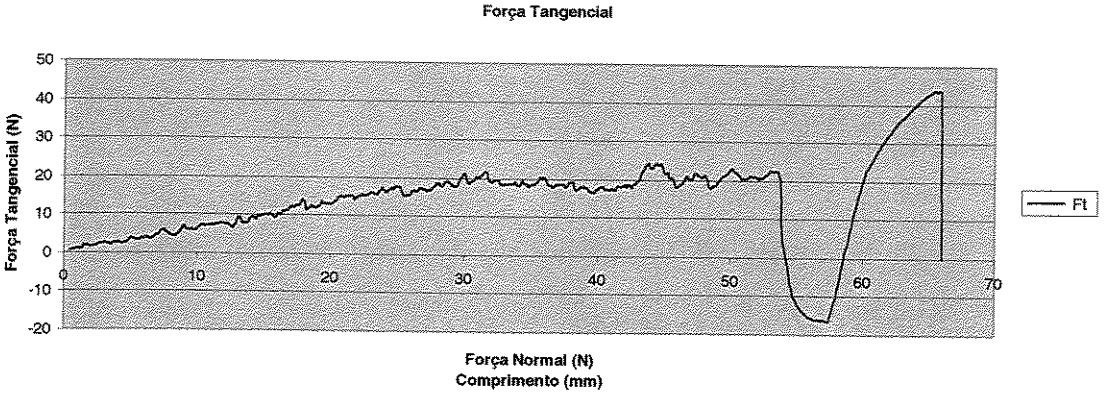


A B

Figura 5.12 - Micrografia ótica das amostras ensaiadas pelo ensaio de resistência ao risco: A) ERR1 (amostra 1) e B) ERR2 (amostra 3).



A



B

Figura 5.13 - Ilustração gráfica da região de carga crítica ou falha adesiva: A) ERR1 (amostra 1) e B)ERR2 (amostra 3).

Como pode ser visualizado na Tabela 5.10, observa-se que a carga crítica de falha adesiva das amostras de revestimento de 40 μm foi superior a carga crítica para as amostras de revestimento de 20 μm, possivelmente isto se deve ao efeito da tensão térmica residual ser maior nas amostras mais finas.

A técnica de resistência ao risco visando a obtenção de informações da adesão prática da camada bioativa sobre substratos metálicos é relativamente recente.

Os primeiros pesquisadores de que se tem registro que utilizaram o ensaio de risco foram Yen e colaboradores **[Yen et al., 2001]** cujo trabalho era o estudo da adesão de uma camada de ZrO_2 sobre a liga Co-Cr-Mo mediante deposição eletrolítica com um valor médio de espessura da camada de ~1μm. Para o ensaio de risco foram adotadas as seguintes condições: carga inicial de 2N, velocidade de aplicação da carga de 50N/mm, velocidade do riscamento de 20mm/min atingindo um valor de carga final de 30N.

Fernandes **[Fernandes, 1999]** obteve revestimentos de HA sobre substratos da liga Ti-6Al-7Nb com 5 mm de largura, 5 mm de comprimento e 6mm de espessura mediante o método de aspersão térmica a plasma.. A adesão mecânica desses revestimentos foi analisada mediante o ensaio de risco (em triplicata) e foram adotadas as seguintes condições: carga inicial de 20 μN, velocidade de aplicação da carga de 10mN por minuto, velocidade do riscamento de 6 mm/min atingindo um valor de carga final de 2 mN.

Nie e colaboradores **[Nie et tal., 2000]** obtiveram revestimentos de TiO_2 (com aproximadamente 15μm) e HA- TiO_2 (com aproximadamente 30 μm) mediante duas técnicas distintas sobre a liga Ti-6Al-4V que utilizaram o ensaio de risco e os resultados foram 8N e 10N respectivamente de carga máxima aplicada para a delaminação da camada.

Cléries e colaboradores **[Cléries et al., 2000]** obtiveram dois tipos de revestimentos, fosfato de cálcio amorfo (ACP) e hidroxiapatita cristalina (HA), com a técnica de abrasão a laser sobre Ti-6Al-4V com espessura de 1- 4 μm. O ensaio de risco foi executado com o aumento da carga sobre um indentador esférico de 50 μm de raio com velocidade de riscamento de 20 μm/s com carregamento de 0,47 N/mm e carga final de 500 mN e 900 mN. Para a camada de ACP e HA os valores das cargas para a completa delaminação das camadas foram de 160 mN e 230 mN respectivamente.

Fernández-Pradas e colaboradores **[Fernández-Pradas et al., 2001]** obtiveram revestimentos de HA sobre a liga T-6Al-4V com diferentes espessuras para diferentes tempos de deposição (170 nm - 1,5 μm) com a técnica de abrasão a laser. A adesão mecânica desses revestimentos foi analisada mediante o ensaio de risco, no qual os riscos foram produzidos em

duplicatas sobre cada amostra revestida com o aumento linear da carga sobre um indentador esférico de 50 μm de raio, velocidade de 20 μm/s e com três razões de carregamento: 0,49, 1,60 e 7,3 N/mm atingindo 0,9, 3 e 18 N de carga total.

Em outro trabalho Fernández-Pradas e colaboradores **[Fernández-Pradas et al., 2002]** estudaram a influência da espessura dos revestimentos de fosfatos de cálcio obtidos por abrasão a laser nas mesmas condições que o trabalho anterior **[Fernández-Pradas et al., 2001]** utilizando o ensaio de risco para avaliar as propriedades mecânicas desses revestimentos. De acordo com a os autores os resultados são reprodutíveis e quanto mais espessas a camada maior a carga total aplicada durante o ensaio.

Rigo **[Rigo, 2003]** obteve revestimentos de HA sobre substratos da liga T-6Al-4V com 3 cm de diâmetro por 0,5 cm de espessura mediante os métodos de aspersão térmica a plasma, filmes de Langmuir-Blodgett e o método biomimético. A adesão mecânica desses revestimentos foi analisada mediante o ensaio de risco (em triplicata) e foram adotadas as seguintes condições: carga inicial de 0,5 N, velocidade de aplicação da carga de 60N/mm, velocidade do riscamento de 6 mm/min atingindo um valor de carga final de 21 N, 27 N e 30 N respectivamente.

Alves e colaboradores **[Alves et al., 2004]** obtiveram revestimentos de HA sobre substrato de aço inoxidável com diferentes espessuras mediante o método de aspersão térmica a plasma. A adesão dos revestimentos de HA pelo ensaio de riscamento, com carregamento constante e a carga aplicada variando de 2 em 2 N até a falha do revestimento. Os parâmetros do ensaio foram os seguintes: velocidade de aplicação da carga 100 N/min e velocidade de deslocamento da amostra 10 mm/min. Os autores obtiveram uma carga de 13 N sobre substratos de 20 μm de espessura de revestimento de HA.

Silva **[Silva, 2003]** obteve revestimentos de BCP [fosfato de cálcio bifásico (80% HA + 20% β-TCP) e HA] sobre substratos (22 x 22 x 1,5 mm) de aço inoxidável 316L e da liga Ti-6Al-4V com espessuras de 25, 50, 75 e 100 μm. Os parâmetros do ensaio foram os seguintes: velocidade de aplicação da carga 100 N/min e velocidade de deslocamento da amostra 10 mm/min. Observou-se que a adesão do revestimento é ligeiramente crescente com o aumento da

espessura. Observou-se ainda que a adesão seja maior para os revestimentos obtidos sobre a liga de titânio. A adesão medida pelo teste de riscamento revelaram que os revestimentos com BCP não apresentaram diferença significativa em relação aos revestimentos produzidos com HA, ou seja, houve uma uniformidade na adesão de ambos os revestimentos, sendo que se observou um ligeiro aumento da adesão para o revestimento de espessuras menores. A carga crítica medida para o aço inox foi de 19±6 N e para a liga de titânio foi de 31±5 N.

Com os resultados do ensaio de risco fica evidente que cada revestimento apresenta características distintas de resistência à adesão, bem como, demonstra que mesmo sendo um ensaio direto pode-se correlacionar esses resultados com as diferentes características de cada revestimento. Além disso, mostrou-se ser um ensaio reprodutível.

O ensaio de risco demonstra ser uma excelente ferramenta para que possamos ter conhecimento do comportamento da adesão da camada de materiais cerâmicos bioativos ou não sobre substratos metálicos.

Os resultados apresentados por este trabalho demonstram que os revestimentos estudados obtiveram bons resultados comparativamente aos apresentados pela literatura. Sabe-se que cada técnica de deposição apresenta características bem distintas e que há muitas variáveis envolvidas.

5.5.3 - Rugosidade superficial

A rugosidade média aritmética (Ra) após os revestimentos foi de 4,50±0,01 μm

Klein **[Klein, 1994]** encontrou rugosidades superficiais de HA aplicada através de aspersão térmica a plasma na faixa de 6,8 a 7,3 μm e Lamy **[Lamy, 1996]**, encontrou o valor médio de 9,8 μm. Ambos utilizaram pós com tamanho médio de partículas por volta de 50 μm, como o utilizado neste trabalho. A diferença em valores pode ter sido ocasionada por diferenças em parâmetros da deposição.

Fernandes **[Fernandes, 1999]**, encontrou rugosidades superficiais de HA aplicada através de aspersão térmica a plasma na faixa de 4,19 a 4,57 μm utilizando parâmetros de deposição e pós com tamanho médio de partículas por volta de 50 μm, como o utilizado neste trabalho e Silva **[Silva, 2003]** encontrou o valor médio de 4,23±0,46 μm, nas amostras de aço inoxidável revestidas com HA.

5.6 - Caracterização eletroquímica

Observa-se na Figura 5.14 que a liga revestida apresenta um potencial de corrosão mais elevado que a liga de titânio sem revestimento. Pode-se observar também a densidade de corrente de corrosão embora pequena para ambos os materiais, apresentam uma diferença de uma ordem de grandeza entre a liga revestida e a não revestida.. A partir desses dados pode-se dizer que a liga com revestimento apresenta melhor desempenho comparativamente a liga sem o revestimento de HA.

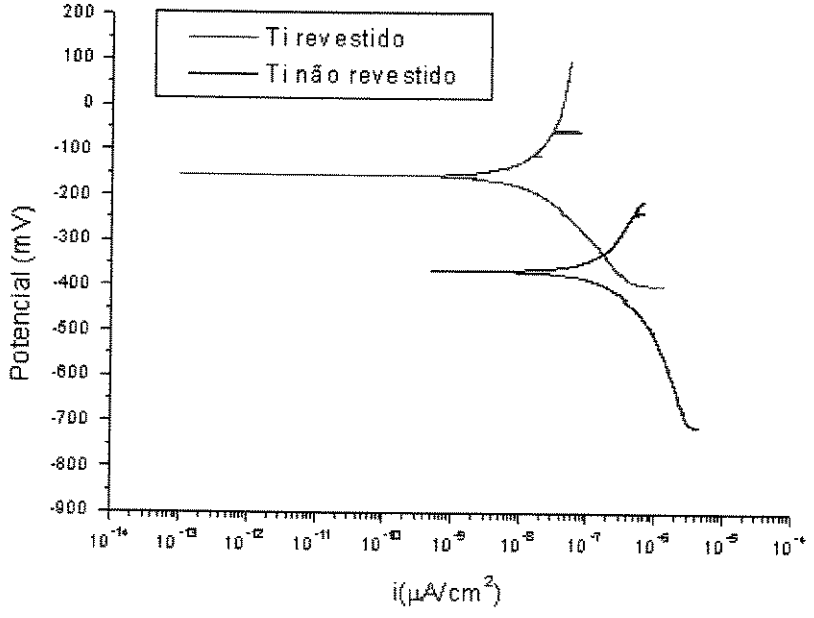


Figura 5.14 - Curvas de Tafel da liga revestida e não revestida

Tanto a liga revestida como a não revestida foram submetidas ao ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica antes e após ao ensaio de polarização (extrapolação de Tafel). O objetivo foi o de avaliar o efeito de um processo de corrosão acelerado provocado pelo ensaio eletroquímico no desempenho desses materiais. A curva de Bode da Figura 5.15, mostrando a variação do ângulo de fase com a freqüência possibilita a análise do processo de reação que ocorre quando esses metais estão expostos ao meio de Hanks. Observa-se uma única constante de tempo para ambos os casos com valores de ângulo de fase distintos. O fato da liga sem revestimento apresentar menor ângulo de fase após o ensaio de polarização indica que o mesmo foi afetado no sentido da degradação do material.

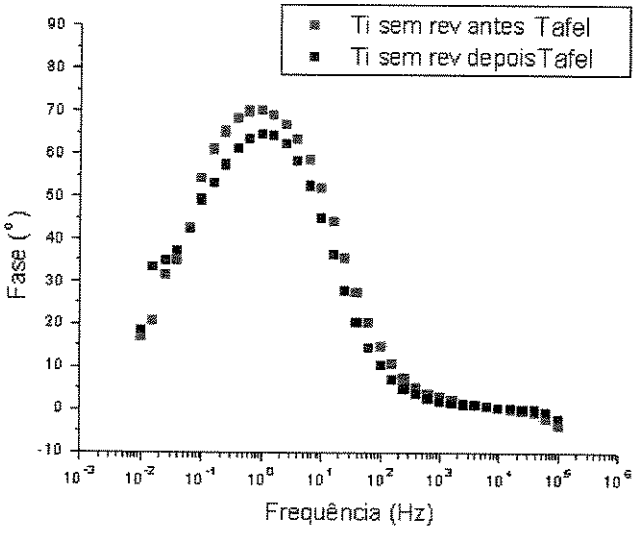


Figura 5.15 - Liga não revestida antes e depois de Tafel.

Na Figura 5.16, vemos que no caso da liga com revestimento, ocorreu o inverso do observado com a liga sem revestimento, sendo que a liga revestida depois de Tafel apresenta melhor desempenho depois do ensaio de polarização. Também pode-se observar que a constante de tempo se mantém por uma faixa de freqüência menor em relação à liga não revestida, demonstrando que o revestimento de HA melhora o desempenho relativo à corrosão.

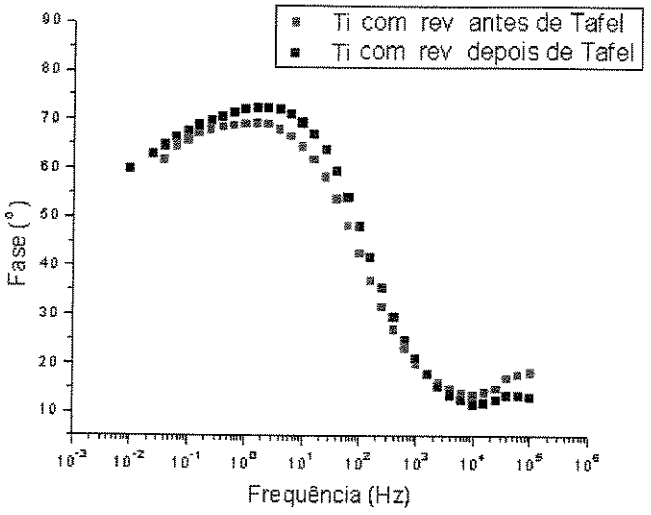


Figura 5.16 - Liga revestida antes e depois de Tafel.

As curvas comparativas da Figura 5.17 confirmam o melhor desempenho das amostras revestidas mostrando um patamar mais largo para as amostras revestidas.

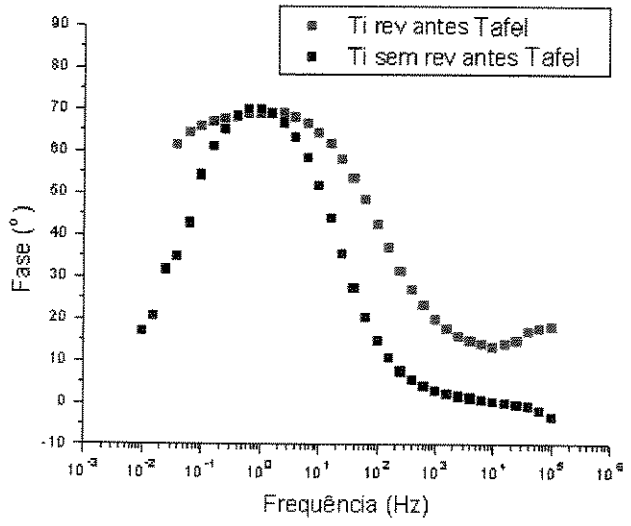


Figura 5.17 - Liga com e sem revestimento antes de Tafel.

A Figura 5.18 reforça o melhor desempenho das amostras revestidas; neste caso tanto no que se refere ao valor do ângulo de fase e também no que se refere à faixa de freqüência mais ampla observada para este patamar.

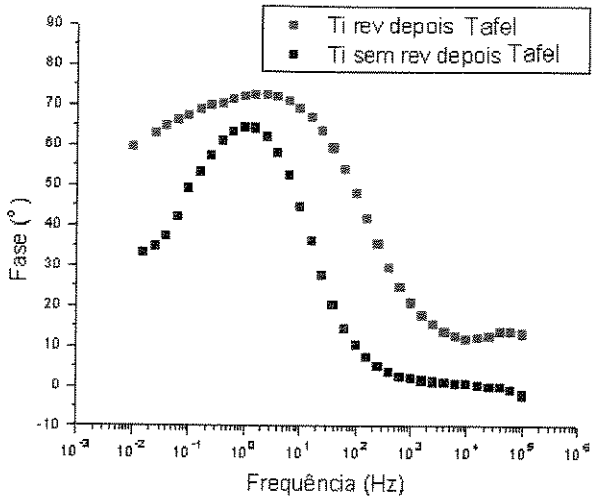


Figura 5.18 - Liga com e sem revestimento depois de Tafel.

5.7 - Caracterização biológica

5.7.1 - Biocompatibilidade " in vitro"

5.7.1.1 - Citotoxicidade direta

Ambas as ligas [revestida e não revestida (usinada)] não demonstraram nenhum tipo de citotoxicidade direta em células osteoblásticas como pode ser observado na Figura 5.19. Fica evidente, no entanto, que o revestimento da liga por hidroxiapatita melhorou a proliferação celular dos osteoblastos em sua superfície, sendo até mesmo superior que o controle negativo. Essa observação será mais discutida adiante.

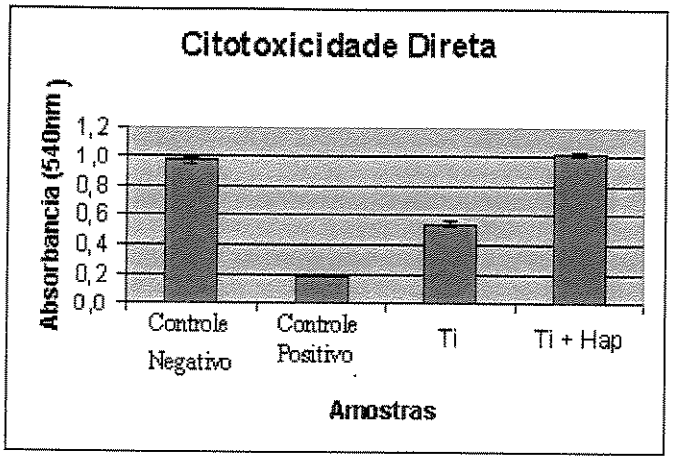
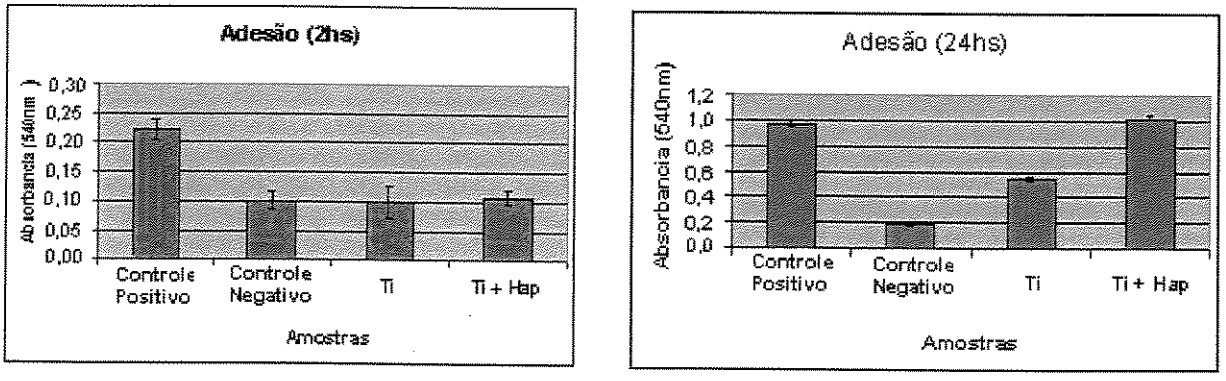


Figura 5.19 – Ensaio de citotoxicidade celular. Colunas representam a média de seis leituras de absorbâncias e as barras verticais indicam o intervalo de desvio padrão.

5.7.1.2 - Adesão celular

Ambas as ligas apresentaram o mesmo padrão de adesão celular como verificado na Figura 20A. No entanto, com o ensaio prolongado (24 horas), as células aderem à liga Ti-13Nb-13Zr revestida com hidroxiapatita tanto quanto ao poliestireno (Figura 20B), apresentando maiores índices de adesão quando comparados à liga não revestida.



A B

Figura 5.20 - Ensaio de adesão celular com 2 horas (A) e 24 horas (B). Colunas representam a média de seis leituras de absorbâncias e as barras verticais indicam o intervalo de desvio padrão.

5.7.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados de MEV das amostras após os ensaios in vitro podem ser observados nas Figuras 5.21-(1 a 9). Estas fotomicrografias evidenciam a inexistência de efeito citotóxico percepitivo nos materiais estudados, pois houve crescimento celular em todas as amostras. A Figura 5.21-(1, 2, 3) são os controles e apresentam células bem aderidas à superfície com conformação celular dependente da ancoragem. Pode-se verificar a inibição de crescimento por contato, evidenciando o crescimento em monocamadas, característica comum destas células quando cultivadas sobre lamínulas de vidro. Apresentam a inda uma morfologia alongada com diversos prolongamentos, com a ausência de vesículas secretoras e microvacuolosidades em sua superfície.

A Figura 5.21-(4, 5, 6) apresenta células no substrato da liga de Ti-13Nb-13Zr de morfologia mais fusiforme e/ou arredondada, indicando uma menor adesão celular à sua superfície. Essa cultura apresentaram ainda diversas vesículas e microvilosidades em sua superfície, com menor quantidade de prolongamentos quando comparados aos osteoblastos controle.

A Figura 5.21-(7, 8 ,9) é uma fotomicrografia das células sobre o revestimento de HA sobre a liga Ti-13Nb-13Zr parecem ter estimulado o crescimento das células em múltiplas camadas com formação de algumas vesículas em suas superfícies. Além disso, verificou-se a presença de material amorfo espalhado homogeneamente por todo o material.

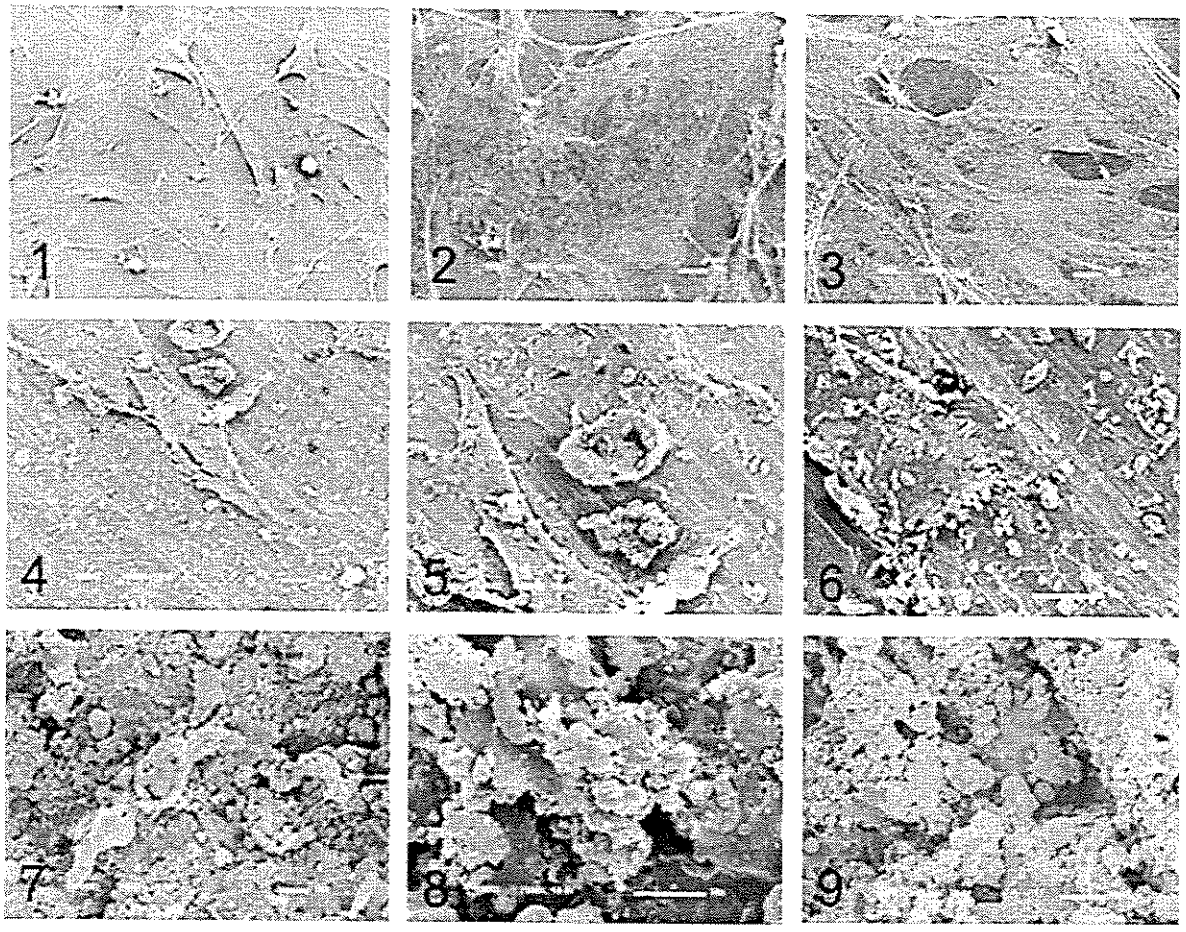


Figura 5.21 – Micrografias eletrônicas de varredura de osteoblastos cultivados sobre diferentes materiais. (1, 2, 3) células controle; (4, 5, 6) células sobre ligas Ti-13Nb-13Zr; (7, 8, 9) células sobre revestimento de HA sobre a liga Ti-13Nb-13Zr. Barra de aumento: 20 μm.

Quando um implante ortopédico ou dental é implantado no corpo, sua superfície é quase imediatamente coberta de sangue e proteínas do soro **[Puleo e Nanci, 1999]**. Diversas destas proteínas são encontradas na matriz extracelular, tais como a fibronectina e vitronectina, as quais são conhecidas por prover sítios de adesão para as células **[Komu et al., 1996; Desgane et al., 1999]**. Portanto, a adsorção de tais proteínas é uma propriedade desejável para um material implantável, pois quanto maior a superfície de materiais bioativos maior será a quantidade de proteínas de adesão que se adsorvem, oferecendo assim mais sítios de ligação mediados por integrina para osteoblastos, levando a um crescimento potencialmente mais rápido do osso e a estabilização do implante num curto espaço de tempo.

Relatos na literatura **[Kipaldi et al., 2001; Dalbi et al., 2002]** demonstraram que a adsorção de proteínas responsáveis por mediar a adesão celular ao substrato é significantemente melhor em cerâmicas de hidroxiapatitas do que aquela observada para diversos substratos, tais como titânio puro, polimetilmetacrilato e aço. Nossos resultados corroboram esses relatos, principalmente na análise após 24 horas de adesão. Em períodos inferiores, como o analisado em 2 horas de adesão, provavelmente não houve tempo o suficiente para observar uma diferença na adsorção de proteínas sobre os diversos substratos que pudesse afetar a adesão celular. Além disso, com 2 horas de cultivo, as células tiveram pouca oportunidade de sintetizar componentes da matriz, tais como fibronectina e colágeno e depositá-los sobre a superfície dos materiais, os quais também podem influenciar a adesão celular.

Um fator que afeta a adsorção de proteínas sobre a superfície de um substrato é a energia superficial do mesmo. Shelton e colaboradores **[Shelton et al., 1988]** cultivaram osteoblastos do [illegible] neonatos que apresentaram uma melhor adesão em substratos carregados positivamente. No entanto, Davies e colaboradores **[Davies et al., 1986]** observaram que osteoblastos cultivados sobre substratos que apresentavam tanto cargas negativas quanto positivas, demonstraram características compatíveis com um metabolismo ativo quando em contato com cargas negativas, enquanto apresentavam um aspecto inativo quando em contato com cargas positivas. Esse fato foi corroborado por Moreira e colaboradores [**Moreira et al., 2004**] que observaram matrizes aniônicas de colágeno apresentando maior adesão celular quando comparadas ao poliestireno usualmente utilizado para cultura celular. A liga Ti-13Nb-13Zr utilizada em nossos estudos apresenta uma energia superficial positiva, o que explicaria seu padrão de adesão celular. Esse fato, foi confirmado pela microscopia eletrônica de varredura que demonstrou uma menor quantidade de células aderidas à sua superfície, mesmo após 24 horas.

Pode existir também relação direta entre energia superficial e rugosidade. Em um estudo, avaliando a adesão celular em polimetilmetacrilato (PMMA) com diferentes níveis de rugosidade superficial, demonstrou-se que o componente apolar aumentou significantemente com a rugosidade [**Lampin et al., 1997**] enquanto o componente com propriedades básicas decresceram Nesse estudo, a adesão celular aumentou com a rugosidade, pois esta deve estimular células subconfluentes a secretarem proteínas extracelulares, as quais permitem uma melhor ancoragem

das células ao substrato. A liga revestida com hidroxiapatita apresenta uma maior rugosidade quando comparada com a liga não revestida e, essa característica pode estar influenciando de forma positiva a adesão celular como observado na Figura 5.21.

Outro parâmetro de grande importância para a adesão celular é a hidrofilicidade ou hidrofobicidade do material. Células geralmente aderem melhor em superfícies hidrofílicas **[Altankov e Groth, 1994]**. No entanto, parece que materiais hidrofílicos promovem uma fraca adsorção reversível de proteínas, enquanto materiais hidrofóbicos induzem uma adsorção irreversível de proteínas com alto peso molecular. Fibrinogênio e fibronectina estão entre essas proteínas que tem alta afinidade por superfícies hidrofóbicas, tais como a hidroxiapatita. Essa outra característica da hidroxiapatita pode também auxiliar no entendimento do padrão de adesão celular encontrado em nossos estudos para a liga Ti-13Nb-13Zr revestida pela mesma.

As variações químicas ou estruturais do substrato levam a um padrão morfológico dependente dos fatores acima analisados. Esta diferenciação está relacionada à adaptação das células em resposta às características físico-químicas das superfícies estudadas. Assim o padrão morfológico presente no revestimento de HA é o mais adequado para a utilização destes materiais como implantes por ser mais próximo do encontrado in vivo.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 - Conclusões

A análise teórica desenvolvida neste trabalho e os resultados experimentais obtidos e analisados permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

01 - A microestrutura da liga Ti-13Nb-13Zr apresentou-se homogênea constando de placas de fase α e martensita dispersa em matriz de fase β.

02 - Na análise por difração de raios X observaram-se apenas picos de fase α e fase β na liga Ti-13Nb-13Zr, não sendo identificados picos relativos a hidretos, óxidos ou intermetálicos.

03 - As análises por espectroscopia por dispersão de energia do pó de hidroxiapatita permitiram verificar que a camada de revestimento era constituída de uma cerâmica de cálcio e fósforo com estequiometria semelhante a da hidroxiapatita.

04 - Foram obtidos revestimentos com relativamente baixa porosidade, baixo nível de partículas não fundidas, sem trincas e com boa adesão na interface da camada revestida sobre o substrato, observado por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

05 - As amostras revestidas com hidroxiapatita com e sem tratamento térmico comparadas com o pó de hidroxiapatita apresentaram uma porcentagem maior do elemento Ca e menor do

elemento P, confirmando que ocorreu uma decomposição da hidroxiapatita durante o processo de aspersão térmica a plasma (análise por fluorescência de raios X).

06 - A amostra revestida com hidroxiapatita apresentou uma estrutura amorfa no estado como aspergido e após tratamento térmico a 600°C por uma hora era constituído de hidroxiapatita de alto grau de cristalinidade.

07 - Os valores da massa específica (4,96 g/cm^2), de dureza (300 HV) e do módulo de elasticidade (86,1 GPa) obtidos para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr, feitas por metalurgia do pó, estão próximos dos encontrados em peças fabricadas por técnicas convencionais e são indicadores que colaboram para comprovar as boas propriedades mecânicas desta liga, sugerindo seu uso em aplicações odonto-médicas.

08 - O ensaio de resistência ao risco para avaliação da adesão de revestimentos finos (da ordem de 50 μm) mostrou-se ser um ensaio reprodutível e uma excelente ferramenta para se ter conhecimento do comportamento da adesão da camada de materiais cerâmicos sobre substratos metálicos. A carga crítica, que representa a carga de destacamento (delaminação) do filme pode ser facilmente identificada através do diagrama penetração versus carga, obtido diretamente através do ensaio, mostrou-se muito boa (atingindo um valor de carga final média de 44 N para amostras com revestimento de 40 μm e 12 N para amostras com revestimento de 20 μm).

09 - Os resultados obtidos tanto pelo ensaio de extrapolação de Tafel quanto os resultados obtidos pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica apontaram para um melhor desempenho das amostras revestidas com hidroxiapatita, do que as amostras sem revestimentos Entretanto, deve-se observar que ambos os materiais apresentaram bom comportamento relativo à corrosão no meio que simula os fluidos corpóreos.

10 - As amostras da liga Ti-13Nb-13Zr revestida ou não revestida com hidroxiapatita não apresentaram efeitos citotóxicos frente à cultura de células osteoblásticas, sendo sugerido para sua homologação e continuação dos testes in vitro e pré-clínicos.

11 - A liga Ti-13Nb-13Zr revestida com hidroxiapatita apresentou melhor adesão em cultura de células osteoblásticas ao longo do tempo de teste in vitro do que a liga não revestida, análise confirmado pela microscopia eletrônica de varredura.

12 - As caracterizações das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr revestida ou não revestida com hidroxiapatita indicam que essa liga poderá ser usada como um biomaterial. Esses resultados promissores sugerem seu emprego como material para implantes dentários. No entanto, à posteriori, outros testes deverão ser realizados para confirmar esses resultados e [illegible]des biológicas da liga.

6.2 - Sugestões para trabalhos futuros

São sugeridas as seguintes linhas de pesquisa para o prosseguimento deste trabalho:

01 - Realização de ensaios "in vivo" do biomaterial aqui estudado, confirmando os resultados produzidos e caracterizados neste trabalho.

02 - Avaliar a cristalinidade dos revestimentos em função da espessura, bem como de outros parâmetros do processos de aspersão térmica a plasma.

03 - Avaliar quais as possíveis variáveis que poderiam afetar o comportamento do revestimento quanto a sua adesão, bem como avaliar quais as condições de ensaio de resistência ao risco que poderiam ou não influenciar nos resultados.

04 - Empregar outros processos de obtenção de revestimentos e também outros biomateriais sobre a liga (revestimentos: bioglass, zircônia, PMMA etc) aplicando as técnicas de caracterização aqui utilizadas.

05 - Analisar revestimentos de HA sobre ligas de titânio com módulos de elasticidade mais baixos que a liga Ti-13Nb-13Zr com as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

Aebli N, Krebs J, Stich H, Schawalder P, Walton M, Schwenke D, Gruner H, Gasser B, Theis JC. (2003). **In vivo comparison of the osseointegration of vacuum plasma sprayed titanium- and hydroxyapatite-coated mplants**. J Biomed Mater Res.; 66A(2): p.356-63.

Alves H. R., Silva S. N., Branco J. R. T. (2004). **Avaliação do ensaio de riscamento para determinação da aderência em recobrimentos de hidroxiapatita depositadas por aspersão térmica e submetidos a tratamentos pós-recobrimentos**. III Congresso Latino Americano de órgãos Artificiais e Biomateriais. III COLAOB. CDR BR127.

Altankov G, Groth T. (1994). **Reorganization of substratum-bound fibronectin on hydrophilic and hydrophobic materials is related to biocompatibility**. J Mater Sci Mater Med; 5: p.732-737.

Amarante E. S., Lima L. A. (2001). **Otimização d as s uperfícies d os implantes: p lasma d e titânio e jateamento com areia-estado atual**. Pesquisa Odontológica Brasileira, V. 15, n. 2, p.166-173.

Ankem S., Greene C. A. (1999). **Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys**. Materials Science Engineering A, 263, p.127-131.

AWS. American Welding Society (1985). **Thermal spraying: Practice, theory, and application**. Miami, Flórida, 184p.

Bania P. J. (1994). **Beta titanium alloys and their role in the titanium industry**. Journal of Metals, v. 46, n. 7, p. 16-19.

Barba M. C. P. (1999). **Biocompatibilidad de materiales**. Revista Mexicana de Física, 45, Suplemento 1, p. 105-111.

Barreto L. R., Lima J. H. C., Elias C. N. (2001). **Materiais substituto e indutores teciduais**. Revista Brasileira de Implantodontia, 7, p.15-17.

Beserra A. A. F. (2000). **Análise da resistência à corrosão do aço carbono revestido com Al55-Zn após deformação mecânica e tratamento térmico**. Campinas-SP, Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. p.13-19.

Black J. (1988). **Orthopaedic biomaterials in research and practice**. London, Churchill Livingstone. 303p.

Black J. (1992). **Biological performance of materials fundamentals of biocompatibility**. New York, NY: Marcel Dekker. 390p.

Boschi A. O. (1995). **O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, 50. Agosto, São Pedro, São Paulo: ABM, v. 6, p.43-53.

Braceras I., Alava J. I., Oñate J. I., Brizuela M., Garcia-Luis A., Garagorri N., Viviente J. L., de Maeztu M. A. (2002). **Improved osseointegration in ion implantation-treated dental implants**. Surface and Coatings Technology, 158-159, p. 28-32.

Branemark P. I. (1959). **Vital microscopy of bone marrow in rabbit**. Scand. J. Clin., Suppl. 38.

Branemark P. I., Zarb G. A., Albrektsson T. (1985). **Tissue-integrated protheses: Osseointegration**. Clinaical Dentistry, p. 11-77.

Cardoso N. J. A., Gonçalves E. A. N. (2002). **Reabilitação bucomaxilofacial-uso em próteses e implantes osseointegrados. In: Oclusão, prótese, prótese sobre implantes e prótese bucomaxilofacial**, São Paulo: Artes Médicas. p. 575-587.

Carvalho P. S. P., Paleckis L. G. P., Mendes V. C., Basi A. P. F. (2001). **Basis of implantology**. Inovations Journal, v. 5, n. 2, p. 6-13.

Carvalho W. R. (2003). A **importância da implantodontia**. Disponível em: < www.implantodontia.com.br >. Acesso em: 13 de fevereiro 2003.

Chu P. K., Chen J. Y., Wang L. P., Huang N. (2002). Plasma-**surface modification of biomaterials**. Materials Science an Engineering R., 36, p.143-206.

Cléries L., Martinez E., Fernández-Pradas J. M., Sardin G., Esteve J., Morenza J. L. (2000). **Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation**. Biomaterials, 21, p. 967-971.

Colussi C. F., Freitas S. F. T. (2002). **Aspectos epidemiológicos da saúde bucal do idoso no Brasil**. Cad. Saúde Pública, 18(5), p.1313-1320.

Dalby MJ, Silvio LD, Harper EJ, Bonfield W. (2002). **Increasing hydroxyapatite incorporation into poly (methyl) methacrylate cement increases osteoblast adhesion and response**. Biomaterials; 23: p.569-576.

Davies JE, Causton B, Bovell Y, Davy K, Sturt CS. (1986). **The migration of osteoblasts over substrata of descrete surface charge**. Biomaterials; 7: p.231-233.

Deboni M. C. Z. (1995). **Obtenção e caracterização de linhagem de células osteoblásticas**. São Paulo. Tese de Doutorado. Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo (USP). 62p.

de Groot K., Klein C. P. A. T., Wolke J. G. C., Blieck-Hogervorst J. M. A. (1990). Plasma sprayed coatings of calcium phosphate. CRC Handbook of Bioceramic, CRC Press, p. 133-142.

Dekker A, Panfil C, Valdor M, Pennartz G, Richter H, Mittermayer C, Kirkpatrick CJ. (1994) **Quantitative methods for in vitro cytotoxicity testing of biomaterials**. Cells and Mater. 4: p.101-112.

Baslé MF, Demais V, Huré G, Lesourd M, Grolleau B, Mercier L, Chappard D. **ughness, fibronectin and vitronectin on attachment, spreading and proliferation of human osteoblast-like cells (SAOS-2) on titanium surfaces**. Calcif Tissue Int 1999; 64: p. 499-507.

Dias P V., Bassanta A. D., Silva A. R., Siqueira J. T. T. (2000). **Estudo experimental de implantes com superfícies rugosas por jateamento em comparação com implantes de superfícies usinadas: avaliação histológica e biomecânica**. Revista Brasileira de Cirurgia e Implantodontia-BCI, v. 7, n. 27, p. 62-68.

Doerner M. F., Nix W. D. (1986). **A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments**. J. Mater. Res. , 1, p. 601-609.

na J. H. C. (2001). **Importância d a q ualidade d a s uperfície d os i mplantes osseointegráveis na biofixação**. Revista Brasileira de Implantodontia. V. 7, p. 21-25.

Elias C. N., Menezes G. C., Attias M., Silva Filho F. C., Figueira D. C. (2002). **Variações da superfície dos implantes osseointegráveis**. SULMAT 2002, Congresso em Ciência de Materiais do Meccosul, Joinvile-SC, p. 663-668.

Elias C. N., Lima J. H. C., Fo F. C. S., Menezes G. C. (2004). **Diferentes superfícies dos implantes dentários**. III COLAOB, CDR BR137.

Fincke J. R., Swank W. D., Bewley R. L., Haggard D. C., Gevelber D. C., Wroblewski D. (2001). **Diagnostics and control in the thermal spray process**. Surface and Coatings Techology, 146-147, p. 537-543.

Fernandes B. L. (1999). **Técnica de nanorisco para análise de adesão de revestimento da HA , depositada através de aspersão por plasma, sobre ligas de titânio**. Campinas-SP, Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 106p.

Fernades-Pradas J. M., Cléries L., Martinez E., Sardin G., Esteve J., Morenza J. L. (2001). **Influence of tickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation**. Biomaterials. 22, p. 2171-2175.

Fernades-Pradas J. M., Cléries L., Sardin G., Morenza J. L (2002). **Characterization of calcium phosphate coatings deposited by Nd:YAG laser ablation at 355 nm: influence of thickness**. Biomaterials. 23, p. 1989-1994).

Gadri R. B., Roth J. R., Montie T. C., Wintenberg K. K., Tsai P. P.-Y., Helfritch D. J., Feldman P., Sherman D. M., Karakaya F., Chen Z. (2000). **Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere uniform glow discharge plasma**. Surface and Coatings Techology, 131, p. 528-542.

Geetha M., Singh A. K., Muraleedharan K., Gogia A. K., Asokamani R. (2001). **Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy**. Journal of alloys and Compounds, 329, p. 264-271.

Goodman S. B., Davidson J. A. Fornasier L. V., Mishra A. K. (1993). **Histological response to cylinders of low modulus titanium alloy (Ti-13Nb-13Zr) and a wear-resistant zirconium alloy (Zr-2,5Nb) implanted in the rabbt tibia**. Journal of Applied Biomaterials, v. 4, p. 331-339.

Gotman I. (1997). **Characteristics of metals used in implants**. J. Endourol, 11(6), p. 383-389.

Grisi D. C., Marcantonio Jr. E. (2002). **Aplicação de carga imediata em implantes dentais. Revista Brasileira de Cirurgia e Implantologia**, v. 9, n. 34, p. 111-116.

Hench L. L., Ethridge E. C. (1982). **Biomaterials: An interfacial apprach**. New York, N. Y: Academic Press. 383p.

Hench L. L (1991). **Bioceramics: from concept to clinic**. J. Am. Ceram. Soc., 74(7), p. 1487-1510.

Hench L. L., Wilson J. (1993). **Introduction to bioceramics**. Singapura: World Scientific, Cap. 1, p. 1-23.

Henriques V. A. R., Silva C. R. M. (2001). **Production of titanium alloys for medical implants by powder matallurgy**. Key Engineering Materials. V. 189-191, p. 443-448.

Henriques V. A. R., Silva C. R. M., Bresciani J. C. (2003). **Utilização de técnicas de metalurgia do pó (M/P) na obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr**. Revista Metalurgia Materiais. Caderno tecnológico ABM. Engenharia e aplicação de materiais.V. 53, n. 532, p. 7-10.

Ho W. F., Ju C. P., Lin J. H. C. (1999). **Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys**. Biomaterials, 20, p. 2115-2122.

Hobo S. (1997). **Osseointegração e rabilitação oclusal**. São Paulo: Santos Editora. p. 3-59.

Holy C. E., Cheng C., Davies J. E., Shoichet M. S. (2001). **Optimizing the sterilization of PLGA scaffolds for use in tissue engineering**. Biomaterials, 22, p. 25-31.

Homsy C. A. (1973). Bio-**compatibility in selection of materials for implantation**. Ortop. Clin N. Am., v. 412, p. 341-356.

Howes Jr. C. P. (1994). **Thermal spraying: processes, preparation, coatings and applications**. Welding Journal, v. 72, n. 4, p. 47-51.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1993). ISO 10993. Biological evaluation of medical devices. Part. 1: Guidane on selection of tests.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1993). ISO 10993 - 5. Biological evaluation of medical devices. Part. 5: Tests for citotoxicity: in vitro methods.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1993). ISO 10993 - 6. Biological evaluation of medical devices. Part. 6: Tests for local effects after implantation.

ISO 10993-5 I 1992 (E) Biological evaluation of medical devices - Part 5 - Tests for cytotoxicity: *in vitro* methods.

ISO 14577 1 (2002). Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method.

Junqueira L. C., Carneiro J. (1999). **Histologia básica**. Guanabar Koogan, 9. Ed. p. 133-156.

Kasemo B., Lausmaa J. (1985). Metal **selection and surface characteristics**. In : Branemark P-I., Zarbo G. A., Albrektsson T. Tissue-**integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry**. Chicago: Quintessence, p. 99-116.

Khan H. A., Willians R. L., Willians D. A. (1999). The **corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions**. Biomaterials, 20, p. 631-637.

Kipaldi KL, Chang PL, Bellis SL. (2001). **Hydroxyapatite binds more serum proteins, purified integrins and osteoblast precursor cells than titanium or steel.** J Biomed Mat Res; 57:258-267.

Klein C. P. A. T., Wolke J. G. C., Blieck-Hogervorst J. M. A., de Groot K. (1994). **Calcium phosphate plasma-sprayed coatings and their stability: an in vivo study**. J. Biom. Mater. Res., V. 28, p. 909-917.

Kobayashi E., Wang T. J., Yoneyama T., Hamanaka H. (1998). **Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9, p. 567-574.

Kornu R, Maloney WJ, Kelly MA, Smith RL. (1996). **Osteoblast adhesion to orthopaedic implant alloys: Effects of cell adhesion molecules and diomond-like carbon coating**. J Orthop Res; 14:871-877.

Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T. (1998). **Design and mechanical properties of new β titanium alloys for implant materials**. Materials Science and Engineering A, 243, p. 244-249.

Lampin M, Warocquier-Clérout R, Legris C, DegrangeM, Sigot-Luizard MF. (1997). **Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion and cell migration**. J Biomed Mater Res; 36: p.99-108.

Leitão E., Barbosa M. A., Groot K. (1998). **In vitro testing of surface-modified biomaterials**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 9, p. 543-548.

Lemons J. E. (1996). **Ceramics: Past, present and future**. Bone, v. 19, n. 1, p. 121S-128S.

Lepiensky C. M., Odo G. Y., Kuromoto N. K. (1998). **Curso de propriedades nanomecânicas. UFPR, Parte 1: Introdução as modernas técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies**, p. 4-22.

Lima J. H. C., Barboza E. P., Elias C. N., Gomes D. T. (1996). **Tratamento e caracterização da superfície dos implantes osseointegrado. Revista Brasileira de Implantologia**, n. 1, p. 21-25.

Lima C. R. P. (2001). **Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM). Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 143p.

Lindhe J. (1999). **Tratado de periodontia clínica e implantologia oral**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. p. 623-640

Long H. J. M., Rack H. J. (1998). Review **titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective**. Biomaterials, v. 19, p. 1621-1639.

Lopez G. D (1993). **Biodeterioration and corrosion of metallic implants and prothetic devices**. Medicine Buenos Aires, v. 53, n. 3, p. 260-274.

Lopez M. F., Gutiérrez A., Jiménez J. A. (2001). **Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials**. Surface Science, 482-485, p. 300-305.

Martin R. B. (1999). **Bone as a ceramic composite material**. Materials Science Forum. V. 293, p. 5-16.

Marx R. E. (1998). **Metabolism and physiology of bone**. Implant Dentistry, 7, p. 267.

Marx R. E. (2000). **A estrutura óssea, o metabolismo, e a fisiologia: Seu impacto na implantodontia dentária**. Implant Dentistry, n. 5, p. 15-25.

Mazzonetto R., Ramires I., Guastaldi A. C., Carvalho P. S. (1999). **Análise in vitro da composição química e matalográfica de três implantes dentários endósseos**. Jornal Brasileiro de Clínica & Estética em Odontologia. V. 3, n. 15, p. 38-41.

Misch C. E. (2000). **Implante odontológico contemporâneo**. São Paulo, Pancast. p. 23-31.

Moraes M. C. (2001). Análise **de tensões em implantes dentários por elementos finitos**. Rio de Janeiro-RJ. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 127p.

Moreira PL, An YH, Santos Jr AR, Genari, SC. (2004). **In Vitro analysis of Anionic collagen scaffolds for bone repair**. J. Biomed Mater Res (Applied Biomaterials), in press.

Narasaraju T. S. B., Phebe D. E. (1996). **Review some physico-chemical aspects of hydroxyapatite**. J.Mate. Sci. 31 (1), p. 1-21.

Neves E., Paiva A., Santos J. A. R., Costa N. (2004). **Morfologia de recobrimentos cerâmicos e cultura de células osteoblásticas para aplicação clínica**. III COLAOB 2004, BR178.

Nie X., Leyland A., Mathews A. (2000). **Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO_2 coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electophoresis**. Surface Coating Technology. 125, p. 407-414.

Niinomi M. (1998). **Mechanical properties of biomedical titanium alloys**. Materials Science and Engineering A, 243, p. 231-236.

Nix W. D. (1997). **Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques**. Mater. Sci. Eng. A234-236, p. 234-236.

Oh I. R., Nomura N., Hauada S. (2003). **Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering**. Scripta Mater, 49, p. 1197-1202.

Okasaki Y., Rao S., Tateishi T., Ito Y. (1998). **Cytocompatibility of varius metals and development of new titanium alloys for medical implants**. Materials Science and Engineering A, v. 243, p. 250-256.

Okeson J. P. (1992). **Fundamentos de oclusão e desordens têmporo mandibulares**. São Paulo, SP: Artes médicas.

Oliveira E. J. (1997). **Bioengenharia em implantes osseointegrados**. RJ.: Pedro Pioneiro.

Oliver W. G., Pharr G. M. (1992). **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. J. Mater. Res. 7,p. 1564-1583.

Oreffo R. O. C., Triffit J. T. (1999). **In vitro and in vivo methods to determine the interactions of osteogenic cells with biomaterials**. Journal of materials science: materials in medicine. V. 10, p. 607-611.

Ossa C. P., Tschiptschin A. P. (2004). **Deposição de hidroxiapatita por aspersão térmica a plasma sobre aços inoxidáveis austeníticos de elevado teor de nitrogênio**. III COLAOB, CDR BR115.

Panossion Z. (1993). **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, p.17.

Parel S. M. (1997). **Estética e oseeointegração**. São Paulo: Santos Editora. p. 12-23.

Peterson L. J. (2000). **Cirurgia oral e maxilofacial contemporânea**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. P. 331-361.

Plaff H. G., Williann G., Pöthing R. (1993). **Properties of HA - coatings**. Bioceramics. V. 6, p. 420-424.

Poech M. H., Isfahani H., Opielka H. (1993). **Size distribuiton analysis of powders used for thermal spraying**. Powder Metall. Int., 25(5), p. 233-237.

Pourbaix M. (1974). **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. NACE (Cebelcor), 2. Ed.., Houston, Texas. 421p.

Powlowski L. (1995). **The science and engineering of thermal spray coatings**. John Wiley & Sons, N. Y., 432p.

Prevey P. S., Rothwell R. J. (1994). **ASTM SPT 1196**, Philadelphia, 63.

Puleo DA, Nanci A.(1999). **Understanding and controlling the bone-implant surface**. iomaterials; 20:, 2311- 2321.

Ramanathan L. V. (s.d.). **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, p. 68.

Ramirez I. (1998). Estudo **de corrosão em biomateriais: Ti c.p., Ti-6Al-4V e Co-Ce-Mo**. Araraquara-SP, Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade do Estadual Paulista. 77p.

Ratner B. D., Roffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E. (1996). **Biomaterials Science - An introduction to materials in medicine**. San Diego, Ca: Academic Press, p. 1-124.

Rigo E. C. S. (2001). **Recobrimento biomimético de implantes metálicos com hidroxiapatita**. São Carlos-SP. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos. 146p.

Rigo E. C. S. (2003). **Caracterização física de recobrimentos bioativos sobre superfícies metálicas**. Relatório FAPESP-SP, 30p.

Rigo E. C. S., Santos L. A., Carrodeguas R. G., Zavaglia C. A. C., Boschi A. O (2003). **Bonelike apatite coating on Ti6Al4V: novel nucleation process using sodium silicate solution**. Mater Sci. Forum 416 - 4, p. 658-662.

Rosa S. (1997). **Estudo da resistencia à corrosão da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em implantes ortopédicos**. Campinas-SP, Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 145p.

Ruano R., Jorge A. G., Jaeger M. M. M. (1996). **Estudo in vitro da biocompatibilidade da hidroxiapatita utilizada em implantodontia**. RPG, 3(2), p. 135-141.

Santos L. A. dos (2002). **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica**. Campinas-SP, Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. p. 5-8

Schechtman H., Zavaglia C. A. C. (2000). **O estado da arte dos biomateriais no Brasil**. Anais do CBEB, p. 8-14.

Schneider S. G. (2001). Obtenção **e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. São Paulo: Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN). Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo (USP), 141p.

Schroeder A., Sutter F., Krekeler G. (1994). **Implantologia Dental**. São Paulo: Editorial Pan America. p. 37-57.

Seagle S. R. (1996). **The state of the USA titanium industry in 1995**. Materials Science an Engineering A, v. 213, p. 1-7.

Shelton RM, Rasmussen AC, Davies JE. (1988). **Protein adsorption at the interface between charged polymer substrata and migrating osteoblasts**. Biomaterials; 9: 24-29.

Semlitsch M. F., Weber H., Streicher R. M., Schön R. (1992). **Joint replacement components of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy**. Biomaterials. 13(11), p. 781-788.

Serra M. A., Morais Jr. R. F., Nascimento A. C. M., Paiva L. F. (2001). **Osseointegração de implantes dentais não estandardizados: Relato de caso clínico**. Revista da Faculdade de Odontologia de Anápolis-FOA. V. 3, n. 2, p. 50-54.

Shirkhanzadeh M. (1992). **Electrochemical preparation of protective oxide coatings on titanium surgical alloys**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 3 p. 322-325.

Silva S. N. (1998). **Efeito de parâmetros do spray a plasma sobre características estruturais de hidroxiapatita**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia. Tese (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 117p.

Silva S. N. (2003). **Avaliação in vitro e in vivo de um fosfato de cálcio bifásico e seu uso para aplicação em recobrimentos sobre substratos de aço inox (AISI 316L) e da liga Ti6Al4V**. Belo Horizonte, Mg. Tese de Doutorado. Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, 208p.

Silva S. N. (2003). **Avaliação mecânica-histológica de biomateriais metálicos recobertos com fosfato de cálcio por plasma spray**. III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais (III COLAOB), CDR BR126.

Song Y., Xu D. S., Yang R., Li D., Wu W. T., Guo Z. X. (1999). **Theoretical study of the effect of alloying elements on strenght and modulos of β-type bio-titanium alloys**. Materials Science Engineering A, v. 260, p. 269-274.

Taga E. M. (1996). **Biomateriais par uso em clínica médico-odontológica**. Revista Brasileira de Implantodontia. N. 1, p. 6-11.

Todescan F. F., Bottino M. A. (1996). **Atualização na clínica odontológica: A prática da clínica geral**. São Paulo, Edição Artes Médicas. p. 249-304.

Valereto I. C. L., Rosa C., Marcoantonio Jr. E., Zavaglia C. A. C. (2001). **A study of histological response from Ti-6Al-7Nb alloy dental implants with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in dog**. Journal of Material Science: Materials in Medicine, v. 12, p. 273-276.

Vallet-Regi M. (1997). **Introduction to the world of biomaterials.** Anales de Química, v. 93, p. S6-S14.

Vidigal Jr G. M., Groisman M. (1996). **Implantes orais: da interface fibrosa à biointegração**. Revista Brasileira de Implantodontia, n. 2, p. 20-24.

Xue W., Tao S., Liu X., Zheng X. B. (2004). **In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity**. Biomaterials. 25, p. 415-421.

Yen S. K., Guo M. J., Zan H. Z. (2001). **Characterization of electrolytic ZrO_2 coating Co-Cr-Mo implant alloys of hip prosthesis**. Biomaterials , 22, p. 125-133.

Williams D. F. (1987). **Definitions in biomaterials. Proceedins of a Consensus Conference of the European society for Biomaterials**, Chester, England. Progress in Biomedical Engineering 4. Elsevier. 72p.

Williams D. F. (1994). **The science and applications of biomaterials**. Advances in materials thechnology monitor, v. 1, n. 2, p. 1-10.

Worthington P., Lang B. R., LaVelle W. E. (1995). **Osseointegração na odontologa-Introdução aos implantes osseointegrados**. São Paulo: Quintessence. p. 11-60.

Zaffe D., Bertoldi C., Consolo U. (2004). **Acumulation of aluminium lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws,hydroxyapatite granules**. Biomaterials, 25, p. 3837-3844.

Zavaglia C. A. C. (1993). **Aplicações de biocerâmicas em próteses ortopédicas**. Tese de Livre Docência. Campinas, São Paulo, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 116p.