

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

**“BIOMATERIAIS: ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE
HIDROXIAPATITA POR VIA POLIMÉRICA SOBRE
SUPERFÍCIES DE Ti cp MODIFICADO POR FEIXE DE
LASER”**

Autor: Alexandre Antunes Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Campinas – São Paulo

Dezembro/2007

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

R354b Ribeiro, Alexandre Antunes
 Biomateriais: estudo da deposição de hidroxiapatita
 por via polimérica sobre superfícies de Ti cp modificado
 por feixe de laser / Alexandre Antunes Ribeiro.--
 Campinas, SP: [s.n.], 2007.

 Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
 Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Materiais biomédicos. 2. Biopolímeros. 3.
 Hidroxiapatita. 4. Compósitos poliméricos. 5. Titânio.
 I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Química. III. Título.

Título em Inglês: Biomaterials: hydroxyapatite deposition study via
polymeric process on cp Ti surfaces modified by laser
beam

Palavras-chave em Inglês: Biomaterials, Polyvinylidene fluoride,
Hydroxyapatite, Titanium

Área de concentração: Ciência e tecnologia de materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Júlio Roberto Bartoli, Cecília Amélia de Carvalho
Zavaglia, Celso Xavier Cardoso, Antônio Carlos
Guastaldi

Data da defesa: 03/12/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

**“BIOMATERIAIS: ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE
HIDROXIAPATITA POR VIA POLIMÉRICA SOBRE
SUPERFÍCIES DE Ti cp MODIFICADO POR FEIXE DE
LASER”**

Autor: Alexandre Antunes Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas, como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

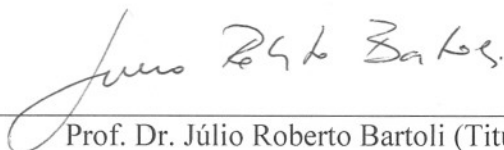
Campinas – São Paulo

Dezembro/2007

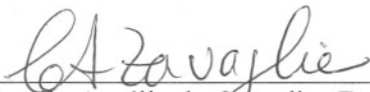
Tese de Doutorado defendida por Alexandre Antunes Ribeiro e aprovada em 03 de Dezembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)
DTP/FEQ/UNICAMP/Campinas-SP



Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli (Titular)
DTP/FEQ/UNICAMP/Campinas-SP



Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia (Titular)
DEMA/FEQ/UNICAMP/Campinas-SP



Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso (Titular)
DFQB/FCT/UNESP/Presidente Prudente-SP



Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi (Titular)
DFQ/IQ/UNESP/Araraquara-SP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)

Obs.: A assinatura do orientador consta na versão original.

Dedico este trabalho aos meus pais Haroldo e Elena, aos meus irmãos Luciane, Daniel e Rafael pelo amor, apoio e compreensão que foram imprescindíveis na superação dos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela amizade, confiança e orientação neste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo concedida.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi e sua equipe do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP/Araraquara-SP pelo fornecimento das placas de Ti cp, disponibilidade de laboratório e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Francisco José Correa Braga da empresa CONSULMAT/São Carlos-SP pelas idéias iniciais do trabalho e fornecimento de hidroxiapatita.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP/Campinas-SP pela realização das análises preliminares de difração de raios-X.

Ao Engenheiro Adilson José Alves e sua equipe da empresa 3M/Sumaré-SP pela disponibilidade e realização dos testes de resistência à adesão.

A minha família e tios pelo apoio e incentivo durante o trabalho.

À UNICAMP e ao Departamento de Tecnologia de Polímeros, pela oportunidade profissional e colaboração para com a realização deste trabalho.

Ao grande amigo Marco Pardo pela concessão de seu computador, apoio, incentivo, paciência e parceria.

Às amigas Ângela e Virgínia pelas valiosas discussões e sugestões dadas no transcorrer do trabalho.

A todos os colegas do Grupo FISPOL, aos professores e amigos de departamento da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

À secretária Maria Teresa do Departamento de Tecnologia de Polímeros e demais funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelos serviços prestados.

Enfim, os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

A palavra é metade de quem a pronuncia, metade de quem a ouve.

(Michel de Montaigne)

RESUMO

RIBEIRO, ALEXANDRE ANTUNES. *Biomateriais: estudo da deposição de hidroxiapatita por via polimérica sobre superfícies de Ti cp modificado por feixe de laser*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 169p. Tese (Doutorado).

A área de biomateriais tem direcionado estudos para o desenvolvimento de materiais sintéticos ou artificiais que tenham propriedades semelhantes às do tecido ósseo humano. Dentre as diversas alternativas, uma das mais utilizadas é o recobrimento de substratos metálicos com biocerâmicas. Esta técnica possibilita combinar a biocompatibilidade, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do titânio comercialmente puro (Ti cp), com a excelente biocompatibilidade das biocerâmicas de fosfato de cálcio, especialmente a hidroxiapatita (HA). O processo utilizado neste trabalho, denominado de “via polimérica”, é uma das técnicas mais flexíveis e promissoras, pois possibilita combinar três materiais biocompatíveis (metal-polímero-cerâmica) facilmente encontrados no mercado, sendo o polímero o material transportador/fixador da HA na superfície do metal. Este trabalho teve como objetivo estudar a característica físico-química dos recobrimentos de polímero polifluoreto de vinilideno (α -PVDF) e compósito α -PVDF/HA, obtidos pelo processo “via polimérica”, sobre a superfície de titânio comercialmente puro (Ti cp) pré-modificada por irradiação por feixe de laser. A preparação dos recobrimentos se deu pela mistura de α -PVDF dissolvido em dimetilacetamida (DMA) com emulsão de HA também em DMA. Em seguida, espalhou-se a mistura sobre amostras de Ti cp e deixou-se em estufa para secar. Assim, amostras de Ti cp recobertas somente em uma das superfícies com filme compósito α -PVDF/HA, nas proporções em massa de 100/00 e 60/40, foram obtidas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), difração de raios-X (DRX), análise de tamanho de partículas da HA utilizada, medida de espessura, ângulo de contato, teste de absorção de água, ensaio de flexão em três pontos, teste de resistência à adesão e fotografia das amostras. Os resultados mostraram que a metodologia utilizada proporcionou um recobrimento fortemente aderido e uniforme, com pouca variação de espessura ao longo da superfície recoberta.

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais, polifluoreto de vinilideno, hidroxiapatita, titânio.

ABSTRACT

RIBEIRO, ALEXANDRE ANTUNES. *Biomaterials: hydroxyapatite deposition study via polymeric process on cp Ti surfaces modified by laser beam*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 169p. Thesis (Doutorado).

The biomaterials area has been focused on the development of synthetic or artificial materials that have similar properties to the human bone tissue. Among the diverse alternatives, one of the most used is the metallic substrate coated with bioceramics. By this technique it is possible to combine biocompatibility, mechanical properties and corrosion resistance of commercially pure titanium (cp Ti) with the excellent biocompatibility of calcium phosphate bioceramics, specially the hydroxyapatite (HA). For this purpose, the polymeric method is one of the more flexible and promising techniques because it permits to combine three biocompatible materials (metal-polymer-ceramic) easily found in the market, being the polymer the HA-transporter/fixer material on the metal surface. The aim of this work was to study the physical-chemical characteristics of polyvinylidene fluoride (α -PVDF) and α -PVDF/HA composite coatings, obtained by polymeric process, on cp Ti substrate surface pre-modified by laser beam irradiation. The preparation of coatings was done for mixing α -PVDF pellets shape dissolved in dimethylacetamide (DMA) with HA/DMA emulsion. Soon afterwards, the mixtures were spread on the cp Ti samples and left to dry in an oven. Commercially pure titanium plates coated on only one of surfaces with α -PVDF/HA composite film, in proportions of 100/00 and 60/40 in weight, were obtained and characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD), particle size analysis of the used HA, thickness measure, contact angle, water absorption test, three-point bend test, adhesion resistance test and photograph of the samples. The results showed that the used method provided a uniform and strongly adhered coating with little thickness variation along the coated surface.

KEYWORDS: Biomaterials, polyvinylidene fluoride, hydroxyapatite, titanium.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Francisco J. C. Braga, Sizue O. Rogero, Antônio A. Couto, Rodrigo F. C. Marques, Alexandre A. Ribeiro, João Sinézio de C. Campos. “**Characterization of PVDF/HAP Composites for Use in Medicine Area**”. IV Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Caxambú – MG/Brasil, Agosto/2006.

Alexandre A. Ribeiro, João Sinézio de C. Campos, Celso X. Cardoso. “**Síntese e Caracterização de Compósito PVDF/CaCO₃**”. IX International Macromolecular Colloquium/6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, Rio Grande do Sul, Novembro/2001.

Alexandre A. Ribeiro, João Sinézio C. Campos, Celso X. Cardoso. “**Preparação e Caracterização de Compósitos PVDF/CaCO₃**”. I Simpósio Mineiro de Ciências dos Materiais, Ouro Preto, Minas Gerais, Dezembro/2001.

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS

BRAGA, F. J. C., ROGERO, S. O., COUTO, A. A., MARQUES, R. F. C., RIBEIRO, A. A., CAMPOS, J. S. C. “**Characterization of PVDF/HAP Composites for Medical Applications**”. *Materials Research*, v.10, n.3, p.247-251, 2007.

CAMPOS, J. S. C., RIBEIRO, A. A., CARDOSO, C. X. “**Preparation and Characterization of PVDF/CaCO₃ Composites**”. *Materials Science & Engineering B*, v.136, n.2-3, p.123-128, 2007.

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução e Objetivo e Justificativas.....	1
I.1 – Introdução.....	1
I.2 – Objetivo e Justificativas.....	8
 Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	 10
II.1 – Tecido Ósseo.....	10
II.1.2 – Processo de Formação Óssea.....	13
II.1.3 – Luxação e Fratura.....	14
II.1.4 – Processo de Cura de Fratura e Propriedade Piezoelétrica do Osso.....	16
II.2 – Dentes.....	18
II.3 – Biomateriais.....	20
II.3.1 – Definição.....	20
II.3.2 – Características de um Biomaterial.....	23
II.3.3 – Tipos de Biomateriais Aplicados.....	24
II.4 – Titânio.....	28
II.4.1 – Ligas de Titânio.....	29
II.4.2 – Propriedades Mecânicas do Titânio e suas Ligas.....	32
II.4.3 - Titânio como Superfície de Implante.....	33
II.5 – O Processo Laser.....	40
II.5.1 – Modificação de Superfície por Feixe de Laser.....	41
II.6 – Polifluoreto de Vinilideno.....	45
II.6.1 – A Estrutura Molecular e Cristalina.....	45
II.6.2 – Fase α (Forma II).....	47

II.6.3 – Fase β (Forma I).....	48
II.6.4 – Fase γ (Forma III).....	49
II.6.5 – Fase δ (Forma IV).....	50
II.6.6 – Procedimentos Usados na Conversão de uma Fase para Outra.....	51
II.6.7 - Processos de Obtenção de β -PVDF.....	52
II.6.8 - Comportamento Ferroelétrico.....	54
II.6.9 – Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas do PVDF.....	55
II.6.10 – Aplicações Biomédicas do PVDF.....	56
II.7 – Biocerâmicas.....	59
II.8 – Hidroxiapatita.....	62
II.8.1 – Propriedades da Hidroxiapatita.....	64
II.8.2 – Apatita não-Estequiométrica e Biológica.....	66
II.8.3 - Aplicações da Hidroxiapatita.....	67
II.9 – Métodos de Recobrimento.....	69
II.9.1 - Recobrimento por “Ion Sputtering”.....	69
II.9.2 – Recobrimento por “Plasma Spray”.....	70
II.9.3 – Recobrimento por Métodos Sol-Gel.....	72
II.9.4 – Recobrimento Eletrolítico.....	75
II.9.5 – Recobrimento Biomimético.....	77
II.9.6 – Recobrimento por Rota Polimérica.....	79
Capítulo III – Materiais e Métodos.....	81
III.1 – Materiais.....	81
III.1.1 – Titânio Comercialmente Puro - Ti cp.....	81
III.1.2 – Polímero Polifluoreto de Vinilideno – PVDF.....	81

III.1.3 – Hidroxiapatita – HA.....	82
III.1.4 – N,N-Dimetilacetamida – DMA.....	82
III.2 – Métodos.....	82
III.2.1 – Limpeza das Placas de Ti cp.....	82
III.2.2 – Tratamento de Superfície das Placas de Ti cp por Feixe de Laser.....	83
III.2.3 – Preparação dos Compósitos Ti-PVDF/HA – Método “Casting”.....	84
III.2.4 – Caracterização das Amostras.....	85
III.2.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
III.2.4.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).....	86
III.2.4.3 – Difração de Raios-X (DRX).....	86
III.2.4.4 – Análise de Tamanho de Partículas da Hidroxiapatita.....	87
III.2.4.5 – Medida de Espessura.....	87
III.2.4.6 – Ângulo de Contato.....	87
III.2.4.7 – Teste de Absorção de Água.....	90
III.2.4.8 – Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	90
III.2.4.9 – Teste de Resistência à Adesão.....	94
III.2.4.10 – Fotografia das Amostras.....	96
Capítulo IV – Resultados e Discussões.....	97
IV.1 – MEV das placas de Ti cp.....	97
IV.2 – EDS das placas de Ti cp.....	97
IV.3 – DRX das placas de Ti cp.....	99
IV.4 – Análise de Tamanho de Partículas da Hidroxiapatita.....	100
IV.5 – MEV das placas Ti cp revestidas com compósito PVDF/HA.....	101
IV.6 – EDS das placas de Ti cp revestidas com compósito PVDF/HA.....	102

IV.7 – DRX das placas de Ti cp revestidas com compósito PVDF/HA.....	103
IV.8 – Medida de Espessura.....	104
IV.9 – Ângulo de Contato.....	106
IV.10 – Teste de Absorção de Água.....	107
IV.11 - Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	109
IV.12 – MEV após Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	114
IV.13 - Teste de Resistência à Adesão.....	122
IV.13.1 – Teste de Adesão por Cisalhamento.....	122
IV.13.2 – Teste de Adesão por Descolamento.....	123
IV.14 – Fotografia das placas de Ti cp sem tratamento superficial a laser.....	125
IV.15 – Fotografia das placas de Ti cp com tratamento superficial a laser.....	126
 Capítulo V – Conclusões.....	 127
 Capítulo VI – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	 129
 Capítulo VII – Referências Bibliográficas.....	 130
 Capítulo VIII – Anexos.....	 159
Anexo 1 - Análise de Tamanho de Partículas da Hidroxiapatita.....	159
Anexo 2 – Medidas de espessura do filme compósito PVDF/HA formado e aderido na superfície de placas de Ti cp.....	164
Anexo 3 – Resultados do Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Níveis de organização de um típico osso longo, PARK (1984).....	13
Figura 2.2 – Desenhos esquemáticos mostrando o processo de reparação da fratura, por formação de novo tecido ósseo a partir do endóstio e do perióstio, JUNQUEIRA (1985).....	15
Figura 2.3 – Forma esquemática de um dente, PARK (1984).....	19
Figura 2.4 – Transformações alotrópicas do titânio puro, COLLINGS (1984).....	29
Figura 2.5 – Diagrama esquemático da estrutura esferulítica e a direção do crescimento radial das lamelas.....	46
Figura 2.6 – (a) Possíveis conformações estáveis para as ligações carbono-carbono e (b) conformações estáveis das cadeias de PVDF, SINÉZIO (1990).....	47
Figura 2.7 – Célula unitária do α -PVDF: (a) estrutura determinada por BACHMAN e LANDO (1981) e (b) projeção no plano “ab” e as setas indicam os momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.....	48
Figura 2.8 – β -PVDF: (a) célula unitária e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a orientação dos dipolos na cadeia.....	49
Figura 2.9 – Fase γ do PVDF: (a) célula unitária segundo TAKAHASHI e TADOKORO (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos dipolos na célula unitária.....	50
Figura 2.10 – Célula unitária da fase δ do PVDF: (a) projeção nos planos “ab” e “bc” segundo BACHMANN (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.....	51
Figura 2.11 – Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases do PVDF: T (temperatura), P (pressão) e E (campo elétrico), DAVIS (1978).....	52
Figura 2.12 – Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais, SPIEKERMANN (1995).....	63
Figura 2.13 – Estrutura atômica da hidroxiapatita, LEGEROS (1993).....	64

Figura 3.1 – Medida do ângulo de contato pelo método da gota séssil.....	88
Figura 3.2 – Medida do ângulo de contato pelo método da bolha captiva.....	88
Figura 3.3 – Ensaio de flexão em três pontos, GARCIA (1999).....	91
Figura 3.4 – Curva resposta do ensaio de flexão, GARCIA (1999).....	92
Figura 3.5 – Esquema da realização do ensaio de flexão em três pontos mostrando o recobrimento sob tração.....	93
Figura 3.6 – Dimensão dos corpos-de-prova utilizados no ensaio de flexão em três pontos.....	94
Figura 3.7 – Ilustração do teste de adesão por cisalhamento.....	95
Figura 3.8 – Fotografia do teste de adesão por cisalhamento.....	95
Figura 3.9 – Ilustração do teste de adesão por descolamento.....	96
Figura 3.10 – Fotografia do teste de adesão por descolamento.....	96
Figura 4.1 – MEV da superfície das placas de Ti cp: (a) e (b) antes do tratamento superficial a laser e (c) e (d) após tratamento superficial a laser.....	98
Figura 4.2 – EDS das placas de Ti cp após tratamento a laser.....	99
Figura 4.3 – DRX das placas de Ti cp com laser e padrões de raios-X.....	100
Figura 4.4 – Curva obtida da análise de tamanho de partículas da HA utilizada.....	101
Figura 4.5 – Imagens obtidas por MEV das estruturas do revestimento PVDF/HA.....	102
Figura 4.6 – EDS dos revestimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40.....	103
Figura 4.7 - Difrátogramas de raios-X: Hidroxiapatita-HA, padrão de difração da HA (ficha JCPDS nº 01-1008), Ti-PVDF e Ti-PVDF/HA-60/40.....	105
Figura 4.8 – Curva força-deflexão obtida do ensaio realizado com força máxima de aplicação de 300 N.....	110
Figura 4.9 – Curva força-deflexão obtida do ensaio realizado no regime plástico.....	112
Figura 4.10 – Curvas tensão-alongamento do ensaio de tração de filmes PVDF e PVDF/HA-70/30 e 60/40 obtidas em trabalhos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).....	113

Figura 4.11 - Fotografias das amostras de Ti-PVDF/HA antes e após ensaio de flexão em três pontos: (a) Ti-PVDF antes do ensaio, (b) Ti-PVDF após ensaio na condição de 300 N, (c) Ti-PVDF após ensaio na condição de regime plástico, (d) Ti-60/40 antes do ensaio, (e) Ti-60/40 após ensaio na condição de 300 N e (f) Ti-60/40 após ensaio na condição de regime plástico.....	114
Figura 4.12 – MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com polímero PVDF com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos com força máxima de aplicação de 300 N.....	116
Figura 4.13 – MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com filme compósito PVDF/HA-60/40 com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos com força máxima de aplicação de 300 N.....	117
Figura 4.14 - MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com polímero PVDF com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos na condição de regime plástico.....	118
Figura 4.15 – MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com filme compósito PVDF/HA – 60/40 com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos na condição de regime plástico.....	119
Figura 4.16 - MEV da extremidade, onde a amostra de Ti cp revestida com compósito PVDF/HA foi apoiada, com ampliações de 500 e 4000 vezes, após ensaio de flexão com força máxima de aplicação de 300 N.....	120
Figura 4.17 – MEV da extremidade, onde a amostra de Ti cp revestida com compósito PVDF/HA foi apoiada, com ampliações de 500 e 4000 vezes, após ensaio de flexão na condição de regime plástico.....	121
Figura 4.18 – Fotografias das amostras de Ti-PVDF/HA após ensaio de adesão por cisalhamento.....	123
Figura 4.19 – Fotografias das amostras Ti-PVDF/HA após teste de adesão por descolamento.....	124
Figura 4.20 – Fotografias das amostras sem tratamento a laser.....	125
Figura 4.21 - Fotografias das amostras com tratamento a laser.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 – Propriedades mecânicas obtidas para vários tipos de osso, PARK (1984).....	11
Tabela II.2 – Propriedades mecânicas da dentina e do esmalte, WATERS (1980).....	19
Tabela II.3 – Aplicações clínicas dos biomateriais, RATNER (1996).....	27
Tabela II.4 – Propriedades físicas do titânio, POLMEAR (1989) e LAMPMAN (1992)....	28
Tabela II.5 – Ligas metálicas de aplicação biomédica, NIINOMI (1998).....	30
Tabela II.6 – Composição química (%) para utilização do Ti cp (ASTM F67-00) e das ligas Ti-6Al-4V ELI* (ASTM F136-98) e Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-97a) como biomaterial.....	31
Tabela II.7 – Propriedades mecânicas do Ti cp e suas ligas, NIINOMI (1998) e NICHOLSON (2002).....	33
Tabela II.8 – Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PVDF, LOVINGER (1982)...	56
Tabela II.9 – Vários tipos de Fosfato de cálcio, AOKI (1991).....	61
Tabela II.10 – Comparação das propriedades mecânicas da HA sinterizada com tecidos calcificados de vertebrados, NAKAZAWA (1989).....	65
Tabela III.1 – Composição química do Ti cp e especificações da ASTM 265-99.....	81
Tabela III.2 – Parâmetros de configuração do feixe de laser, BRAGA (2007).....	84
Tabela IV.1 – Valores do ângulo de contato (θ) da superfície dos filmes de PVDF e compósitos PVDF/HA, com os respectivos desvios padrão, obtidos em trabalhos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).....	106
Tabela IV.2 – Valores do ângulo de contato (θ), com os respectivos desvios padrão, da superfície de Ti cp com e sem revestimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40.....	107
Tabela IV.3 – Resultados do teste de absorção de água dos filmes de PVDF e compósitos PVDF/HA nas proporções em massa de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 e 30/70.....	108
Tabela IV.4 – Resultados do teste de absorção de água para as amostras de Ti cp revestidas com filmes de PVDF e compósito PVDF/HA-60/40.....	109

Tabela IV.5 – Média dos resultados do ensaio de flexão em três pontos, realizado com força máxima de aplicação de 300 N, obtida para os sete corpos-de-prova de cada composição de Ti cp revestido com filme compósito PVDF/HA.....	110
Tabela IV.6 – Resultado do ensaio de flexão em três pontos realizado no regime plástico, para uma única amostra de cada composição de Ti cp revestido com filme compósito PVDF/HA.....	112
Tabela 4.7 – Resultados do ensaio de tração de filmes PVDF/HA, nas diversas proporções em massa, obtidos em trabalhos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).....	113

NOMENCLATURA E ABREVIÇÕES

Å	Ângstron
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
AsO ₄ ³⁻	Arsenato
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ba ²⁺	Bário
BaTiO ₃	Titanato de Bário
Br ⁻	Bromo
C	Carbono
C	Coulomb
Ca ²⁺	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CaF ₂	Fluoreto de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
cal	Caloria
CaP	Fosfato de Cálcio
Ca/P	Relação Cálcio/Fósforo
Cd ²⁺	Cádmio
Cl ⁻	Cloro
cm	Centímetro
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono

cos	Cosseno
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DATASUS	Banco de dados do Sistema Único de Saúde do Governo Brasileiro
DMA	N,N – Dimetilacetamida
EDX	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X
F ⁻	Flúor
Fe	Ferro
FTIR/ATR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier/Reflexão Total Atenuada
g	Grama
H	Hidrogênio
HA	Hidroxiapatita
He	Hélio
K	Grau Kelvin
K ⁺	Potássio
Kg	Kilograma
kHz	Quilohertz
kJ	Quilojoule
kV	Quilovolt
kW	Quilowatt
m	Metro
μm	Micrometro ou Micra
mA	Miliampère
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg ²⁺	Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
min	Minuto
mJ	Milijoule
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mm ²	Milímetro ao quadrado
mm/min.	Milímetro por minuto
mm/s	Milímetro por segundo
Mo	Molibdênio
MPa	Mega Pascal
Mr	Módulo de ruptura ou resistência à flexão
MS	Ministério da Saúde do Governo Brasileiro
N	Newton
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio
Na ⁺	Sódio
Nd-YAG	Neodímio – Ytrium Alumínio Garnet
Ne	Neônio
Ni	Níquel
nm	Nanometro
ns	Nanosegundo
ρA	Picoampère
O	Oxigênio
O ₂ ⁻	Oxigênio

OH ⁻	Hidróxido
Pb ²⁺	Chumbo
Pd	Paládio
PO ₄ ³⁻	Fosfato
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
ppm	Partes por Milhão
psi	Libra força por polegada quadrada (lbf/in ²)
Pt	Platina
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
SBF	“Simulated Body Fluid”
seg	Segundo
SiC	Carboneto de silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
SiO ₄ ⁴⁻	Silicato
Sr ²⁺	Estrôncio
Ta	Tântalo
tan	Tangente
Ti cp	Titânio comercialmente puro
V	Volt
V	Vanádio
VO ₄ ²⁻	Vanadato
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
W	Watt
W	Tungstênio

ZrO_2	Dióxido de zircônio
°	Grau
%	Porcentagem
<	Menor
>	Maior
°C	Grau centígrado
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Fases polimórficas do PVDF
θ	Ângulo de Contato (Graus)
2θ	Ângulo de Bragg (Graus)
Ω	Ohm

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS

I.1 – INTRODUÇÃO

Com o intuito de melhorar a qualidade de vida e aumentar a longevidade, o homem vem desde muito tempo utilizando materiais naturais ou sintetizados para suprir ou substituir órgãos ou tecidos deteriorados no corpo humano. São relatadas substituições de dentes por marfim ou dentina animal desde culturas antigas como a egípcia e inca. Os romanos, chineses e astecas, há aproximadamente 2000 anos, usaram ouro para substituir dentes, certamente por se tratar de uma das mais elementares necessidades de nossa espécie, a alimentação.

Estimulados por estes significativos avanços e na busca de melhores resultados, nossos ancestrais também utilizaram vidro e madeira para substituir os dentes. No entanto, somente no início do século XIX foram iniciados estudos sistematizados de pesquisas para encontrar materiais com características adequadas para restauração e substituição dos tecidos ósseos. A procura iniciou-se com materiais de origem biológica, como o caso dos enxertos ósseos, os quais são classificados como: autógenos, o osso é removido do mesmo indivíduo em que o enxerto será usado; isógenos, tecido ósseo removido de um indivíduo da mesma espécie, gêmeos idênticos, por exemplo; alógenos, tecido removido do cadáver de um indivíduo da mesma espécie, porém não relacionado geneticamente com o receptor e xenógenos ou hetero-enxertos, tecido retirado de um doador de uma espécie diferente do receptor, por exemplo, tecido animal implantado em receptor humano., HENCH (1993) e RATNER (1996).

Outras pesquisas foram e estão sendo realizadas com o objetivo de dispor de materiais de origem sintética com características que permitam diminuir ou mesmo eliminar o uso de materiais de origem biológica. No final do século XIX na França, Plaster foi pioneiro no uso de materiais para substituir o osso, como o amálgama que foi a única alternativa para restaurações dentárias durante 150 anos. O uso de materiais sintéticos e a aplicação de estruturas de engenharia alcançaram significativo crescimento a partir da segunda metade do século XX. As duas grandes guerras mundiais ofereceram importantes lições de compatibilidade de materiais com o corpo humano: polimetilmetacrilato e poliéster, HENCH (1993) e RATNER (1996).

Na necessidade de encontrar materiais confiáveis para serem utilizados como biomateriais, em especial em relação às propriedades mecânicas, a área dos biomateriais em sua constante evolução científica tem estudado novos materiais, que apresentem um conjunto de propriedades que permitam o desempenho e aplicações não atingidas pelos materiais convencionais ou tradicionais a serem empregados como biomateriais de implantes ortopédicos e odontológicos. Esses materiais são confeccionados a partir de metais, cerâmicas, polímeros, vidros e compósitos e devem apresentar requisitos essenciais como: biocompatibilidade (capacidade de funcionar com uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica), biofuncionalidade (capacidade de desempenhar uma função desejada, semelhante ao qual está substituindo) e processabilidade, WILLIAMS (1986) e KAWACHI (2000).

Em odontologia e ortopedia, os metais têm sido intensamente utilizados na maioria dos implantes que suportam grandes cargas. Dentre os materiais metálicos, o titânio comercialmente puro (Ti cp) tem sido utilizado com grande êxito por tratar-se de um material biocompatível, resistente à corrosão e com propriedades mecânicas que se assemelham às ligas áuricas, IDA (1982), PARK (1984), TAIRA (1989) e BEHR (2003).

Como característica desse tipo de metal, temos a sua densidade ($4,5 \text{ g/cm}^3$) que é consideravelmente menor do que a do ouro e do cobalto-cromo ($19,3$ e $8,5 \text{ g/cm}^3$, respectivamente), o que explica a sua leveza. Uma outra característica desse metal é a sua mínima condutividade térmica, que passa a ser um fator relevante na proteção dos tecidos circunvizinhos ao implante, além de sua biocompatibilidade que possibilita uma íntima aposição de fluidos fisiológicos, proteínas e tecido mole e duro sobre a superfície, BRANEMARK (1987).

A excelente resistência à corrosão é concedida pela presença de uma película de óxido que é formada na superfície do metal em milésimos de segundo de exposição ao oxigênio do meio ambiente. Esta camada, que atinge espessura de $30 \text{ \AA}$, isola o titânio dos líquidos e fluidos do meio fisiológico, sendo este fenômeno denominado passivação, NISHIOKA (2006).

Segundo BLACK (1971) não há material inerte, ou seja, todo implante colocado no organismo vivo sofre corrosão ou dissolução, interagindo de variadas formas com os tecidos ao redor. Por outro lado, sabe-se que todo material estranho ao organismo vivo

incita reação inflamatória, cujo tipo e intensidade dependem de vários fatores, dentre eles a composição química e física do material, o seu tamanho, a sua forma e as suas características de acabamento superficial, assim como a sua função, SALTHOUSE (1983), POHLER (1983) e SMITH (1983).

O aprimoramento dos implantes está ligado aos avanços tecnológicos e ao desenvolvimento de novos materiais. Apesar de existir diversos materiais disponíveis para este fim, a busca ainda se faz necessária com a finalidade de se obter materiais que incidem poucas reações inflamatórias, que suportem os esforços mecânicos sem sofrer fadiga, que possam ser esterilizados pelos meios rotineiros, que possam ser moldáveis à superfície do osso e que, se possível, estimulem a osteogênese.

Neste sentido, os materiais compósitos têm sido amplamente divulgados como possíveis biomateriais. Tais materiais são fundamentalmente constituídos por: uma parte (fase) predominante denominada matriz e de outra denominada de carga. Sendo que os materiais poliméricos são a grande maioria das matrizes utilizadas na constituição de um compósito. No entanto, podem ser utilizados vidros, carbonos ou metais. Os materiais utilizados como carga geralmente desempenham funções específicas, dentre estes materiais destacam-se os vitrocerâmicos, cerâmicas e metais. Por variar o tipo e a distribuição da carga no compósito, é possível obter uma ampla gama de propriedades mecânica e biológica e, portanto, otimizar a estrutura do implante e sua interação com os tecidos circunvizinhos. De fato, no próprio organismo, a maioria dos tecidos naturais é constituída de materiais compostos de 2 ou 3 fases, favorecendo as propriedades mecânicas e estruturais para cumprir as funções fisiológicas necessárias, EVANS e GREGSON (1998).

Os materiais compósitos têm um número de vantagens para serem utilizados em implantes ortopédicos e odontológicos, incluindo, em particular, a possibilidade de variar suas propriedades elásticas (módulo de elasticidade e rigidez) para permitir melhor compatibilidade mecânica com o osso e outros tecidos, mantendo alta resistência e durabilidade. Esta possibilidade tem levado a difundir o interesse no uso de tais materiais na substituição de junta do quadril, de chapas e pinos intramedulares para fixação de fratura. Outra vantagem destes materiais é a possibilidade de reforçar materiais convencionais tais como cimento ósseo e materiais de suporte, melhorando a durabilidade, EVANS e GREGSON (1998).

Próteses que substituam quadris lesados feitas de ligas de titânio com cabeças de alumina ou zircônia têm sido amplamente utilizadas no mundo todo, HENCH (1991). Aproximadamente meio milhão destes tipos de próteses já foram implantadas e este número aumenta na taxa de 100.000 por ano. Contudo, somente no Reino Unido, do total de 40.000 operações de substituição de quadril realizadas a cada ano, 18% são operações de revisão. Os problemas são devido à perda de fixação do implante por causa de sua bioinercia e/ou concentração de tensão relacionada à maior rigidez do implante do que a do osso natural. Portanto, há uma necessidade real de desenvolver uma “segunda geração” de implantes bioativos que promovam regeneração dos tecidos circunvizinhos, HENCH (1982), BONFIELD (1995), TOWNLEY (1995).

O sucesso clínico do implante requer a obtenção simultânea de uma interface estável com o tecido conectivo (tecido encontrado nos tendões, ligamentos, cápsula dos órgãos e derme) e um comportamento mecânico apropriado do implante com o tecido a ser substituído, HENCH (1991). Para uma substituição adequada do tecido duro o implante deve ser bioativo (promover uma ligação química na interface osso/implante), ter módulo de elasticidade semelhante e resistência superior a do osso, TANNER (1994).

Os materiais bioativos e bioabsorvíveis permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação química entre o tecido e o próprio material, também chamada de bioadesão, BRANEMARK (1987) e HENCH (1993). O implante necessita de uma estrutura superficial micromorfológica (rugosidade e porosidade), não só para assegurar a ancoragem mecânica do osso na superfície, mas também para ativar a osseointegração, conexão direta entre o osso neoformado e a superfície de um implante, BRANEMARK (1987).

Nos últimos anos estão sendo investigados e empregados diferentes métodos de preparação e modificação de superfície, tais como: tratamento químico, deposição de óxidos (óxido de titânio) e deposição de camadas bioativas ou mais especificamente de uma associação de ambas, visando aumentar a área específica dos implantes, melhorando o poder de ancoragem e possibilitando a osseointegração, ZAAT (1983) e BERMÚDEZ (2002). A literatura apresenta um grande número de trabalhos indicando a natureza química e morfológica da superfície e as reações físico-químicas interfaciais, ZAAT (1983). Devido ao grande problema de rejeição (encapsulamento por tecidos fibrosos) apresentado pelos materiais bioinertes, porém com excelentes propriedades mecânicas e a fragilidade das

biocerâmicas de fosfato de cálcio, mas com uma boa bioatividade, a alternativa para minimizar estes problemas, enquanto não se encontra um material similar ao osso, foi recobrir os implantes metálicos com biocerâmicas, SUCHANEK(1998), NONAMI (1998), HENCH (1998), CHAI (1999), MAO (1999), BROWNE (2000), METIKOS-HUKOVIC (2003).

Vários materiais não metálicos têm sido propostos como candidatos a ossos e/ou dentes artificiais, mas nenhum tem apresentado amplas aplicações. Do ponto de vista da biocompatibilidade, a hidroxiapatita (HA) têm mostrado ser o material cerâmico mais adequado para aplicação na área de implantes. Em sua forma natural, a HA (fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é o principal constituinte mineral dos dentes e ossos. As biocerâmicas de HA não exibem efeito de citotoxicidade. Isto mostra a sua excelente biocompatibilidade com os tecidos duros e também com tecidos da pele e do músculo. Além disso, a HA pode se ligar diretamente ao osso, HENCH (1991) e AOKI (1991).

Recobrimentos de hidroxiapatita em ligas de titânio (coatings) estão sendo utilizados na restauração óssea em hospitais do mundo todo. A modificação de superfície com hidroxiapatita (HA) produz um suporte funcional e quimicamente adequado possuindo grande área específica favorável para uma posterior ossointegração, garantindo uma melhor adesão do osso regenerado à superfície do implante e um menor tempo de ossointegração, que é “o grande sonho da implantodontia contemporânea e conseqüentemente do paciente”, SUCHANEK(1998), NONAMI (1998), HENCH (1998), CHAI (1999), MAO (1999), BROWNE (2000), METIKOS-HUKOVIC (2003).

Pesquisadores confirmaram a existência de uma diferença estatisticamente significativa favorecendo implantes recobertos sobre não recobertos, com relação ao tempo de crescimento ósseo e a força com a qual o osso adere aos implantes. As estimulações do crescimento do osso foram elevadas no caso dos implantes recobertos com hidroxiapatita. A nível molecular, mostrou-se que as cerâmicas de fosfato de cálcio (CaP) atuam como um substrato que facilita a diferenciação celular e deposição do colágeno, bem como a precipitação de CaP. O aumento local nas concentrações de cálcio e fosfato causa intensa calcificação e estabelece um gradiente de proliferação celular ósseo. Por causa desta propriedade vantajosa, as próteses recobertas com hidroxiapatita podem possivelmente superar a falha interfacial entre o implante metal/liga e o osso existente, aumentando assim os limites de tolerância cirúrgicos. A forte ligação interfacial entre metal/liga recoberto e

osso são importantes para prevenir micromovimentos na interface implante-tecido e conseqüentemente falha do dispositivo protético. Além disso, acredita-se que o recobrimento de CaP pode proteger o substrato metálico da corrosão, da dissolução e constitui uma verdadeira e eficaz barreira que torna menos intenso a cinética de difusão de íons metálicos ao organismo, CHAI (1999), METIKOS-HUKOVIC (2003) e VALLET-REGÍ (2004).

Estudos realizados no osso circunvizinho ao implante recoberto por hidroxiapatita, apresentou melhor comportamento do que outros materiais de implante, com grau de biomineralização mais alto e uma maior área superficial de interação osso/implante, em comparação com dispositivos sem recobrimento, podendo aumentar a capacidade biomecânica do sistema de suporte inicial de carga, THOMAS (1987), LIU (2002) e GAN (2004).

Experiências com implantes ortopédicos e dentários recobertos com HA nos Estados Unidos da América têm sido positivas, KAY (1992). No entanto, há problemas relacionados com perda óssea ao redor de implantes de Ti recobertos com HA devido sua elevada rigidez, SZIVEK (1994), TEIXEIRA (1995), RASHIMIR-RAVEN (1995). Também há relatos sobre degradação dos revestimentos de HA, HENCH (1991). Tais problemas têm sido explicados pela baixa qualidade dos revestimentos obtidos, devido à tecnologia de revestimentos de HA ser de difícil controle. Desta forma, a qualidade dos implantes recobertos com HA pode variar, dependendo do produtor, KAY (1992) e CHEANG (1996).

KOKUBO (1996) descobriu que o Ti quimicamente tratado é bioativo. Esta descoberta pode abalar a posição bem estabelecida dos revestimentos de HA. Todavia, os implantes de Ti, quimicamente tratados ou com revestimento de HA, são usados porque não há próteses melhores disponíveis no momento, SUCHANEK (1998).

Um dos enfoques mais interessantes para melhorar a segurança e diminuir a rigidez dos biomateriais de HA é a fabricação de compósitos polímero/HA. BONFIELD (1988) desenvolveu compósitos de polietileno/HA. Com o aumento da carga de HA na matriz polimérica, o módulo de Young e a bioatividade dos compósitos aumentam, enquanto a ductilidade diminui. Infelizmente, os compósitos polietileno/HA não são biodegradáveis. Além disso, a presença da bioinércia do polietileno diminui a capacidade do material de se

unir ao osso. Outros compósitos polímero/HA também têm sido desenvolvidos. Bons exemplos são os compósitos poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)/HA e poli(L-ácido láctico)/HA. Eles são biodegradáveis e bioativos, VERHEYEN (1992), ZHANG (1999), IGNATIUS (1996) e ATHANASIOU (1996).

Membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF) têm sido estudadas para diversas aplicações, no entanto para aplicações em regeneração tecidual óssea nada se observa na literatura, BUONOMENNA (2005), GHOSH (2005), PHAM (2005), GHOSH (2006), CHANG (2006). DE ROSSI (1988) cita o registro de ser o PVDF um material de características intermediárias em ensaios de compatibilidade sanguínea realizados através de teste *in vitro*.

URBAN (1994) refere-se ao PVDF como uma alternativa muito atrativa ao polipropileno. Em particular, o PVDF tem enorme extensibilidade e resistência ao deslizamento quando submetido à tensão, sendo menos susceptível a rupturas iatrogênicas (rupturas causadas pelo médico ou cirurgião). Além disso, estudos *in vivo* têm mostrado que o PVDF apresenta boa biocompatibilidade, pois induz uma reação tecidual mínima quando utilizado como linha de sutura em cirurgias cardiovasculares, URBAN (1994) e LAROCHE (1995).

Estudos *in vivo* para aplicação do polímero PVDF em regeneração óssea têm sido iniciados. PASCHOAL (2003) verificou que placas de osteossíntese associadas com PVDF resultam em maior quantidade de matriz óssea mineralizada na lesão, quando comparadas ao implante sem o polímero. Já CALLEGARI (2004) analisou a interface entre o polímero β -PVDF e o tecido muscular e ósseo de ratos, observando que a reação inflamatória ao redor dos tubos de PVDF implantados foi de pequena intensidade, com formação de tecido ósseo no interior dos tubos.

Devido ao crescente avanço tecnológico, novos materiais para implantes estão sendo testados a cada dia, como consequência também, da crescente necessidade de aperfeiçoamento e pelo surgimento de novas técnicas de tratamentos clínicos, para um número cada vez maior de pacientes acometidos por enfermidades e traumas, que ocorrem por esse mesmo avanço tecnológico, na forma, por exemplo, de acidentes automobilísticos ou até mesmo na prática de esportes radicais, PASCHOAL (2003).

Em função dessas considerações, é pertinente a elaboração de um estudo que tenha como objetivo o desenvolvimento de um novo material, o compósito PVDF/HA, para ser utilizado como revestimento de superfícies metálicas, por exemplo, Ti cp, com aplicação na área médico-odontológica.

1.2 – OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS

Titânio e ligas de titânio têm sido utilizados como material de implante com bastante sucesso na área médico-odontológica, devido às excelentes resistências mecânica e à corrosão. No entanto, a liberação de íons e óxidos metálicos, mesmo na mais favorável situação, pode conduzir à necrose de tecidos ao redor do implante. Para aumentar a resistência à corrosão, alcançar melhor biocompatibilidade e promover aderência biológica do implante com o tecido ósseo, recobrimentos de hidroxiapatita (HA) vêm sendo aplicados em implantes confeccionados em titânio comercialmente puro (Ti cp) e suas ligas, FERNANDES (1999), CLÉRIES (2000), KWEH (2000), METIKOS-HUKOVIC (2000) e ARIAS (2003).

Várias técnicas de deposição de HA vêm sendo utilizadas, como por exemplo, “Ion Sputtering” (IS), Aspersão por Plasma (“Plasma Spray” - PS), Sol-Gel (SG), eletrólise e processos biomiméticos, além de outros de menor interesse prático, que fornecem revestimentos de boa qualidade e aceitação pelo organismo, porém, com variações morfológicas e uniformidade inadequada (formação de aglomerados e trincas). Um outro problema está relacionado à interação Ti/HA afetada diretamente pela diferença de coeficiente de expansão térmica, interferindo na adesão da camada depositada, VOSSSEN (1978), ZELINSKY (1984), FISHER (1986), ABE (1990), BRINKER (1990), LE GEROS (1991), BRENDEN (1992), DHERT (1992), KOKUBO (1992), PANJIAN (1992), MARUNO (1992), LACEFIELD (1993), KLEIN (1993), MONMA (1993), PILLIAR (1993), DRISKELL (1994), TANAHASHI (1994), REY (1996), RUSSELL (1996), HADDOW (1998), HWANG (1999), ATTIA (2002), SANTOS (2005) e FOOK (2005).

Cada técnica deve ser capaz de preservar as propriedades químicas originais de cada material, apesar de fortemente aderidos. O sucesso no uso de implantes de titânio revestidos com HA requer uma forte aderência entre o material metálico e o cerâmico, para resultar em uma fixação biológica adequada. Um dos grandes problemas relacionados a tais

implantes é a perda de fixação, em virtude da falha de adesão entre os dois materiais. Desta, forma, o melhor recobrimento será aquele, no qual se obtenha uma união forte na interface metal/HA, mantendo as propriedades físico-químicas e biológicas da HA depositada, sem presença de poros, trincas ou outras imperfeições, FERNANDES (1999) e RIGO (1999).

Em especial, o polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF), reconhecidamente um polímero com boas propriedades ferroelétricas e biocompatibilidade, após sua descoberta na década de 70, vem sendo largamente empregado em diversas aplicações, principalmente os copolímeros de PVDF e compósitos com cerâmica (PZT, BaTiO₃ e CaCO₃), os quais são de grande interesse tecnológico pela versatilidade na obtenção de filmes finos e flexíveis para uso na área médico-odontológica, INDERHERBERGH (1991), GIMENES (2001) e RIBEIRO (2003).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar pela primeira vez a possibilidade de recobrir titânio comercialmente puro (Ti cp) modificado superficialmente por feixe de laser utilizando o compósito α -PVDF/HA, para investigar uma rota de deposição alternativa das já existentes. Uma vez que, trabalhos anteriores mostraram, através de testes de citotoxicidade (teste de biocompatibilidade *in vitro*) e ensaios mecânicos, que o polímero α -PVDF e o compósito α -PVDF/HA apresentam biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas para utilização como biomateriais na confecção de dispositivos médico-odontológicos, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – TECIDO ÓSSEO

O osso é considerado um órgão, formado por **células** e um material intercelular calcificado, a matriz óssea. As células são: 1. os **osteócitos**, que se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz; 2. os **osteoblastos**, produtores da parte orgânica da matriz; 3. os **osteoclastos**, células gigantes multinucleadas, relacionadas com a reabsorção do tecido ósseo e que participam dos processos de remodelação dos ossos, JUNQUEIRA (1985).

A cartilagem forma as primeiras estruturas de sustentação de nosso organismo antes mesmo de nascermos. Constituída por um tecido flexível e elástico, a cartilagem vai sendo substituída gradualmente pelo tecido ósseo, endurecendo cada vez mais pela adição de sais de cálcio e fosfato. Graças à presença de inúmeras fibras de colágeno e de uma proteína chamada osseína, a matriz óssea, ou tecido intercelular, adquire maior resistência. Os ossos são, portanto, constituídos de uma parte mineral e outra orgânica, que lhes conferem suas características gerais, fazendo com que sejam ao mesmo tempo flexíveis e duros, entendendo-se por dureza a resistência que os corpos oferecem à penetração, TOMITA (1999).

A parte inorgânica representa cerca de 50% do peso da matriz óssea. Os íons mais encontrados são o fosfato e o cálcio. Há também bicarbonato, magnésio, potássio, sódio e citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{4-}$) em pequenas quantidades. O cálcio e o fósforo formam cristais que estudos de difração de raios-X mostram ter a estrutura da hidroxiapatita, com a seguinte composição: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Nas micrografias eletrônicas, os cristais de hidroxiapatita aparecem sob a forma de agulhas ou tabletes alongados, medindo 40 x 25 x 3 nm. Esses cristais se arranjam ao longo das fibrilas colágenas e são envolvidos por substância fundamental amorfa. Os íons da superfície do cristal de hidroxiapatita são hidratados, existindo, portanto, uma camada de água e íons em volta do cristal. Essa camada é denominada capa de hidratação. A capa de hidratação facilita a troca de íons entre o cristal e o fluido intersticial, JUNQUEIRA (1985).

A parte orgânica da matriz é formada por fibras colágenas (95%) constituídas de colágeno e por pequena quantidade de substância fundamental amorfa que contém proteoglicanas e glicoproteínas. Entre as glicosaminoglicanas do tecido ósseo encontramos a condroitina-4-sulfato, a condroitina-6-sulfato e o queratossulfato, JUNQUEIRA (1985).

A associação de hidroxiapatita com fibras colágenas é responsável pela dureza e resistência característica do tecido ósseo. Após a remoção do cálcio, os ossos mantêm sua forma intacta, porém tornam-se tão flexíveis quanto os tendões. A destruição da parte orgânica, que é principalmente colágeno, pode ser realizada por incineração e também deixa o osso com sua forma intacta, porém tão quebradiço que dificilmente pode ser manipulado sem se partir, JUNQUEIRA (1985).

A tabela II.1 apresenta as propriedades mecânicas obtidas para vários tipos de osso. Os ossos, como matrizes de suporte do corpo, podem apresentar diferentes tipos de interação entre material orgânico e inorgânico, o que produz variações consideráveis nas propriedades mecânicas. A proporção entre ambos os componentes reflete o compromisso entre dureza (alto teor inorgânico) e elasticidade ou resistência à fratura (baixo teor inorgânico), PARK (1984).

Tabela II.1 – Propriedades mecânicas obtidas para vários tipos de osso, PARK (1984).

	Direção do teste	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência à Compressão (MPa)
Ossos da perna	Longitudinal			
Fêmur		17,2	121	167
Tíbia		18,1	140	159
Fíbula		18,6	146	123
Ossos do braço	Longitudinal			
Úmero		17,2	130	132
Rádio		18,6	149	114
Ulna		18,0	148	117
Vértebras				
Cervical		0,23	3,1	10
Lombar		0,16	3,7	5
Ossos esponjosos		0,09	1,2	1,9
Crânio	Tangencial	-	25	-
	Radial	-	-	97

As células ósseas ou osteócitos produzem a matriz óssea endurecida pelos sais de cálcio e fosfato. Entre os osteócitos encontramos nervos e capilares sanguíneos, responsáveis pela nutrição (oxigênio, nutrientes, hormônios) e eliminação de resíduos metabólicos dos ossos. Os capilares e nervos localizam-se no interior dos canais neurovasculares, formados por fibras colágenas que se dispõem concentricamente. Os

canais neurovasculares, mais os vasos capilares e os nervos constituem os osteônios e se dispõem longitudinalmente no interior do osso, TOMITA (1999).

A superfície externa do osso é chamada de periósteo, e a interna de endósteo. Ambas superfícies apresentam propriedades osteogênicas.

As principais funções do periósteo e do endósteo são nutrir o tecido ósseo, pois dos seus vasos partem ramos que penetram nos ossos pelos canais de Volkmann (canais perpendiculares ao osso, pelos quais passam os vasos sanguíneos), e servir de fonte de osteoblastos para o crescimento e reparação dos ossos, JUNQUEIRA (1985).

O formato e o tamanho diferenciam e classificam os ossos em três tipos: ossos longos, cujo comprimento supera a largura; ossos curtos, nos quais o comprimento e a largura são aproximadamente iguais; e ossos planos, de aspecto laminar, e ligeiramente recurvados, TOMITA (1999).

Um osso longo possui duas extremidades dilatadas denominadas epífises, revestidas por cartilagens que facilitam enormemente suas articulações. A região média do osso é a diáfise, sendo recoberta externamente pelo periósteo, uma membrana de tecido conjuntivo. As epífises, em sua parte central, são constituídas de osso esponjoso e possuem muitas cavidades intercomunicantes, externamente, são formadas por partes homogêneas de osso compacto, sem cavidades visíveis. Já a diáfise é constituída quase que totalmente de osso compacto. No interior das epífises encontramos uma substância avermelhada – a medula óssea vermelha – responsável pela produção de células sanguíneas. A medula óssea amarela, rica em gorduras, localiza-se no interior da diáfise, TOMITA (1999).

Os níveis de organização estrutural de um osso longo encontram-se ilustrados na figura 2.1.

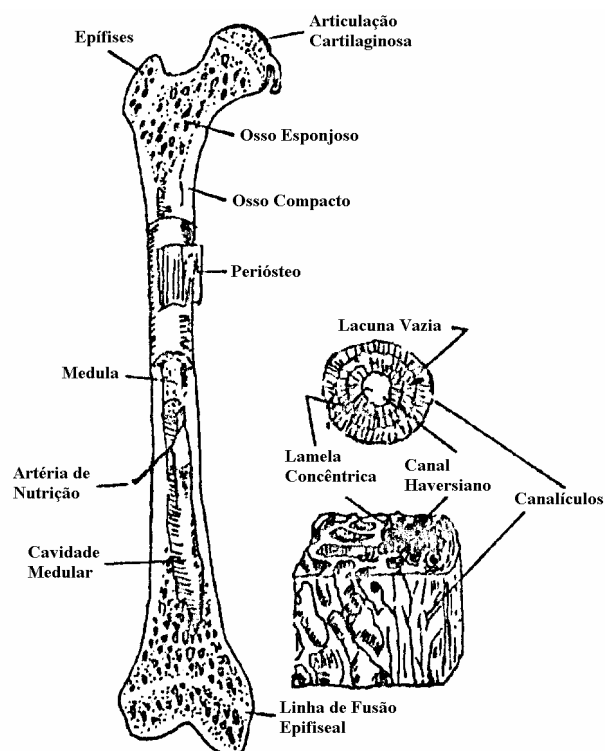


Figura 2.1 – Níveis de organização de um típico osso longo, PARK (1984).

II.1.2 – Processo de Formação Óssea

O tecido ósseo é formado ou por um processo chamado de **ossificação intramembranosa**, que ocorre no seio de uma membrana conjuntiva, ou pelo processo de **ossificação endocondral**. Este último se inicia sobre um modelo cartilaginoso, o qual é destruído gradualmente e substituído por tecido ósseo que se forma a partir de células vindas do conjuntivo adjacente. Tanto na ossificação intramembranosa como na endocondral, o primeiro tecido ósseo formado é do tipo primário (tecido imaturo com fibras colágenas dispostas irregularmente). Este é pouco a pouco removido e substituído por tecido secundário ou lamelar (tecido com fibras organizadas em lamelas de 3 a 7 μm de espessura, que, ou ficam paralelas umas às outras, ou se dispõem em camadas concêntricas em torno de canais com vasos, formando os sistemas de Havers: canais paralelos ao osso, pelo quais passam os vasos sanguíneos). Logo após o início da ossificação, começa também haver reabsorção. Portanto, durante o crescimento dos ossos podem-se ver, lado a lado, áreas de tecido primário, áreas de reabsorção e áreas de tecido secundário. Uma

combinação de formação e remoção de tecido ósseo persiste durante o crescimento do osso; no adulto isto também acontece, embora em ritmo muito mais lento, JUNQUEIRA (1985).

Portanto, o crescimento dos ossos consiste na formação de tecido novo, associada à reabsorção parcial de tecido já formado; deste modo, os ossos conseguem manter sua forma enquanto crescem, JUNQUEIRA (1985).

II.1.3 – Luxação e Fratura

A **luxação** ocorre quando as superfícies articulares entre os ossos se afastam. Depois de serem repostas no lugar, por um profissional competente, normalmente imobiliza-se a região afetada. Alguns dias depois a articulação já voltou ao estado normal, permitindo novamente a mobilidade, TOMITA (1999).

Já a **fratura** é o rompimento da estrutura óssea devido a fortes traumas (pancadas ou quedas). Pode afetar apenas uma parte do osso (fratura incompleta ou rachadura) ou romper osso em duas ou mais partes. Neste caso, o osso poderá perfurar a musculatura (fratura exposta) ou não. Apesar de sua resistência e dureza, o tecido ósseo é dotado de grande poder de regeneração (osteogênese), TOMITA (1999).

Nas fraturas ocorre sempre hemorragia local, pela lesão dos vasos sanguíneos do osso e do periósteo. Nota-se também destruição da matriz e morte de células ósseas junto ao local fraturado, JUNQUEIRA (1985).

Para que a reparação se inicie, o coágulo sanguíneo e os restos celulares e da matriz devem ser removidos pelos macrófagos. O periósteo e o endósteo próximos à área fraturada respondem com uma intensa proliferação de seus fibroblastos, que formam um tecido muito rico em células, constituindo um colar em torno da fratura e penetrando entre as extremidades ósseas rompidas [Figuras 2.2 (a) e (b)], JUNQUEIRA (1985).

Nesse anel ou colar conjuntivo, bem como no conjuntivo que se localiza entre as extremidades ósseas fraturadas, surge tecido ósseo imaturo, tanto pela ossificação endocondral de pequenos pedaços de cartilagem que aí se formam quanto por ossificação intramembranosa. Podem, pois, ser encontradas no local de reparação, ao mesmo tempo, áreas de cartilagem, áreas de ossificação intramembranosa e áreas de ossificação endocondral. Esse processo evolui de modo a aparecer, após algum tempo, um **calo ósseo**

constituído por tecido ósseo imaturo que formou de modo desordenado, mas que une provisoriamente as extremidades do osso fraturado [Figuras 2.2 (c) e (d)], JUNQUEIRA (1985).

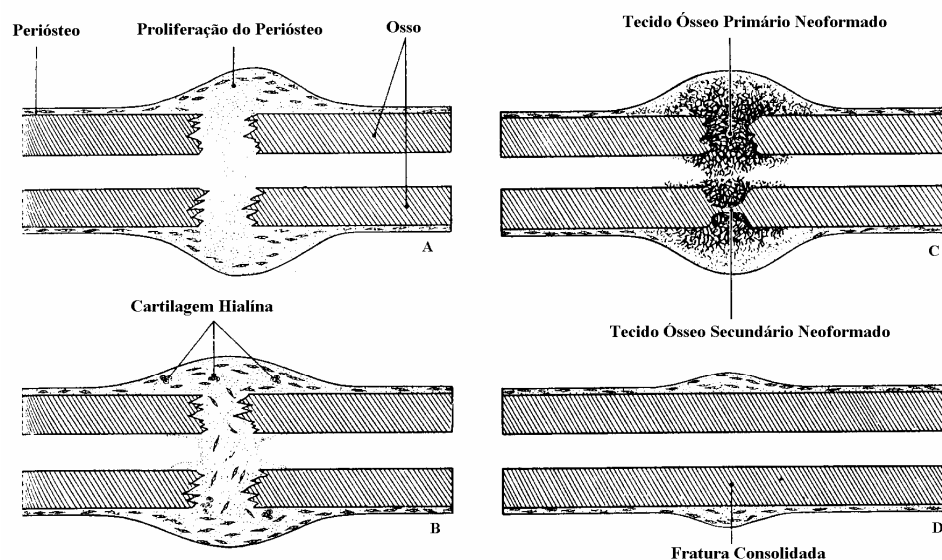


Figura 2.2 – Desenhos esquemáticos mostrando o processo de reparação da fratura, por formação de novo tecido ósseo a partir do endóstio e do perióstio, JUNQUEIRA (1985).

Com a volta gradual do osso às suas atividades, as trações normais à que está sujeito voltam a atuar e vão determinar a remodelação do calo ósseo. Como essas forças são as mesmas que atuaram durante o crescimento do osso, condicionando sua estrutura, a remodelação do calo irá reconstituir a estrutura que o osso possuía antes da fratura. Pouco a pouco o tecido ósseo primário do calo vai sendo reabsorvido e substituído por tecido ósseo lamelar, até que a estrutura que o osso apresentava antes da fratura seja totalmente refeita, JUNQUEIRA (1985).

Em crianças, esse processo é bem rápido, realizando-se em poucos dias. Em pessoas idosas, ele é muito lento, às vezes não ocorre sendo necessário empregar outras formas de

tratamento como a colocação de pinos ou parafusos; este tipo de tratamento também pode ser empregado em casos graves, TOMITA (1999).

II.1.4 – Processo de Cura de Fratura e Propriedade Piezoelétrica do Osso

No tratamento da fratura óssea, é óbvio que a condição dos fragmentos de fratura faz um importante papel na formação do calo ósseo. Recentemente, foi observado que um calo apareceu somente por causa da fratura. Küntcher e outros, contudo, provaram há vários anos atrás que a formação do calo poderia ser induzida por estímulo mecânico, térmico ou químico. Este fenômeno é conhecido como “calo sem fratura”, YASUDA (1977). MAATZ (1951) provou que semelhante formação de calo poderia também ser causada por tensão aplicada ao osso com uma mola inserida dentro da medula óssea de tibia canina. Seu método tem sido aplicado clinicamente no tratamento de fraturas.

Como afirmado acima, um calo será formado quando energia mecânica é aplicada ao osso. Aparentemente, portanto, o metabolismo das células ósseas é afetado pela energia mecânica, e a formação do calo periosteal (periósteo) está relacionada com o metabolismo. Eletrofisiologicamente, pode ser dito que as áreas ativas no osso *in vivo* sempre produz eletricidade. Isto é, um calo deve exibir atividade elétrica. Este fenômeno foi confirmado por aplicar tensão mecânica ao osso. Foi produzido um sinal elétrico que tinha a mesma forma ao do sinal mecânico. Este experimento mostrou que o osso tensionado produziu eletricidade e foi denominado “piezoeletricidade do osso” (Piezoeletridade é a capacidade de converter energia mecânica em energia elétrica). O fenômeno foi observado em osso vivo e morto. Além disso, a mesma piezoeletricidade é encontrada em osso descalcificado. Estas constatações foram primeiramente relatadas como “piezoeletricidade do osso” em 1953. Os experimentos quantitativos da piezoeletricidade no osso e tendão foram publicadas mais tarde em colaboração com FUKADA (1957). A magnitude da piezoeletricidade registrada na tibia humana enquanto se caminha foi encontrada ser aproximadamente de 300 microvolts. O mecanismo da piezoeletridade óssea relacionada às fibras colágenas foi relatado em 1957. As propriedades piezoelétricas de vários tipos de substâncias biológicas incluindo o colágeno e outras proteínas foram investigadas com detalhe por FUKADA (1964).

Falando de uma forma geral, as regiões ativas de tecido são eletricamente negativas comparadas com as regiões não ativas. Na proliferação do tecido ósseo depois de uma fratura, a parte de crescimento do osso mostra metabolismo ativo e foi encontrada ser negativamente carregada. Este potencial negativo produz uma corrente elétrica do tecido vizinho. Esta corrente elétrica tão bem quanto o estímulo mecânico produzido pelos músculos fazem um importante papel na proliferação do osso, YASUDA (1977).

Os dados mecânicos e eletrofisiológicos foram determinados em relação à formação do calo. A relação deste fenômeno pode ser ilustrada como a seguir:

Energia Mecânica → Eletricidade → Calo

A maior dificuldade na recuperação de pacientes com fraturas reside justamente na falta de forças estimulantes sobre o osso, devido ao repouso e as imobilizações inevitáveis durante o tratamento. Reduzindo desta forma, a atividade eletromecânica do osso, a osteogênese que conseqüentemente dificulta o processo de reabilitação.

A energia mecânica é parcialmente convertida em energia elétrica, a qual estimula o tecido ósseo. Portanto, pode-se concluir que a formação do calo ósseo está relacionada a estímulos elétricos. Se isto é verdadeiro, pode ser possível que somente corrente elétrica pode iniciar a proliferação óssea sem estímulo mecânico. Para provar isto, YASUDA (1977) realizou experimentos e constatou que o calo forma primeiro no pólo negativo e cresce em direção ao pólo positivo. Assim, a direção do crescimento do calo ósseo pode ser controlada por uma corrente elétrica, e um dielétrico pode levar a formação de calo, propondo que o mecanismo físico do crescimento do osso é dirigido por parâmetros elétricos, embora os aspectos bioquímicos desses processos ainda não foram determinados.

II.2 - DENTES

Os dentes são constituídos de duas partes, a coroa e a raiz. A raiz está implantada em orifícios próprios, os alvéolos, situados nos maxilares e mandíbula, sendo coberta por uma camada de cimento e fixada ao osso pela membrana periodontal (camada de tecido conexivo fibroso). A figura 2.3 mostra de forma esquemática a seção transversal de um dente, SUCHANEK (1998).

O **esmalte** é o tecido mais rico em cálcio e duro do corpo humano que cobre a coroa do dente, contendo 97% de sais de cálcio e apenas 3% de água e matéria orgânica (principalmente proteínas). Os cristais de HA são bem definidos e se encontram em estrutura de prisma, WATERS (1980) e PARK (1984).

A **dentina** é um tecido mineralizado, no qual a distribuição da matriz orgânica e minerais é similar a do osso compacto regular. Tal tecido constitui a maior parte do dente, tanto na coroa, onde é coberto pelo esmalte, como na raiz, onde é revestido pelo cimento, WATERS (1980) e PARK (1984).

O **cimento** é um tecido semelhante ao osso que cobre a raiz. A camada de cimento ao redor da raiz varia de 20-50 μm . Aproximadamente metade do cimento é inorgânico e metade é composta de material orgânico e água, WATERS (1980) e PARK (1984).

A **polpa** é um tecido mole contendo finas fibras de colágeno, células nervosas, vasos sanguíneos, vasos linfáticos, etc, WATERS (1980) e PARK (1984).

A **membrana periodontal** é formada principalmente de fibras colágenas e glicoproteínas (complexo proteína-polissacarídeo), WATERS (1980) e PARK (1984).

As propriedades mecânicas dos dentes estão sumarizadas na tabela II.2, os quais devem trabalhar sob tensão de aproximadamente 20 MPa, aplicada umas 3000 vezes por dia, sem falhas por fadiga e somente com uso moderado, WATERS (1980) e PARK (1984).

É de grande importância conhecer as características físico-químicas e propriedades mecânicas dos tecidos duros, porque eles fornecem parâmetros quantitativos necessários para o desenvolvimento de novos materiais para aplicação na área médico-odontológica. Os tecidos duros, isto é, ossos e dentes, são, de uma forma geral, compósitos cerâmico-orgânicos com microestrutura complexa, SUCHANEK (1998).

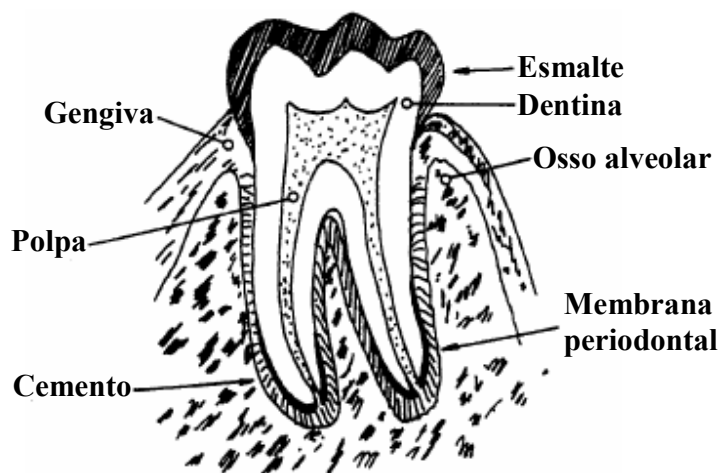


Figura 2.3 – Forma esquemática de um dente, PARK (1984).

Tabela II.2 – Propriedades mecânicas da dentina e do esmalte, WATERS (1980).

	Dentina	Esmalte
Resistência à compressão (MPa)	250-350	95-370
Limite proporcional em compressão (MPa)	160-170	70-350
Módulo de Young em compressão (GPa)	11-17	9-84
Resistência à tração (MPa)	21-53	10
Módulo de Young em tração (GPa)	11-19	-
Resistência à flexão (MPa)	245-268	76
Módulo de Young em flexão (GPa)	12	131
Resistência ao cisalhamento (MPa)	69-147	64-93
Limite proporcional em cisalhamento (MPa)	60	-
Módulo de cisalhamento (GPa)	6	-
Trabalho de fratura (J/m^2)	200-500	13 ^a 200 ^b

^aMedida paralela à orientação do prisma

^bMedida perpendicular à orientação do prisma

II.3 – BIOMATERIAIS

II.3.1 - Definição

Biomateriais, bioengenharia, engenharia biomédica, biotecnologia, biomecânica, liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos e medicina regenerativa são especialidades do conhecimento relativamente novas, cuja definição nem sempre é clara, sendo praticamente impossível evitar a superposição entre as áreas e temas. Por ordem de abrangência teríamos: biotecnologia (definida como uso de organismos vivos, suas células ou moléculas para a produção racionalizada de substâncias, gerando produtos comercializáveis), bioengenharia (aplicação dos princípios de engenharia ao estudo de processos biológicos, desenvolvimento de componentes, equipamentos e processos para prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças; reabilitação e promoção da saúde) e, por último, **Biomateriais** que é uma parte importante dos cerca de 300.000 produtos para a saúde, SOARES (2005).

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Governo Brasileiro), o setor “produtos para saúde” (PS) engloba quatro grupos, a saber, SOARES (2005) e INNOVATECH MEDICAL (2007):

- Materiais de uso em saúde: luvas, cateteres, seringas, stents (dispositivos metálicos implantados por cateteres no interior de artérias obstruídas pela arteriosclerose, seu objetivo é reabrir a artéria no local onde aconteceu a obstrução), próteses, etc.
- Equipamentos de uso em saúde: marcapassos, bisturis eletrônicos, bombas de cobalto, etc.
- Produtos para diagnóstico *in vitro*: meios de cultura, kits, etc.
- Materiais para uso em educação física, embelezamento ou correção estética.

Uma das definições correntes diz que “**Biomateriais** são materiais (sintéticos ou naturais; sólidos ou, às vezes, líquidos) utilizados em dispositivos médicos ou em contato com sistemas biológicos” enquanto que na definição clássica biomaterial é “parte de um sistema que trata, aumenta ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Grande parte dos “materiais de uso em saúde”, conforme definição anterior da ANVISA são

enquadrados como biomateriais: próteses, lentes, enxertos, stents, cateteres, tubos de circulação extra-corpórea e arcabouços (scaffolds) empregados em Engenharia de Tecidos (Tissue Engineering), entre outros, HELMUS (1995) e RATNER (1996).

A engenharia de tecidos é hoje fundamental ao exercício da medicina regenerativa e o mercado potencial de produtos desenvolvidos via Engenharia de Tecidos como pele, osso, cartilagem, etc. é estimado em cerca de 100 bilhões de dólares ao ano. Embora, a formação *in vitro* de tecidos necessite, em muitos casos, de um biomaterial (natural ou sintético) na forma de arcabouço para células, há uma tendência crescente de se considerar – dada a sua complexidade – a Engenharia de Tecidos como uma área à parte. Desta forma, o desenvolvimento e produção de biomateriais deve visar o seu uso direto e, também, o atendimento às necessidades dessas áreas correlatas, SOARES (2005) e WOODFIELD (2005).

A relação “biomateriais” e “nano” é maior do que se imagina, pois o desenvolvimento de produtos, passa, na maioria das vezes, pelo entendimento do papel da interação (em escala nano) do material com o meio biológico que definirá se haverá formação óssea (caso de hastes femorais ou implantes dentários) ou uma indesejável adesão plaquetária (caso das próteses endovasculares). Além disso, existem várias linhas de pesquisa voltadas para a produção de nanopartículas como carregadoras de fármacos ou para uso em terapias localizadas, SOARES (2005).

A rede NANOBIOTEC tem como objetivos gerais o encapsulamento de fármacos em nanopartículas para tratamento de diversas doenças como câncer, tuberculose e leishmaniose, entre outras; síntese e caracterização de fluidos magnéticos nanoparticulados para uso em diagnóstico e tratamentos de câncer e o desenvolvimento de nanobiosensores. As pesquisas se situam na interface biomateriais-nanotecnologia-fármacos, ou no que tem se chamado de ciência convergente, DURÁN (2004).

Dada a diversidade de produtos enquadrados no rótulo “biomateriais” houve a necessidade de se escolher um grupo que apresentasse relevância econômica, médica ou social. No seminário promovido pela ANVISA e ANS (Agência Nacional de Saúde Suplementar do Governo Brasileiro) sobre “Produtos para a Saúde: mercado e regulação”, foi apresentado pela ANVISA um estudo onde é sugerida uma priorização dos produtos para a saúde, a partir do impacto econômico e/ou alto valor unitário de cada um dos

produtos. A lista ainda é passível de modificações, em função de críticas e/ou sugestões recebidas e inclui, SOARES (2005):

- Cardiovascular: cardioversores/cardiodesfibriladores, cateteres, marcapassos, stents e válvulas cardíacas.
- Ortopedia: prótese de quadril, joelho e ombro, implantes de coluna, parafusos bioabsorvíveis, cimentos ortopédicos, âncoras e implantes neurológicos.
- Análises clínicas e kits diagnósticos.
- Terapia renal: equipamentos para hemodiálise, entre outros.
- Oftalmologia: lentes intraoculares, entre outros.
- Otorrinolaringologia: próteses auditivas, entre outros.

A priorização pela ANVISA considerou, para cada grupo: os gastos públicos (DATASUS/MS e hospitais-sentinelas); gastos privados (operadora de plano de saúde de grande porte); variações dos preços segundo a revista SIMPRO e dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior do Governo Brasileiro (MDIC/Sistema Alice) entre 2000 e 2004. Considerando os itens de maior impacto em cada grupo, os maiores gastos são com as áreas cardiovascular (variando de 56 a 80%), seguido pela ortopedia (de 20 a 36%), SOARES (2005).

Apesar de toda esta discussão a respeito da definição de um biomaterial, deve-se sempre lembrar que, o uso de biomateriais sem critérios de biossegurança estabelecidos (conjunto de ações voltadas para prevenção, minimização ou eliminação de riscos inerentes às atividades de pesquisa, produção, ensino, desenvolvimento tecnológico e prestação de serviços, riscos que podem comprometer a saúde, o meio ambiente ou a qualidade do trabalho desenvolvido), além de gerar problemas clínicos como o insucesso terapêutico, cria situação de conflito ético. Isso porque o paciente pode ser submetido a uma terapêutica sem o conhecimento dos riscos advindos, tanto por sua parte como do próprio profissional, BUGARIN (2007).

II.3.2 – Características de um Biomaterial

Os materiais utilizados como biomateriais devem satisfazer requisitos bem definidos para que o dispositivo possa ter um bom desempenho em determinada função e ter sucesso por longo período de tempo. Esses dispositivos devem ser altamente confiáveis.

DUCHEYNE e HASTINGS (1984) citam que os biomateriais exigem requisitos para terem sucesso quando usados em implantes. Alguns dos principais requisitos são:

- a) **Biocompatibilidade:** envolve dois fenômenos associados na mesma situação: implantes de materiais não podem ser afetados pelo meio fisiológico, e tecidos locais ou remotos e órgãos não podem sofrer danos pela presença desse material. Mas essa definição não inclui efeitos mecânicos ou geométricos. Esses requisitos são, na maioria das vezes fundamentais, a qualquer biomaterial que venha estar dentro de uma interação com o meio fisiológico. Efeitos adversos nos materiais de implantes são, por exemplo, corrosão de implantes metálicos e cerâmicos ou degradação de polímeros pela solução salina do corpo. Os efeitos locais desfavoráveis são caracterizados por necroses ou resorção do tecido (perda de substância devido a causas fisiológicas ou patológicas, reabsorção), reações celulares desfavoráveis, ação de bactérias que podem causar infecção e reações sistêmicas, tais como, hipersensibilidade, toxicidade e carcinogenicidade (substância que induz ao aparecimento de câncer ou leva sua incidência).
- b) **Propriedades mecânicas:** devem ser estudadas cuidadosamente, especialmente os implantes destinados à ortopedia; esses implantes possuem partes estruturais sujeitas a cargas de ciclo natural que podem ser altas, e também de valores variados. As propriedades como limite de escoamento, ductilidade, módulo de elasticidade, limite de resistência à fadiga, etc. são algumas características importantes. No caso de implantes cardiovasculares, defeitos mecânicos de válvulas cardíacas, por exemplo, podem ser fatais ou levar o paciente a uma nova cirurgia.
- c) **Baixo atrito e desgaste:** também são características a serem observadas. Atualmente tem-se feito combinações de alguns materiais para serem utilizados em superfícies deslizantes, por exemplo, no trabalho de um joelho artificial. Em articulações artificiais não é apropriada a utilização de partes que se atritam, onde ambas são de metal. Nessas situações, pequenas partículas que venham a se

desprender da superfície da junta podem trazer reações teciduais interferindo no desempenho total do dispositivo.

- d) **Dimensões apropriadas do implante:** as próteses devem ser de tal forma que possam ser implantadas sem causarem danos impróprios. Por exemplo em uma substituição de joelho, o implante de ser feito de uma tal forma que um mínimo de tecido deva ser removido.
- e) **Vida útil do dispositivo:** é um fator muito importante. É necessário que o implante mantenha sua funcionalidade por um determinado período. Funcionalidade, neste caso, pode ser definida, no caso de implantes permanentes, como o desempenho de uma função prevista sobre a vida útil total do paciente, ou até que a função tenha concluído o seu propósito, que é o caso de fixadores internos que servem para dar sustentação em fraturas. BOSCHI (1996) menciona que os maiores tributos dados a um material utilizado em implantes ortopédicos e odontológicos são biocompatibilidade e funcionalidade. A **funcionalidade** do biomaterial está relacionada ao conjunto de propriedades que dá a um determinado dispositivo a capacidade de desempenhar uma função desejada, semelhante ao qual está substituindo.
- f) **Possibilidade de esterilização:** os materiais destinados a implantes podem ser esterilizados de várias formas, incluindo os métodos de autoclave (entre 120 e 140°C), radiação gama e óxido de etileno. Dependendo do material, um desses métodos pode ser usado, tomando-se o cuidado de não usar aquele que venha afetar as propriedades do material.

Atualmente, somente alguns poucos materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos satisfazem simultaneamente estes requisitos.

II.3.3 – Tipos de Biomateriais Aplicados

No vasto campo dos biomateriais podemos encontrar inúmeros materiais avaliáveis que podem ser classificados em 4 classes: metais, polímeros, cerâmicas e compósitos.

Os **metais** são utilizados basicamente em implantes ortopédicos e dentários. Os primeiros implantes metálicos desenvolvidos foram placas e parafusos de uma liga de

vanádio. Muitos metais são utilizados em implantes, tais como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, e W, como também as ligas metálicas Co-Cr, Co-Mo, Co-Ti e Ti-W. Os metais e ligas metálicas podem ser tolerados no organismo por um determinado período, não sendo geralmente suportados por longos períodos. A biocompatibilidade dos implantes metálicos é fortemente influenciada pela corrosão do mesmo. Quando ocorre corrosão pode-se comprometer as propriedades mecânicas do implante metálico, como também pode haver enfraquecimento das interações implante-metal, comprometendo a fixação do mesmo. Além disso, os produtos de corrosão migram para os tecidos na região do implante, trazendo efeitos indesejados, GIMENES (2001).

Os **polímeros** biocompatíveis são aplicados na ortopedia, cirurgia maxilofacial, odontologia, neurocirurgia, gastroenterologia e cardiologia.

Atualmente o uso destes materiais concentra-se na substituição de juntas e articulações, artérias artificiais, válvulas do coração, recobrimento de marcapasso, preenchimento dental, implantes protodônticos, lentes de contato extra e intraocular, peles artificiais, reconstituição de nervos, sensores implantáveis e órgãos artificiais. O uso de polímeros sintéticos requer um conhecimento detalhado do material e sua relação com o organismo, já que quimicamente, muitos biopolímeros são ativos em ambiente fisiológico. Dentre os biomateriais poliméricos destacam-se os metacrilatos poli(metil metacrilato) (PMMA), poli(etil metacrilato) (PEMA), butil benzilftalato (BBP), utilizados na odontologia no restabelecimento da perda de dentes e tecidos; os biodegradáveis alifáticos tais como o ácido polilactato (PLA) e o ácido poliglicólico (PGA) utilizado como cápsula para medicamentos e sensores implantáveis. O copolímero poli(hidroxibutirato-hidroxivalerato) (PHB/PHV) tem sido bastante utilizado devido sua propriedade biodegradável. As poliuretanas insaturadas destacam-se por apresentar ótima compatibilidade com o sangue e baixo nível de estimulação da atividade hepática (coagulação), GIMENES (2001).

As **cerâmicas**, em geral, são biologicamente mais aceitas que os polímeros e metais, já que são bastante estáveis quimicamente. São empregadas na sustentação de órgãos e substituição parcial de ossos, já que apresentam alta resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste. Entre as cerâmicas destaca-se a alumina sintetizada, usada em próteses e implantes que suportam altas cargas; na odontologia os biovidros

(vitrocerâmicas) são largamente empregados nas restaurações do tecido dental rígido na forma de coroas e pontes, HENCH (1998) CHRISTEL (1988).

Embora os materiais cerâmicos sejam bem aceitos no organismo, encontra-se na literatura problemas toxicológicos relacionados com a liberação de partículas devido ao desgaste do material, WILLIAMS (1981) e SMITH (1982).

Os **materiais compósitos** constituem a classe dos biomateriais que mais vem sendo estudada nos últimos anos. Revendo as novas tendências de materiais implantáveis, pode-se perceber que o presente e o futuro dos biomateriais envolve cada vez mais o uso de sistemas multicomponentes, BONFIELD (1987).

Os compósitos do polímero PMMA e fibras de epoxi foram utilizados com sucesso em implantes de dentes e juntas ortopédicas, onde se requer um material que suporte altas cargas, SÓLTESZ (1988). Nos últimos anos tem-se pesquisado compósitos de fibras de carbono/cimento ósseo (apatita) para utilização em restauração e preenchimento ósseo, PILLIAR (1976), ISHIDA (1985) e CASTALDINI (1987).

A tabela II.3 lista alguns biomateriais sintéticos e relaciona algumas de suas aplicações.

Sob o aspecto da função e do risco de morte para os paciente, os biomateriais podem ser classificados em três classes: I, II e III. Os materiais da **classe I** apresentam baixo risco. Estes biomateriais representam 40% deste mercado e apresentam mínimo potencial de dano ao paciente. Compreendem produtos de uso comum como gases, esparadrapos e instrumento cirúrgico. Os materiais de **classe II** apresentam risco médico e representam 50% dos biomateriais, incluem-se nesta classe lentes de contato, cama de hospital e próteses de cotovelo, por exemplo. Os biomateriais de **classe III**, que apresentam alto risco, representam 10% dos biomateriais aplicados. Trata-se de dispositivos cuja ação representa manter a vida ou apresentam potencial para conduzir a cicatrização. Compreendem materiais como dilatadores coronários (stents), implantes de seios, aparelhos de marca-passo, etc, ELLINGSEN (2003).

Tabela II.3 – Aplicações clínicas dos biomateriais, RATNER (1996).

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Metais e ligas Aço inoxidável Titânio Ligas de titânio Ligas Co-Cr Ligas Ni-Cr Tântalo	Alta resistência à tensão, alta resistência ao desgaste, energia de deformação alta.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda de propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade.	Fixação ortopédica, implantes dentários.
Polímeros Polietileno Politetrafluoretileno Poliéster Poliuretano Polimetilmetacrilato	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade.	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Suturas, artérias, maxilofacial, cimento, tendão artificial, oftalmologia.
Cerâmicas e vidros Alumina Zircônia Carbono Fosfato de cálcio Porcelana Vidros bioativos	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão.	Baixa resistência à tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e artérias artificiais.
Compósitos Fibras de carbono Resina termofixa Fibra de carbono termoplástico Fosfato de cálcio/colágeno	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à tensão.	Material de fabricação incompatível.	Válvula cardíaca artificial, implantes de junta de joelho.

II.4 – TITÂNIO

O titânio, cujas propriedades estão resumidas na tabela II.4, é o nono elemento por ordem de abundância, presente na crosta terrestre e o quarto em uso atrás apenas do ferro, alumínio e magnésio. Teve seu descobrimento no ano de 1794 pelo reverendo inglês William McGregor e foi isolado por Lars Frederik Nilson e Peterson em 1887. Na natureza encontra-se combinado quimicamente na forma da ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2), COLLINGS (1984) e LEE (1996).

Tabela II.4 – Propriedades físicas do titânio, POLMEAR (1989) e LAMPMAN (1992).

Densidade	4.510 Kg.m^{-3}
Estrutura eletrônica	(Ar) $4s^2 3d^2$
Estados de oxidação	+2, +3, +4
Temperatura de fusão	1.668°C
Coeficiente de dilatação	$8,64 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Condutividade térmica (25°C)	$21,9 \text{ W (m K)}^{-1}$
Condutividade elétrica (20°C)	$2,38 \times 10^6 \text{ (}\Omega.\text{m)}^{-1}$
Suscetibilidade magnética	$1,25 \times 10^{-6}$

Em nossos dias, mais de 90% desse mineral está relacionado com a utilização de pigmentos e cargas na indústria de tintas, em alguns materiais plásticos, na indústria do papel ou na indústria cerâmica. Apenas cerca de 10% encontra aplicação na indústria metalúrgica, na forma de titanato de ferro (FeTiO_3) para adições em aços, ou para a elaboração de titânio metálico e suas ligas, LEE (1996).

A obtenção do titânio na forma metálica é complexa, devido a seu grau de reatividade com o oxigênio, nitrogênio e carbono, a temperaturas elevadas. Entretanto, o procedimento desenvolvido pelo alemão Kroll em 1937, aliado às técnicas modernas de extração e refino, permite a obtenção de grandes quantidades do metal para a produção de graus comerciais de titânio (titânio comercialmente puro – Ti cp), suas ligas e para uso em sistemas metálicos como elemento de liga. Desde então, o titânio tem sido empregado em um número de aplicações, dentre elas as biomédicas, POLMEAR (1989) e ASKELAND (1996).

Além das propriedades descritas na tabela II.4, o titânio é um elemento alotrópico, isto é, existe em mais de uma forma cristalográfica. O titânio puro, da temperatura

ambiente até 882,5°C, exibe estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hc) e em tal faixa, esta estrutura é denominada fase α , figura 2.4. Em 882,5°C o titânio sofre transformação alotrópica e passa a apresentar estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), conhecida como fase β . Em 1.668°C o titânio se funde e sua evaporação ocorre na temperatura de 3.260°C, COLLINGS (1984), LAMPMAN (1992) e LONG (1998).

Esta transformação alotrópica possibilita a realização de tratamentos térmicos com transformação total. O diferente comportamento frente à deformação dos tipos de redes permite dispor de um metal resistente e pouco deformável à temperatura ambiente (fase α) e facilmente deformável, mediante aquecimento (fase β). No entanto, sua baixa condutividade térmica origina problemas de aquecimento locais, dificultado os tratamentos térmicos, LAMPMAN (1992).

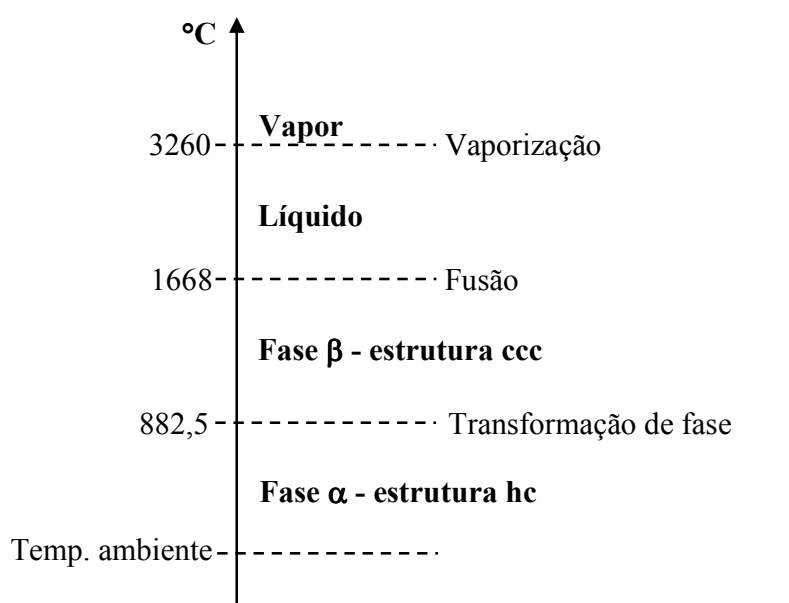


Figura 2.4 – Transformações alotrópicas do titânio puro, COLLINGS (1984).

II.4.1 – Ligas de Titânio

O principal objetivo da adição de Elementos de liga ao titânio está associado à mudança de equilíbrio termodinâmico das fases α e β . Através de tratamentos térmicos ou termomecânicos pode-se obter grandes variações microestruturais, alterando-se significativamente suas propriedades. A adição de alguns elementos ao titânio puro altera a

temperatura e a estabilidade das formas alotrópicas. Alguns elementos resultam na estabilização da fase α , aumentando a temperatura de transformação alotrópica, enquanto outros estabilizam a fase β , diminuindo a temperatura desta transformação, COLLINGS (1984) e NIINOMI (1998).

Os elementos que estabilizam a fase α , chamados de elementos alfa-gênicos, são os metais simples dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e os elementos intersticiais hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Os elementos estabilizadores da fase β , chamados de elementos beta-gênicos, são os metais de transição vanádio, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres, isto é, os metais com afinidade com o Ti e que apresentam a banda de elétron “d” (subnível “d”) não-ocupada ou parcialmente ocupada, COLLINGS (1984).

As ligas à base de titânio mais utilizadas para aplicação como biomaterial são apresentadas na tabela II.5, NIINOMI (1998).

Tabela II.5 – Ligas metálicas de aplicação biomédica, NIINOMI (1998).

Liga	Normas	Microestrutura
Ti cp	ASTM F67, ASTM E112, ISO 5832-2	α
Ti-6Al-4V ELI**	ASTM F136, ASTM F620, ISO 5832-3	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	ASTM F1108, ASTM F1472	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb*	ASTM F1295, ISO 5832-11	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe*	ISO 5832-10	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-3Mo-4Zr	-	$\alpha + \beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd*	-	$\alpha + \beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd*	-	$\alpha + \beta$
Ti-13Nb-13Zr*	ASTM F1713	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe*	ASTM F 1813	β

*Ligas desenvolvidas especialmente para aplicações biomédicas.

**ELI – extra low intersticial

O titânio tem grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, todos formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e a resistência mecânica. Uma vez que o oxigênio é, normalmente, o elemento intersticial mais importante em termos de alteração das características mecânicas do titânio, é comum expressar o efeito total destes elementos

intersticiais como “oxigênio equivalente”. É importante observar que efeitos benéficos do oxigênio nas propriedades do titânio deixam de existir acima de 3000°C, MEI (1988).

Como os elementos intersticiais reduzem a tenacidade do titânio e suas ligas, tanto à temperatura ambiente como às baixas temperaturas, aplicações onde existe elevado nível de solicitação mecânica exigem o emprego de ligas do tipo ELI (“Extra low intersticial”), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos. Além disso, a elevada solubilidade do oxigênio resulta em outro problema peculiar no processamento do titânio e suas ligas. Ao lado da oxidação superficial, normalmente esperada, o oxigênio se difunde em uma camada superficial, endurecendo-a por solução sólida, WEISS (1996).

As normas internacionais ISO 5832-2 (1999) e ASTM F67-00 (2002) determinam quatro graus de Ti cp para aplicação médica, sendo que os distintos graus classificam-se em função da quantidade de elementos intersticiais minoritários que contém o Ti cp, bem como as normas para as ligas Ti-6Al-4V [ISO 5832-3 (1999) e ASTM F136-98 (1998)] e Ti-6Al-7Nb [ISO 5832-11 (1999) e ASTM F1295-97a (1997)], pois além das microestruturas, a pureza dos metais é muito importante para aplicação como biomateriais. A tabela II.6 mostra a composição química para utilização do Ti cp e das ligas Ti-6Al-4V ELI* (ASTM F136-98) e Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-97a) como biomaterial.

Tabela II.6 – Composição química (%) para utilização do Ti cp (ASTM F67-00) e das ligas Ti-6Al-4V ELI* (ASTM F136-98) e Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-97a) como biomaterial.

Elementos (% máx.)	T cp (Grau 1)	Ti cp (Grau 2)	Ti cp (Grau 3)	Ti cp (Grau 4)	Ti-6Al-4V ELI	Ti-6Al-7Nb
N	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,009
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25	0,25
O	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13	0,20
Al	-	-	-	-	5,5-6,5	5,5-6,5
Nb	-	-	-	-	-	6,5-7,5
Ta	-	-	-	-	-	0,50
V	-	-	-	-	3,5-4,5	-
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

II.4.2 – Propriedades Mecânicas do Titânio e suas Ligas

As propriedades mecânicas de maior interesse em ligas de titânio correspondem à resistência mecânica, à ductilidade e à tenacidade. A microestrutura metalúrgica dessas ligas afeta, de forma significativa, o comportamento mecânico das mesmas. O limite de resistência à tração das ligas de titânio pode variar desde 500 MPa, para o caso do titânio comercialmente puro, até 1.500 MPa para ligas β endurecidas; para ligas $\alpha + \beta$ tem-se um valor em torno de 900 a 1.300 MPa, FLOWER (1990).

As propriedades mecânicas do Ti e suas ligas são apresentadas na tabela II.7. O módulo de elasticidade destes materiais é de aproximadamente 110 GPa, o qual é a metade do valor de outros metais como aço inoxidável para uso cirúrgico ou as ligas cromo-cobalto. Este fato representa uma característica importante, pois comparativamente um módulo de elasticidade próximo ou compatível com o osso diminui os fenômenos de tensões nos tecidos ósseos vizinhos. Conseqüentemente, a remodelação óssea poderá ser favorecida, PARK (1984), BOYER (1994), BREME (1995), WANG (1996), KHAN (1999) e NICHOLSON (2002).

A importância da semelhança entre os módulos de elasticidade dos materiais (osso e implante), segundo BELANGERO (1988), reside na redistribuição da carga que se faz entre o osso e o implante. Assim, quanto mais rígido for o implante, maior será a quantidade de carga absorvida por ele, fazendo com que o osso subjacente seja protegido. Esta situação favorece a remodelação óssea adaptativa, neste local, que se manifesta através da atrofia cortical e do aumento da porosidade do tecido ósseo. Isto é, não existindo uma boa compatibilidade mecânica entre o implante e o osso, este poderá sofrer alterações em sua estrutura. A utilização de materiais com módulo de elasticidade semelhante ao do osso, produzirá uma situação inversa, com manutenção da estrutura e, portanto, propriedades mecânicas normais deste tecido ósseo, VAN VLACK (1970), CHRISTEL (1987) e BELANGERO (1988).

A resistência à fadiga é um fator crítico na vida útil do implante devendo suportar cargas cíclicas de flexão-torsão que conduzem a ruptura e degradação mecânica associada. Isso justifica o Ti cp não ser utilizado em situações que excedam a tensão 200 MPa, e suas ligas, principalmente, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb a tensão de 700 MPa, pois sofrem

deformação permanente, WANG (1996), AKAHORI (1998), NIINOMI (1998), NICHOLSON (2002).

Tabela II.7 – Propriedades mecânicas do Ti cp e suas ligas, NIINOMI (1998) e NICHOLSON (2002).

Ligas	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
Ti cp	240-550	105
Ti-6Al-4V	860-930	110
Ti-6Al-7Nb	900-1050	105

II.4.3 - Titânio como Superfície de Implante

O titânio como superfície de implante reúne características específicas como instabilidade, energia de superfície, biocompatibilidade e maleabilidade. A energia superficial, capacidade de escoamento, permite que o sangue se espalhe homogeneamente sobre o implante facilitando a adesão de rede de fibrina e a proliferação celular, caracterizando sua biocompatibilidade. Esta seqüência de qualidades faz do titânio o material de eleição para a maioria dos sistemas de implantes. A instabilidade leva à formação de uma camada de óxido estável que impede que ocorra descarga de íons no organismo, CARVALHO (2002).

O titânio apresenta diferentes graus de pureza, o comercialmente puro (cp) é de escolha. Quatro graus compõem esta apresentação: **grau I** o mais puro e mais maleável, o **grau IV** possui contaminantes em quantidades aceitáveis, é o mais rígido. Alguns sistemas de implante empregam a liga composta de titânio, alumínio e vanádio, por possuir maior resistência mecânica, em geral sistemas que usam plataforma de assentamento protético em hexágono interno, CARVALHO (2002).

As diferenças entre o Ti cp e a sua liga é que essa forma uma camada mais espessa de vários óxidos, e possui menos flexibilidade (resiliência). Entretanto, algumas pesquisas demonstram que não há diferença na qualidade da interface osteointegrada em longo prazo, MISCH (2000) e CARVALHO (2002).

Clinicamente, o óxido de Ti é muito estável e inerte, não se quebra sob condições fisiológicas. A superfície do titânio perde essa passividade, quando contaminada, e o óxido

altera sua composição. A resposta inflamatória resultará em um tecido de granulação que levará à perda da osseointegração, WEN (1997).

A influência da superfície macroscópica e microscópica na perda óssea marginal de implantes unitários cônicos foi estudada por NORTON (1998), o qual analisou radiograficamente 33 implantes por um período de quatro anos, em paciente de ambos os sexos e idade variando entre 17 a 71 anos. A camada da superfície de Ti cp foi modificada por jateamento com partículas de óxido de titânio que proporcionou uma rugosidade granular na superfície de 1 a 3 μm . A média acumulativa da perda óssea nos implantes foi de:

- 0,42 mm e 0,40 mm de um a dois anos;
- 0,54 mm e 0,43 mm de dois a três anos;
- 0,51 mm e 0,24 mm de três a quatro anos;
- 0,62 mm e 0,60 mm para implantes passados da revisão de quatro anos.

PILLIAR (1998) realizou uma revisão de literatura sobre superfície de implantes, textura e porosidade, na qual comparou macroscopia e microscopia, assim como dimensões desta superfície de implantes usinados, jateados com Ti ou liga de Ti, superfície com ataque ácido, plasma spray de titânio, plasma spray de hidroxiapatita e superfície de liga de Ti com poros (Ti-6Al-4V). Segundo o autor, implantes que possuem superfícies porosas ou modificadas quimicamente parecem ser mais promissores quando comparados com implantes usinados (superfície lisa).

HALL (2000), em experimentos com osso de 19 coelhos, por um período de três meses, analisou quantitativamente e qualitativamente implantes de Ti cp e liga de Ti-6Al-4V em dois grupos, um com jateamento de partículas de 25 μm de óxido de titânio e outro com partículas de 75 μm . Removidos após três meses, os implantes de Ti cp foram consideravelmente melhores em estabilidade no leito ósseo comparado com a liga de titânio, assim como na interface metal/osso apresentaram maior contato, porém no volume ósseo as ligas mostraram maior quantidade. Contudo, não houve diferenças estatísticas significantes nos resultados.

DAVIS (1998) demonstrou o mecanismo de integração óssea em implantes usinados e tratados com ácido, e a diferença entre o crescimento ósseo durante a cicatrização nos dois tipos de implantes, que apresentaram três fases: 1º osteocondução, migração de células inflamatórias (macrófagos, neutrófilos, fibroblastos) e diferenciação das células osteogênicas na superfície, formando um arcaboço de tecido conjuntivo temporário, que depende do desenho da superfície do implante; 2º atividade osteoblástica, formação de osso “*novo*” resultado da mineralização da matriz interfacial; 3º resposta do tecido é a remodelação e criação de osteócitos “de novo” na interface implante/osso. O autor concluiu que o tratamento de superfície promove um desenho diferente e otimiza as três fases do reparo.

ORSINI (2000) realizou um estudo com 10 implantes usinados e 10 implantes jateados, ambos submetidos ao ataque com ácido hidrófluorídrico a 1% e ácido nítrico a 30%. Análise por MEV demonstrou que o tratamento de superfície proporcionou uma rugosidade de 2,5 µm, assim como remoção das impurezas e micro-partículas residuais através do ataque ácido, melhorando a ancoragem e osteointegração.

SYKARAS (2000) em uma revisão de literatura com implantes endósseos de diferentes categorias, desenhos e topografias de superfície, analisou os efeitos e significados no processo de osseointegração. Demonstrou que vários parâmetros afetam a histologia e biomecânica, tais como: diâmetro, comprimento, desenho, material, superfície, tempo e local de implantação, entre outros.

WENNERBERG e ALBREKTSSON (2000) sugeriram um guia para padronizar a evolução topográfica na superfície de implantes orais, que inclui método para medir (“confocal laser scanning microscopy”), área sugerida para medir (topos, vales e alas em três diferentes áreas medidas) e processo de filtragem (meio para valores da rugosidade).

HALL (2000) apresentou um método para modificar a superfície de implantes através de diferentes métodos físicos. Na camada de óxido de titânio se dá a criação de poros com modificações de desenhos, espessura, rugosidade e textura. A superfície essencialmente de óxido de titânio foi parcialmente cristalizada e apresentou uma excelente qualidade de reter líquidos pela sua topografia, 1 a 2 µm, esta camada apresentou-se fortemente aderida ao metal e não se despreendeu durante a colocação do implante.

LARSSON (2000) estudou a interface entre osso e implantes com superfícies diferentes. Os estudos demonstraram que superfícies modificadas por eletrotécnica com oxidação anódica policristalina proporcionam um espesso óxido com micro-poros na estrutura rugosa, apresentando uma superfície muito interessante com propriedades que podem otimizar a resposta biológica.

Para CARVALHO (2001) a superfície do implante apresenta um aspecto interessante e importante a ser considerado em virtude da capacidade de receber diferentes tipos de tratamento com o objetivo de melhorar a qualidade da interface, e como defendem alguns pesquisadores diminuir o período não funcional do implante.

Já para LAZZARA e DAVIS (2001) a superfície dos implantes proporciona inúmeros estudos na tentativa de melhorar, otimizar e principalmente acelerar a osseointegração.

PROUSSAEF (2001) analisou a evolução histológica de implantes com HA após um período de função entre 3,5 e 11 anos, em três casos clínicos com implantes osteointegrados. A conclusão do trabalho foi que a HA não apresentou reabsorção ou dissolução após um longo período de função, e que provavelmente isso ocorra apenas quando haja um contato direto com tecido mole.

LI (2001) descreveu sobre interface óssea de implantes citologicamente influenciada por jato de areia com óxido de alumínio, em um estudo preliminar *in vitro* com discos de titânio através de microscópio de fase-contraste; após um mês analisou as características histológicas e ultra-estruturais da interface osteoblasto/implante. A conclusão dos estudos foi que a superfície rugosa pode interferir induzindo uma conexão osso/fibra perpendicular à superfície durante a osteointegração, melhorando a biomecânica interfacial dos implantes e aumentando as funções dos osteoblastos.

LIM (2001) relatou um importante fenômeno: a adesão das células na superfície dos implantes; estudou a relação entre rugosidade e ângulo de contato, para analisar energia superficial em vários tipos de material: Ti cp, liga de Ti (Ti-6Al-4V) e liga de titânio-nickel (TiNi). As amostras foram submetidas a tratamento mecânico, químico, por oxidação, e mecânico-químico. O ângulo de contato foi medido usando água destilada, cloreto de sódio a 1%, neutrófilos humanos e células osteoblásticas.

SANZ (2001) em um estudo experimental da resposta óssea a um novo tipo de tratamento de superfície com fosfato de cálcio em implantes de Ti, os quais foram colocados em tíbias de coelho por 16 semanas e depois analisados sob MEV, mostraram biocompatibilidade do material, aposição óssea sobre a superfície áspera, ausência de tecido fibroso na interface osso/implante e reabsorção do material usado – fosfato de cálcio que em superfície usinada age como material inerte.

ABRAHAMSSON (2001), em um estudo experimental em cães, mostrou a integração entre tecido mole e duro e implantes de titânio com diferentes topografias: “self-tapping standard” e “osseotite”. O autor concluiu que o contato osso/implante foi superior na superfície “osseotite”, e a densidade óssea ao redor do implante foi similar em ambas.

CARVALHO (2001) citou que a superfície usinada é a mais estudada, aquela que não recebe tratamento especial. Há vários estudos com jateamento por óxido de alumínio, o qual deforma e aumenta as irregularidades e conseqüentemente a área de contato. Superfície quimicamente tratada é aquela submetida a ataque ácido ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) e apresenta vales e picos mais homogêneos e menos profundos que a anterior. A pré-oxidada exibe aumento da área superficial. As de agregação por “plasma spray” Ti e de HA foram mais utilizadas na fase inicial da implantodontia e em implantes cilíndricos (sem roscas). Atualmente “plasma spray” é utilizado por alguns sistemas, enquanto a HA, devido a problemas de perda de implante, está sendo gradativamente substituída por outras alternativas.

A formação da camada de óxido de titânio em contato com o ar acontece em nanossegundos (10^{-9} segundo), após um milissegundo (10^{-3} segundo) a camada cresce e contaminantes do ar podem ser depositados. Em alguns segundos a camada se equilibra e alcança a espessura de 20 a 100 Å (10^{-10} metros), e essa depende de fatores como: tipo de máquina que manufatura a superfície metálica, rugosidade da superfície, tipo de resfriamento durante a usinagem e tratamentos para esterilização. A camada de óxido influencia a reação protética e celular. Assim, a superfície do implante assume um papel fundamental na osseointegração, CARVALHO (2002).

HAYAKAWA (2002) fez um estudo *in vivo* da evolução histológica e histomorfométrica de dois tipos de implantes retirados ainda em função. Neste trabalho o autor analisou na interface osso/implante a resposta óssea de dois implantes de titânio, um

tratado superficialmente pelo processo “plasma spray” e outro tratado por jateamento e ataque ácido (SLA), ambos utilizados para ancoragem ortodôntica e removidos após 5 anos de implantação. Histologicamente os dois mostraram contato ósseo e osso altamente calcificado, porém o SLA apresentou uma interface de contato óssea muito superior.

TRISI (2002) propôs a introdução de uma nova técnica usando histomorfometria para estimar a extensão do contato ósseo entre implante/osso. Foi usado um mesmo implante: metade usinado, metade tratado quimicamente (*osseotite*®), no mesmo paciente, no maxilar posterior. Após 6 meses, o implante foi removido com broca trefina e analisado com imagem digitalizada. O contato do *osseotite*® mostrou-se superior ao usinado, com uma superfície com características de osteocondução, o que pode ser a resposta do sucesso clínico apresentado pelo mesmo.

GEURS (2002) analisou a influência da geometria e características da superfície dos implantes no processo de osseointegração, em estudo *in vivo* com 120 pacientes e 643 implantes, por 3 anos. Todos pacientes receberam pelo menos 1 implante de cada um dos 3 tipos: Ti tratado por “plasma spray”, revestimento de HA e cilindro com revestimento de HA. O autor concluiu que HA acelera a taxa inicial de osseointegração e apresenta uma diminuição mais rápida na micro-movimentação, em comparação com o Ti tratado por “plasma spray”.

Em 2003, LUKLINSKA estudou a morfologia e a estrutura da interface osso/implante após implantação *in vivo*, em tíbias de coelho, de implantes compostos de copolímero de polihidroxibutil biodegradável reforçados com partículas de hidróxiapatita sintética. O compósito mostrou um caráter bioquímico com formação de osso lamelar na interface e osseointegração.

ZECHNER (2003), através de histomorfometria, analisou a interface de três tipos de implantes em mandíbulas de mini-porcos. Foram usados implantes usinados, com características anódicas modificadas e com revestimento de HA. Após 12 semanas de implantação os implantes foram analisados. Os implantes com características anódicas e revestimento de HA apresentaram um contato osso/implante muito semelhante, enquanto os implantes usinados apresentaram uma taxa de contato osso/implante muito baixa.

MATSUYAMA (2003), com o propósito de alterar a superfície de implantes de titânio, usou laser de Er:YAG e não constatou mudanças significativas na morfologia e coloração da superfície, utilizando resfriamento com jatos de água.

Estudos experimentais têm mostrado que implantes com superfícies tratadas podem levar a uma integração mais rápida, um melhor contato osso/implante e maior torque para sua remoção, quando comparados a implantes de superfície lisa, VASCONCELOS (2004).

II.5 – O PROCESSO LASER

O nome LASER significa “Light Amplification by Stimulated Emission Radiation”. Em 1917, Einstein elaborou o fundamento para o laser através da introdução do fenômeno de emissão estimulada. Este fenômeno ocorre pela transição de um átomo para um estado de menor energia sob a influência de radiação eletromagnética, OKAZAKI (1998).

O primeiro material a demonstrar a emissão do laser foi o cristal sintético de rubi. O laser de rubi (estado sólido) foi desenvolvido por Theodore Maiman em 1960. Rapidamente após isto, pesquisadores em todo o mundo desenvolveram uma vasta lista de materiais capazes de emitir feixes de laser. O primeiro laser gasoso foi de HeNe, desenvolvido em 1961, sendo o primeiro com radiação contínua (não pulsada). Em 1964 foi inventado o primeiro laser líquido. Um laser que não se enquadra nestas três categorias mencionadas acima é o laser de elétron livre (FEL). Esse converte energia elétrica em luz através da interação de um feixe de elétrons com campo magnético alternado periodicamente (ondulador). Todos esses produzem densidade muito alta de fluxo em espectro ultravioleta, VAN NOORT (1987) e HERMAN (1998).

O princípio de amplificação está na criação de uma população de elétrons estimulados a saírem do seu estado natural para um estado de maior energia. Quando retornam ao seu estado original, esses elétrons emitem fótons com energia correspondente a energia de transição entre os níveis eletrônicos do átomo. Através de um processo em cadeia, uma avalanche de emissões estimuladas de fótons e a amplificação do fenômeno acontecem. O feixe de fótons criado pode ser transportado através de um espelho semitransparente. Além disso, a luz emitida é altamente monocromática e direcional, permitindo assim se obter um foco extremamente preciso.

As propriedades acima mencionadas possibilitam a obtenção de diâmetros micrométricos para o feixe de laser. Como uma consequência, densidades de potência acima de 10^{10} W/m² podem ser obtidas. Para modificações de superfície é necessário ter elevada densidade de potência no feixe, o que restringe os tipos de lasers para tal finalidade, HERMAN (1998).

Dois tipos de laser de alta potência são disponíveis no mercado. O primeiro tipo é o laser de onda contínua de CO₂ com uma potência máxima na faixa de kW (10^3 Watts). Esse tipo de laser contém uma mistura de três gases: nitrogênio, hélio e dióxido de carbono.

O modo vibracional das moléculas de CO₂ gera feixes com comprimento de onda de 10,6 µm. A eficiência deste tipo de laser é em torno de 10%, a qual é relativamente alta em comparação a outros tipos. O segundo tipo é o laser Nd-YAG, que é um laser de estado sólido, para o qual apenas recentemente foi possível obter potências na faixa de kW. O elemento ativo Nd³⁺ gera feixes com comprimento de onda de 1.06 µm. Esse comprimento permite o transporte do feixe por meio de fibras óticas. Em princípio, o laser Nd-YAG opera em um modo pulsado, porém em altíssimas frequências que o aproximam de um modo contínuo. A principal desvantagem desse tipo de laser está na sua baixa eficiência cerca de 0,2 a 3%, HERMAN (1998).

Ambos os lasers, CO₂ e Nd-YAG podem ser usados em aplicações de corte, solda e modificação de superfície. Até recentemente, somente laser de CO₂ era usado para modificar superfícies. Pelo advento do laser de Nd-YAG (alta potência) no mercado esta limitação foi eliminada e existe uma tendência atual nas indústrias da troca do laser de CO₂ pelo laser de Nd-YAG. Isso se deve pela vantagem de transporte do feixe por fibras óticas flexíveis e a maior absorção do laser pelo metal para esse último tipo, o que compensa a sua menor eficiência com relação ao laser de CO₂, HERMAN (1998).

II.5.1 – Modificação de Superfície por Feixe de Laser

Os processos de modificação de superfície através de feixe de laser, até então alvos de pesquisa e aplicação industrial, têm seus objetos de interesse classificados como: (a) modificação topográfica para textura e porosidade; (b) modificação físico-química visando os processos de fusão e solidificação rápida em atmosferas diversas; e (c) recobrimento, onde o interesse é deposição de pós e difusão de camadas depositadas previamente, BRAGA (2007).

Assim, um dos processos industriais de modificação de superfície é o processo de injeção de partículas a laser, que é geralmente realizado com laser de Nd-YAG de 2 kW ou mais potência. O feixe é colimado de forma a focar a amostra no diâmetro desejado. Entre o sistema de lentes e a amostra existe o soprador de gás, que tem por função gerar uma armadura de gás inerte para proteger as lentes e evitar a oxidação da superfície da amostra. Para fixar o material que vai recobrir a superfície da amostra, dois métodos foram utilizados: (a) o material é pré-posicionado na superfície da amostra ou (b) o material é

injetado junto com o feixe de laser. Este último método foi utilizado por SMITH (1966) para injetar partículas cerâmicas em superfície metálica liquefeita pelo laser.

SRIVASTAVA (2001) estudou a relação entre a microestrutura e os parâmetros do laser de CO₂ para a deposição de partículas de Ti₄Al₈Mn₂Nb₂ em Ti-6Al-4V, utilizando microscopia óptica, microscopia eletrônica exploratória e de transmissão para análise das amostras. O autor concluiu que a microestrutura da camada depositada depende da potência aplicada ao feixe de laser e que é extremamente mais fina e heterogênea, quando comparada com camadas aplicadas por processos convencionais. Um posterior tratamento térmico melhora a homogeneidade da camada aplicada.

No tocante a biosuperfícies, diversas publicações têm recentemente aparecido na literatura, colocando a ferramenta laser em uma variada gama de situações no propósito de irradiações de superfície. Exemplifica-se como um trabalho interessante o de PETÖ e colaboradores em 2002, onde a superfície de implantes de titânio jateados com Al₂O₃ foi irradiada com feixe de laser pulsado de Nd:glass. Os implantes, assim modificados superficialmente, foram colocados em coelhos e analisados comparativamente com implantes cuja superfície foi somente usinada. A conclusão foi que o tratamento com laser remove as impurezas da superfície, cria uma topografia isomórfica e o osso formado ao seu redor oferece uma resistência ao torque cerca de 20% maior que daquela obtida em implantes com superfície usinada. Ainda, buscando correlacionar a irradiação por feixe de laser destes produtos com o resultado funcional do fenômeno da osseointegração, CHO e JUNG (2003) observaram que a superfície tratada por laser em implantes roscáveis ofereceu um valor de torque para a remoção do tecido ósseo integrado de 62,57 Ncm contra 23,58 Ncm para os não tratados, após 8 semanas da implantação em coelhos. Justificando estes aumentos na resistência ao torque das superfícies irradiadas por laser, HALLGREN (2003) comprovou através da técnica de histomorfometria que após 12 semanas de implantados em coelhos Nova Zelândia, a quantidade de tecido calcificado depositado nas roscas do implante foi maior que aquela depositada nos implantes não irradiados. Em síntese, a irradiação por laser sugere aumentar a capacidade de retenção mecânica do implante não só pela topografia de sua superfície, mas também pelas características químicas dos óxidos e compostos formados.

Como o metal considerado mais biocompatível, o titânio e sua superfície têm sido exaustivamente estudados como biomaterial. A exemplo disto, GYÖRGY (2002),

utilizando laser de pulso simples de Nd:YAG em amostras de titânio de alta pureza, demonstrou que os parâmetros de potência do feixe aplicado influenciam se a fusão da superfície é acompanhada ou não de vaporização de Ti e mais, se há deslocamento da massa líquida fundida. Isto é de suma importância para configurar uma biosuperfície quanto suas características topográficas e físico-químicas, conforme citado anteriormente no primeiro parágrafo deste item.

Obviamente pelo seu elevado potencial de oxidação, e sendo o processo de fusão preponderante na modificação de superfície por laser, é de se esperar que a oxidação superficial ocorrerá mediante a irradiação por laser do titânio em atmosfera normal. Assim, no estudo de LAVISSE (2002) sobre a oxidação em superfície de titânio por laser, as seguintes conclusões são interessantes: (a) a camada fundida tem sua espessura dependente da quantidade de emissões no mesmo local da superfície; (b) fases ricas em oxigênio são obtidas devido a difusão de O_2 na zona irradiada da superfície; (c) na zona termicamente afetada, a difusão de O_2 forma uma estrutura ordenada de Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O com parâmetros de rede anômalos; e (d) o óxido α - TiO não foi identificado em nenhuma amostra tratada a laser. No entanto PÉREZ DEL PINO (2002), irradiando titânio com laser Nd:YAG em atmosfera normal, obteve diferentes camadas de óxidos com cores uniformes através da mudança no tempo de exposição da superfície ao feixe, e por meio de microscopia óptica pode verificar que micro-zonas apresentaram diferentes cores. Análise por DRX mostrou que as camadas eram compostas predominantemente por Ti_2O e TiO , e a espectroscopia micro-Raman das micro-zonas coloridas identificou a presença de Ti_2O_3 e TiO_2 , onde as diferentes proporções destes óxidos resultavam em diferentes cores. Esta discrepância em conclusões adversas entre LAVISSE (2002) e PÉREZ DEL PINO (2002), como em outros tratamentos, mostra que também para o processamento a laser a falta de unificação de método impede de se tirar conclusões apoiadas em sistemática comparativa.

A formação de nitretos em titânio empregando-se laser também tem sido alvo de interesse de pesquisadores, em função das propriedades tribológicas da camada formada. Assim amostras de titânio irradiadas por GYÖRGY (2002) empregando laser de Nd:YAG sob atmosfera de N_2 , quando analisadas por DRX, XPS, Raman e SEM apresentaram uma simples fase tetragonal δ' - Ti_2N nas camadas formadas com 2,5 μm de espessura. Discorrendo ainda sobre propriedades tribológicas, COURANT (1999), utilizando feixe pulsado de laser Nd:YAG sobre titânio recoberto com pó de carbono, obteve uma superfície

formada por carbetos de titânio e inclusão de carbono que reduziu drasticamente a fricção à seco e o desgaste. Processamento por laser em atmosfera de N_2 na liga cirúrgica Ti-6Al-4V também têm sido estudado, demonstrando forte ocorrência de nitretos na superfície irradiada. Desta forma, o processo laser visando formação de camadas específicas aponta como de alto potencial mercadológico pelo seu menor custo e maior produtividade, quando comparado aos processos convencionais, JIANG (2000) e YUE (2002).

Observa-se pela literatura que, as características microestruturais da superfície irradiada do titânio e ligas por laser é um importante foco de atenção da pesquisa atual. Como o processo de irradiação com laser em superfícies, pode apresentar estágios distintos e sequenciais, ou seja, 1) aquecimento da zona termicamente afetada; 2) fusão da zona termicamente afetada; 3) vaporização da zona termicamente afetada; e 4) ablação da zona termicamente afetada (perfuração com arraste da fase líquida para a superfície nas laterais da zona), estudos isolados de cada estágio sobre as características da superfície modificada passam a ser realizados. Neste contexto, GYÖRGY (2002) realizou experimento utilizando laser pulsado de Nd:YAG sob vácuo com níveis de intensidade que não levassem à fusão superficial em amostras de titânio. Foi identificado que após um certo número de pulsos uma nova microestrutura se forma com a acentuação de rugosidade na superfície, e que a continuidade da emissão do feixe leva ao “alisamento” da mesma com formação microestrutural dentrítica. Este fenômeno incomum está relacionado com o aumento da intensidade da irradiação efetivamente absorvida pela amostra, devido ao número de pulsos recebidos e por decorrência a fusão com posterior solidificação formando dentritas.

II.6 – POLIFLUORETO DE VINILIDENO

A seguir serão apresentados vários aspectos em relação às propriedades do PVDF. O conhecimento prévio das características de um material é tido como protocolo fundamental para a implantação *in vivo*.

II.6.1 – A Estrutura Molecular e Cristalina

O polifluoreto de vinilideno - PVDF pode ser produzido pela polimerização do radical livre de 1, 1-difluoroeteno, um monômero sintetizado do acetileno ou cloreto de vinila via 1-cloro-1, 1-difluoroetano. Geralmente o PVDF é obtido em formas de grãos e posteriormente processado na forma de filmes finos de diversas espessuras (desde alguns até centenas de micra). Além do PVDF, vários copolímeros do vinilideno de flúor (VDF) têm sido sintetizados. Os mais comuns são os copolímeros com fluoreto de vinila, trifluoroetileno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno e hexafluoroisobutileno, WANG (1988).

O PVDF tem como unidade básica o monômero $-(CH_2-CF_2)-$ que se repete, dando origem às cadeias macromoleculares com ligações químicas do tipo cabeça-cabeça (“head-to-head”), as quais são da forma $-CH_2(-CF_2-CF_2-CF_2-)CH_2-$ ou cauda-cauda (“tail-to-tail”) $-CF_2-(CH_2-CH_2)-CF_2-$. Ele é um polímero semicristalino, ou seja, aproximadamente 50% cristalino e 50% amorfo e geralmente se cristaliza com estrutura esferulítica. Os esferulitos são compostos por lamelas, que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum. As lamelas alternam material cristalino e amorfo. A figura 2.5 mostra a estrutura esferulítica e no destaque duas lamelas. As lamelas (espessura de 10-20 nm) são compostas por macromoléculas $-(CH_2-CF_2)-$ com comprimento da ordem de 100 vezes o da espessura das lamelas, LUONGO (1972).

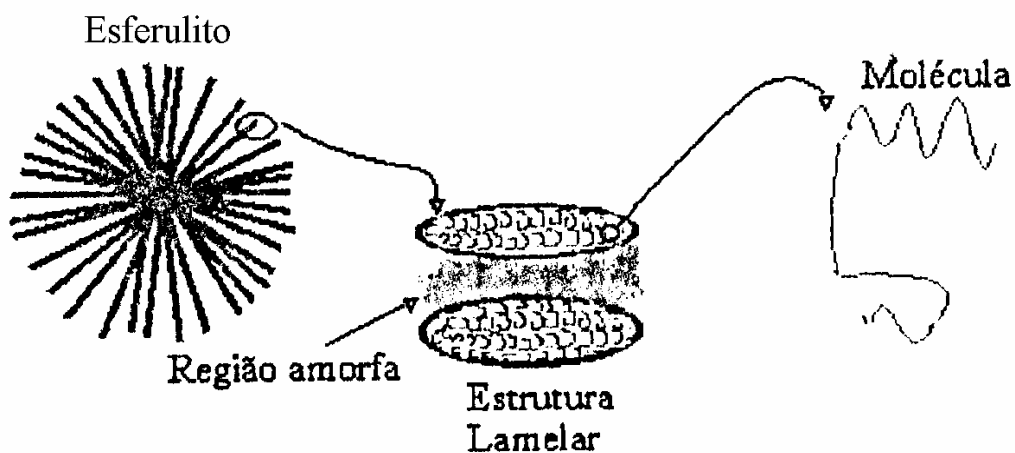


Figura 2.5 – Diagrama esquemático da estrutura esferulítica e a direção do crescimento radial das lamelas.

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações. Estas se referem ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia, os quais podem ser mudados por rotações das ligações químicas. As possíveis conformações das ligações carbono-carbono são: a conformação trans (T), a conformação gauche (G) e a conformação gauche' (G'), as quais são representadas na figura 2.6 (a). E as conformações estáveis para as cadeias de PVDF estão na figura 2.6 (b).

Como visto, pode-se produzir uma variedade de formas de PVDF, e a partir da década de 70 houve a corrida para identificar suas diversas estruturas. A seguir são apresentadas as formas mais importantes encontradas para o PVDF.

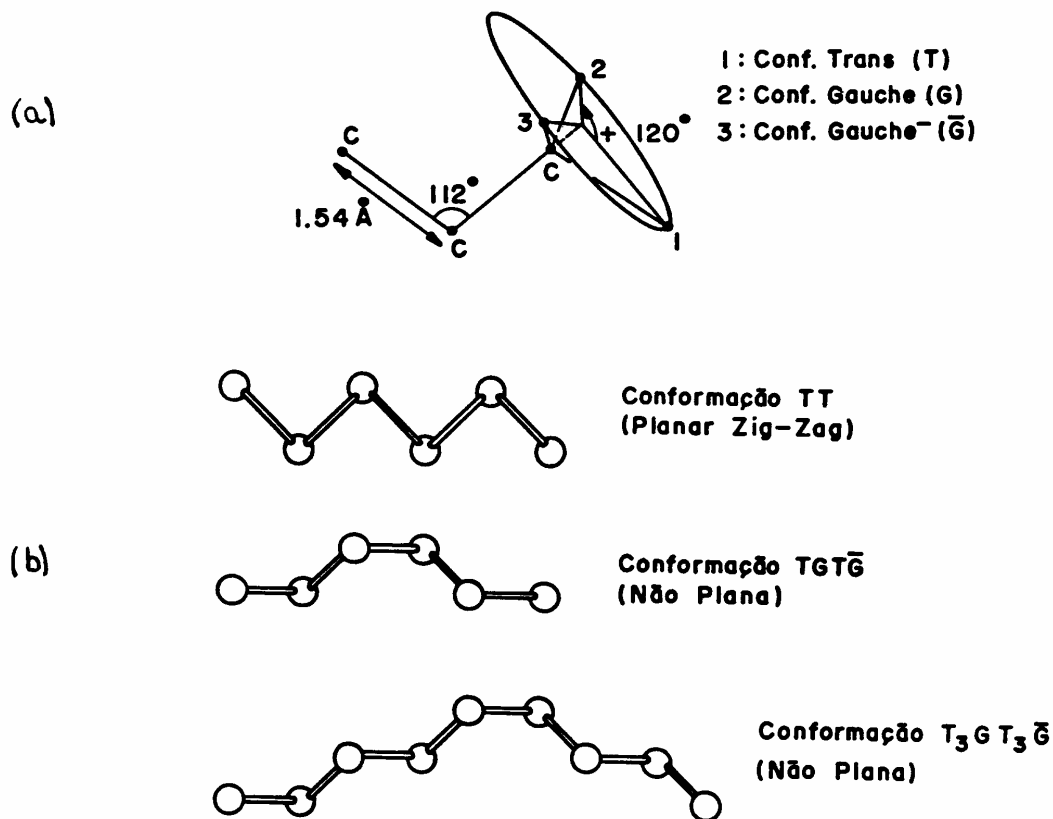


Figura 2.6 – (a) Possíveis conformações estáveis para as ligações carbono-carbono e (b) conformações estáveis das cadeias de PVDF, SINÉZIO (1990).

II.6.2 – Fase α (Forma II)

Esta é a fase mais comum para o PVDF, sendo normalmente obtida pela cristalização após a fusão e resfriamento do material. A estrutura desta fase foi determinada por BACHMAN e LANDO (1981), e é mostrada na figura 2.7. Sua célula unitária é ortorrômbica e classificada no grupo espacial P2cm, com os parâmetros dados por:

$$a = 4,96 \text{ Å}$$

$$b = 9,64 \text{ Å}$$

$$c = 4,62 \text{ Å}$$

A célula unitária é composta por duas cadeias cujos momentos de dipolos normais a “c” são antiparalelos, fazendo com que a fase α seja não polar. A densidade média cristalina da célula unitária é $1,92 \text{ g/cm}^3$ e a temperatura de fusão é de 170°C , HASEGAWA (1971).

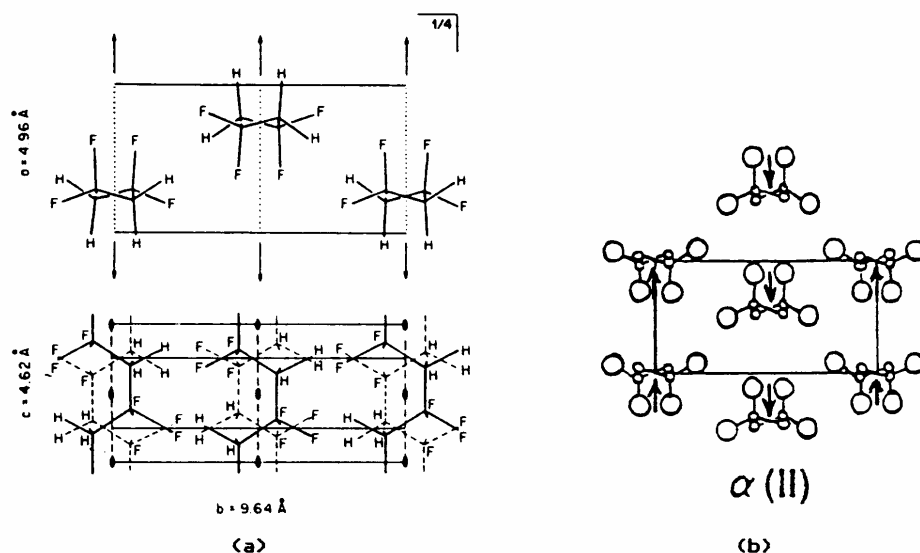


Figura 2.7 – Célula unitária do α -PVDF: (a) estrutura determinada por BACHMAN e LANDO (1981) e (b) projeção no plano “ab” e as setas indicam os momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.

II.6.3 – Fase β (Forma I)

Esta é a fase mais importante do PVDF, por ser altamente polar, apresenta características piezoelétricas e piroelétricas, o que a torna exclusivamente usada nas aplicações comerciais. Sua estrutura é menos complicada que a da fase α e foi determinada por GAL’PERIN (1965). A célula unitária da fase β , representada na figura 2.8, contém duas cadeias em simetria ortorrômbica com constantes de rede:

$$a = 8,58 \text{ \AA}$$

$$b = 4,91 \text{ \AA}$$

$$c = 2,56 \text{ \AA}$$

e pertence ao grupo espacial $Cm2m$. Nesta fase β , a cadeia do polímero tem conformação planar zig-zag, resultando em momentos de dipolos com valores elevados (7×10^{-28} C.cm) e essencialmente normais à cadeia, HASEGAWA (1971). A densidade para a fase β é de $1,97 \text{ g/cm}^3$ e a temperatura de fusão, segundo MATSUSHIGE e TAKEMURA (1980), é de 189°C para amostras não orientadas; para filmes orientados, a temperatura de fusão depende da tensão; quando a contração é permitida, o filme β funde a 166°C , uma vez que, quando a amostra é reciclada, o ponto de fusão sobe para 186°C .

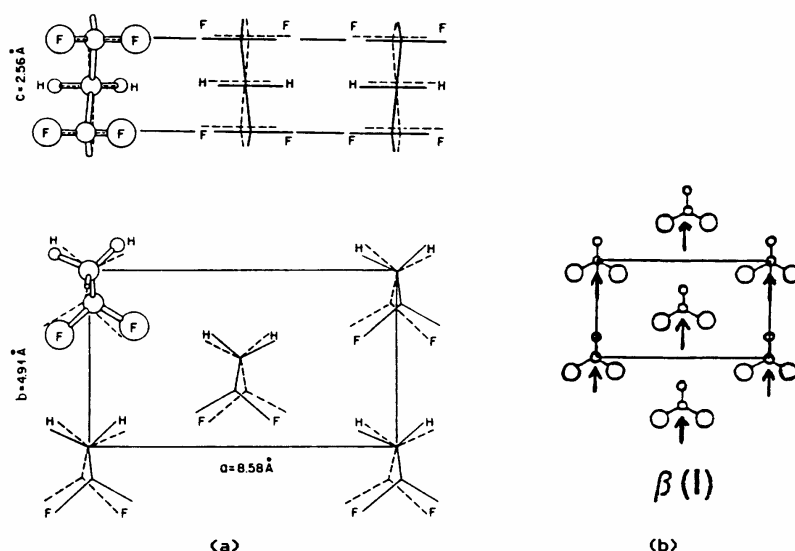


Figura 2.8 – β -PVDF: (a) célula unitária e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a orientação dos dipolos na cadeia.

II.6.4 – Fase γ (Forma III)

Esta fase do PVDF pode ser muito semelhante a uma mistura das fases α e β , causou de certa maneira confusão nos pesquisadores da área. Em 1980, TAKAHASHI e TADOKORO mostraram que esta fase tem uma conformação classificada como $T_3G^+T_3G^-$. Na estrutura da fase γ as cadeias são orientadas de maneira que os momentos de dipolos se somam e a célula unitária é polar, monoclinica, com dimensões:

$$a = 4,96 \text{ \AA}$$

$$b = 9,58 \text{ \AA}$$

$$c = 9,23 \text{ \AA}$$

$$\beta = 92,9^\circ$$

e pertence ao grupo espacial Cc. A figura 2.9 mostra a estrutura da fase γ . Sua densidade cristalina é $1,95 \text{ g/cm}^3$ e sua temperatura de fusão é de 190°C .

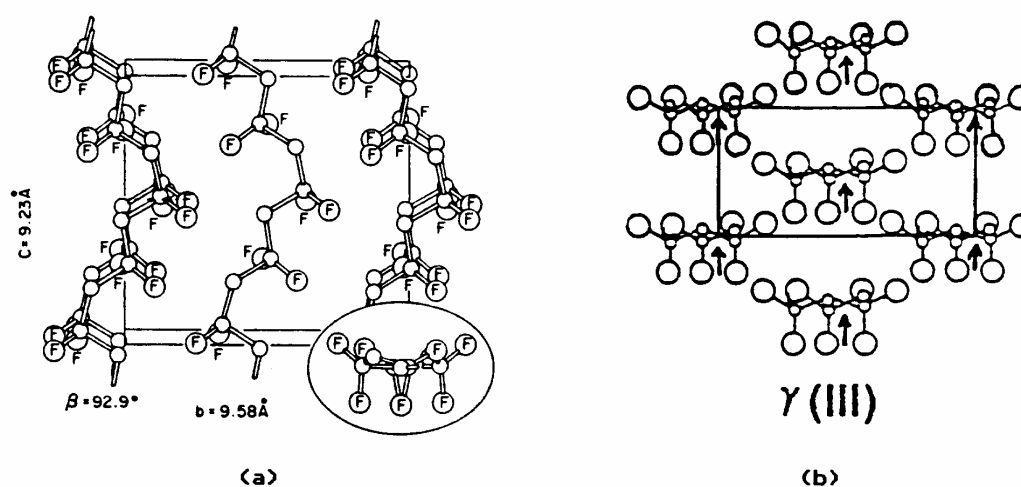


Figura 2.9 – Fase γ do PVDF: (a) célula unitária segundo TAKAHASHI e TADOKORO (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos dipolos na célula unitária.

II.6.5 – Fase δ (Forma IV)

A fase δ é também conhecida como versão polar da fase α . Ela pode ser obtida após a aplicação de um alto campo elétrico, maior que 1 MV/cm , na fase α , DAVIS e NAEGELE (1978). Resultando numa célula unitária com as mesmas dimensões e conformações da fase α , porém as cadeias se arranjam de maneira diferente. Dentro da célula unitária os dipolos CF_2 não são mais opostos dois a dois, ocorre uma rotação de 180° em uma cadeia. BACHMANN (1980) determinou que a célula unitária da fase δ é ortorrômbica e suas dimensões são:

$$a = 4,96 \text{ \AA}$$

$$b = 9,64 \text{ \AA}$$

$$c = 4,62 \text{ \AA}$$

e pertence ao grupo $P2_1cn$. A projeção nos planos “ab” e “bc” da célula unitária é mostrada na figura 2.10.

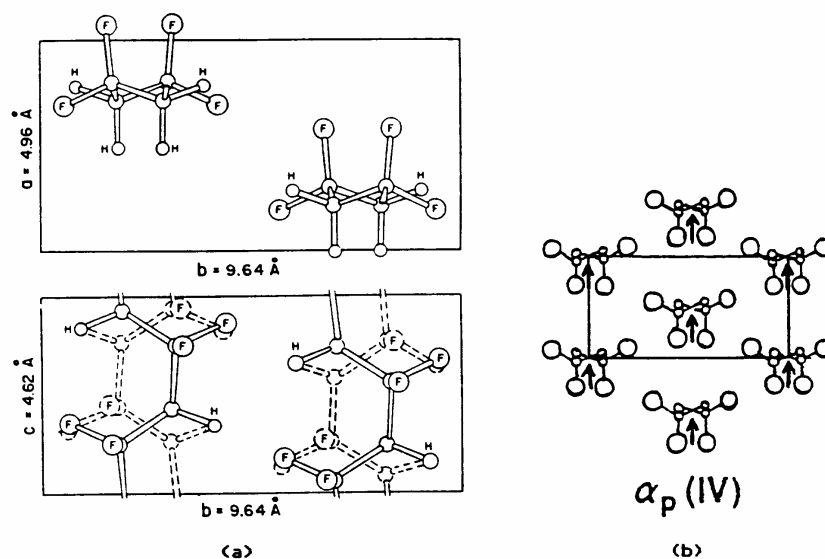


Figura 2.10 – Célula unitária da fase δ do PVDF: (a) projeção nos planos “ab” e “bc” segundo BACHMANN (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.

II.6.6 – Procedimentos Usados na Conversão de uma Fase para Outra

De acordo com o que foi visto, o PVDF pode ser obtido em várias formas cristalinas. No entanto, é possível a partir de uma dada forma obter-se outra, utilizando-se determinados processos. Por exemplo, a fase β pode ser obtida a partir da fase α por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes, ou também pela aplicação de campo elétrico alto. Apresenta-se, de maneira resumida, na figura 2.11 a variedade de processos para a cristalização e conversão entre as principais formas cristalinas do PVDF.

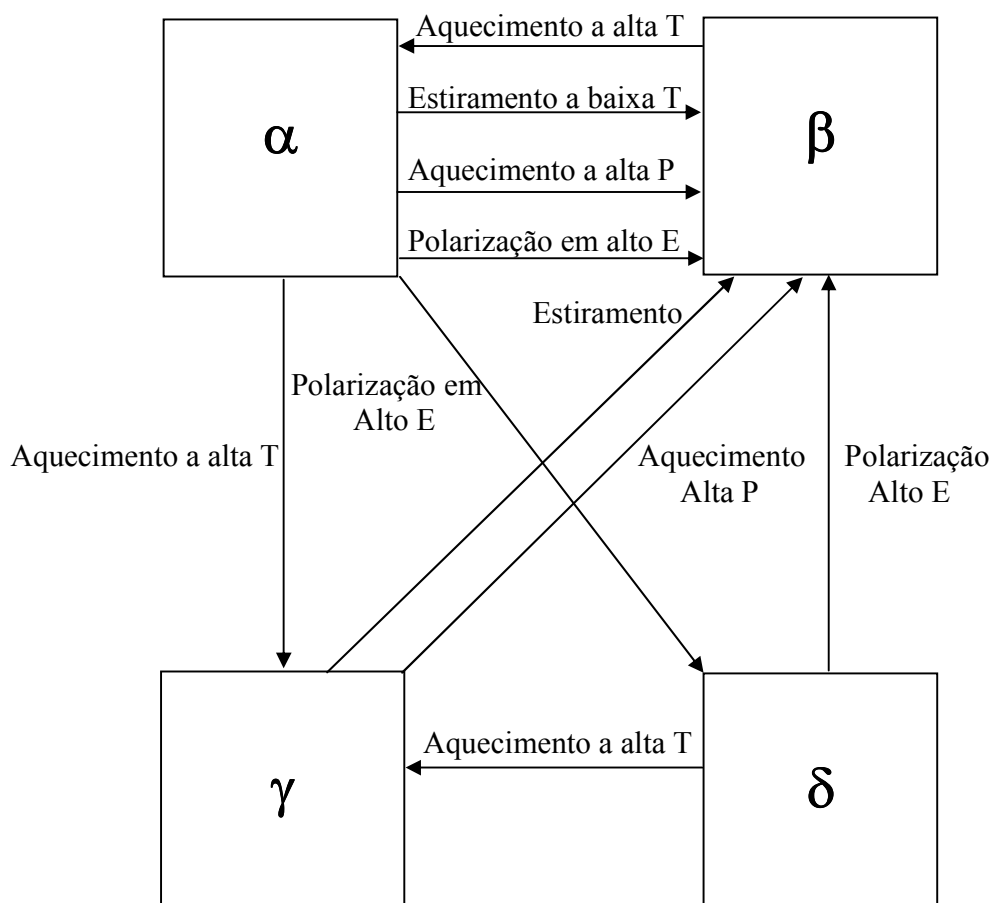


Figura 2.11 – Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases do PVDF: T (temperatura), P (pressão) e E (campo elétrico), DAVIS (1978).

II.6.7 - Processos de Obtenção de β -PVDF

Filmes de β -PVDF podem ser obtidos pelo processamento adequado da resina de PVDF. Os filmes devem apresentar características tecnologicamente importantes, tais como: espessura, homogeneidade e cristalinidade, que podem ser obtidas pela extrusão da resina, em filmes, ou pela técnica de espalhamento de solução de PVDF sobre um substrato.

A técnica de extrusão produz filmes bastante homogêneos e com considerável teor da fase β . No entanto, a técnica de extrusão de filmes é restrita a processos industriais, já que o processamento exige grandes quantidades da resina de PVDF. Adicionalmente as

substâncias plastificantes adicionadas durante a extrusão, podem inferir no estudo do PVDF, GIMENES (2001).

Para obtenção de filmes de PVDF em laboratório, a técnica por solução apresenta características desejáveis, tais como o processamento de pequenas quantidades de resina, e principalmente pela possibilidade de controle da cristalinidade do filme processado.

Normalmente os filmes obtidos por cristalização de uma solução de PVDF apresentam alto teor da fase α (indesejada). Geralmente obtêm-se β -PVDF pelo estiramento mecânico, uniaxial ou biaxial, de filmes na fase α . HSU e GEIL (1989) estudando a conversão por estiramento da fase α em β , concluíram que a transformação é altamente influenciada pela temperatura. Os autores verificaram que temperaturas em torno de 80°C favorecem a obtenção da fase β , enquanto a 130°C obtêm-se somente α -PVDF. Concordando com os resultados obtidos por HSU e GEIL, MALMONGE (1989) verificou que a eficiência máxima na conversão da fase α em β ocorre no intervalo de temperatura de 70 a 80°C, com taxas de estiramento da ordem de 300%.

Contudo, na literatura, alguns trabalhos descrevem a obtenção de β -PVDF diretamente da solução através do controle da temperatura de cristalização. MILLER e RAISONI (1976) obtiveram a fase β pela cristalização da solução de PVDF em ciclohexano, em temperaturas de 73 a 80°C.

Na pesquisa apresentada nesta tese, os filmes foram cristalizados através da técnica de espalhamento de solução de PVDF e PVDF/HA sobre um substrato. Sendo o objetivo do trabalho investigar a aderência tanto do polímero PVDF quanto do compósito PVDF/HA em superfície de Ti cp, os filmes obtidos encontram-se na fase α , devido a grande dificuldade de se obter a fase β através do processo utilizado. Porém, a literatura mostra que o PVDF na forma β possui propriedade piezoelétrica que estimula a produção óssea (osteogênese). Desta forma, futuramente trabalhos serão realizados na tentativa de recobrir substrato de Ti cp com polímero β -PVDF e compósito β -PVDF/HA.

II.6.8 - Comportamento Ferroelétrico

Piezoelétricidade e piroelétricidade são propriedades elétricas apresentadas por certos materiais, nos quais o elemento comum para ter estas propriedades é a falta de um centro de simetria na sua estrutura molecular. Geralmente os materiais ferroelétricos possuem estas propriedades.

Piezoelétricidade ou eletricidade por pressão é definida nos materiais como a variação na polarização causada pela aplicação de uma tensão mecânica. A piroelétricidade é definida como a variação na polarização elétrica, resultante de uma mudança na temperatura do material, CADY (1946).

Em 1969, KAWAI verificou que um filme de PVDF torna-se piezoelétrico quando submetido a estiramento mecânico e a ação de campo elétrico.

BERGMAN e NAKAMURA (1971) salientaram sobre a atividade piroelétrica e sobre as propriedades ópticas não lineares do PVDF. Em 1974, TAMURA observou a histerese do material, constituindo a primeira evidência da ferroelétricidade do PVDF. Porém, somente na década de 80 o material foi reconhecido como ferroelétrico através dos estudos realizados por FURUKAWA (1980), que avaliou o valor da polarização remanescente, observando que a polarização diminuía com o aumento da temperatura. No entanto, constatou-se para o PVDF puro a ausência da Temperatura Crítica, ou Temperatura de Curie, que é comum aos materiais ferroelétricos. A temperatura de Curie foi observada para os copolímeros do PVDF com trifluoretileno (TrFe), FURUKAWA (1980).

A ferroelétricidade (inversão de 180° da polarização permanente no material, quando lhe é aplicado um potencial adequado) ocorre no PVDF e seus copolímeros, sendo a estrutura polar uma condição para tal fato, SINÉZIO (1990).

Desde sua descoberta, o PVDF tem sido objeto de inúmeros estudos, que concentram esforços no sentido de otimizar sua atividade ferroelétrica, contribuindo para o desenvolvimento tecnológico de atuadores piezoelétricos e piroelétricos.

II.6.9 – Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas do PVDF

As propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PVDF de maior importância comercial estão sumarizadas na tabela II.8. As propriedades físicas gerais refletem a posição do PVDF no meio do espectro definido pelo polietileno (PE) e politetrafluoroetileno (PTFE) com relação ao número de átomos de flúor por unidade monomérica; neste espectro, densidade, ponto de fusão e resistência à oxidação e ataques químicos geralmente aumentam com o conteúdo de flúor. O PVDF possui boa resistência ao ataque ultravioleta e raio- γ , como também excelentes características de intempéries, tipificadas pela alta flexibilidade e praticamente nenhuma deterioração das propriedades após muitos anos exposto ao ar livre; por esta razão é o revestimento mais comum para superfícies exteriores de prédios. Com respeito às propriedades mecânicas, o PVDF é excepcional: dentre os polímeros cristalinos comuns (polietileno, polipropileno, nylons, PTFE e polioximetileno), o PVDF é o segundo, atrás apenas do polioximetileno, em relação à resistência à tração, flexão, compressão, rigidez e dureza, e tem a maior resistência ao impacto. De acordo com o índice de oxigênio (ASTM D2863), o PVDF não é considerado inflamável. Sua resistência química também é excepcional: mesmo às altas temperaturas (aproximadamente 90°C), o PVDF não é atacado por ácidos inorgânicos (a não ser pelo ácido sulfúrico fumegante), por materiais corrosivos (tais como halogênios e oxidantes), por bases fracas e sais, ou por solventes alifáticos, aromáticos, clorados. O PVDF é susceptível ao ataque (entumecimento, amolecimento e dissolução) de bases fortes e de compostos orgânicos polares (por exemplo, ésteres e quetonas), LOVINGER (1982).

Tabela II.8 – Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PVDF, LOVINGER (1982).

Propriedade	Normas Técnicas ASTM	Valor
Física		
Densidade	D792	1,75-1,78 g.cm ⁻³
Volume específico	D792	0,56-0,57 cm.g ⁻¹
Índice de refração (η_D^{25})	D542	1,41-1,42
Índice de fluidez (265°)	D1238	5-180 g/10 min.
Absorção de água	D570	0,03-0,06 %
Mecânica		
Resistência à tração	D638	30-60 MPa (25°C) 20-40 MPa (100°C)
Elongação na fratura	D638	25-500 % (25°C) 300-600 % (100°C)
Módulo de elasticidade	D638	1200-1600 MPa
Resistência à flexão	D790	55-75 MPa
Módulo de flexão	D790	1200-1800 MPa
Resistência à compressão	D695	55-100MPa
Módulo de compressão	D695	1000-1400MPa
Resistência ao impacto (entalhado)	D256	150-550 kJ.m ⁻¹
Térmica		
Faixa de fusão		160-175°C
Temperatura de distorção ao calor	D648	150°C (66psi) 100°C (264psi)
Perda em massa termogravimétrica		0,5 % (300°C, 1 hora))
Coefficiente de expansão linear	D696	9-12 (x10 ⁻⁵)°C ⁻¹
Calor específico		0,26-0,33 cal.g ⁻¹ °C ⁻¹
Condutividade térmica	C177	3 x 10 ⁻⁴ cal (cm-seg-°C) ⁻¹

II.6.10 – Aplicações Biomédicas do PVDF

O PVDF tem sido utilizado, na maioria das vezes como material para confecção de transdutores, por serem dispositivos altamente especializados que trabalham em condições difíceis, tal como o delicado, mas agressivo, fluído corpóreo. Na sua grande maioria, estes transdutores são requisitados a serem miniaturizados e eventualmente a permanecerem implantados por longos períodos de tempo. A demanda sobre os materiais para serem usados como dispositivos para aplicações biomédicas depende principalmente do nível de interação do dispositivo com o sistema biológico, PASCHOAL (2003).

Em aplicações médicas, com exceção de dispositivos que são utilizados externamente ao corpo humano e aqueles planejados para exercer função em contato com a

pele, devem-se considerar não somente os requisitos mecânicos e propriedades físicas, mas também a já muito debatida influência sobre o meio biológico, assim como o reverso, a influência do meio biológico sobre o material, PASCHOAL (2003).

É importante ressaltar alguns aspectos tais como a absorção de água pelo PVDF que é extremamente baixa e que o homopolímero PVDF é considerado não tóxico, podendo ser utilizado por repetidas vezes em contato com alimentos (por exemplo, como material para embalagens), de acordo com o “*U.S. Code of Federal Regulations*”, Título 21 – “*Food & Drugs*”, Capítulo F, página 21. Outra pesquisa registrou que o PVDF não apresentou respostas adversas, toxicológicas ou biológicas, quando ingerido, inalado ou implantado em animais sob condições controladas, DE ROSSI (1988). Não é possível encontrar na literatura extensivos estudos sobre interações material-sangue ou material-tecido, porém DE ROSSI (1988) cita o registro de ser o PVDF um material de características intermediárias em ensaios de compatibilidade sanguínea realizada através de testes *in vitro*.

URBAN (1994) e LAROCHE (1995) avaliaram *in vivo* a biocompatibilidade e biodurabilidade de filamentos do polímero PVDF, para utilização como linha de sutura em cirurgias cardiovasculares. A respeito da reação do tecido vascular durante os ensaios *in vivo* (cachorros), os autores observaram após 1 semana a presença de algumas células macrófagas na região do implante. Após 2 semanas, o implante foi envolvido por colágeno e não se observou a presença de células infecciosas. Os autores não observaram o desenvolvimento excessivo de tecido fibroso durante 6 meses de implantação do PVDF, confirmando a biocompatibilidade e mínima reação tecidual induzida pelo material.

A formação induzida do calo ósseo por filme de β -PVDF foi reportada por SUZUKI (1969) e atribuída ao efeito piezoelétrico. FICAT (1984) confirmou as observações feitas por SUZUKI (1969) e observou através de micrografias eletrônicas que a diferenciação osteoblástica inicial e a formação da matriz colágena foram seguidas pelo acúmulo de cálcio (Ca) na mitocôndria; e que a calcificação da matriz processou com deposição de nódulos mineralizados e fusão destes para formar grandes massas calcificadas. Estas observações confirmam que filmes piezoelétricos de PVDF induzem a formação óssea.

O efeito piezoelétrico é produzido pelo curvamento rítmico do filme devido à contração dos músculos. Este simples mecanismo e o efeito indutivo benéfico, reportados

na literatura, têm encorajado novos estudos no uso de sistemas piezoelétricos para promover osteogênese em seres humanos.

Alguns dos principais dispositivos médicos que utilizam o PVDF são:

- **Sensores** → como os cardiopulmonares não invasivos, transdutores internos implantáveis e sensores para próteses, órteses e dispositivos de reabilitação e transdutores para ultra-som, PANTELIS (1984), DE ROSSI (1988), OHIGASHI (1988), SCHLABERG (1994).
- **Atuadores** → que utilizam o efeito inverso da piezoelectricidade, ou seja, são capazes de controlar movimentos e forças mecânicas com impulsos elétricos, como micro-injetores de membranas vibráveis, DE ROSSI (1988).
- **Geradores de carga** → onde estão suprimentos fisiológicos de energia implantáveis (órgãos artificiais), DE ROSSI (1988).

Mais recentemente, outras aplicações para o PVDF tem sido estudadas, como por exemplo, na endotelialização vascular, regeneração nervosa, construção de malhas cirúrgicas para reparo de hérnias abdominais e implante para promoção de crescimento osso, FICAT (1984), GUENAD (1991), VALENTINI (1992), BOUAZIZ (1997), KLINGE (2002), PASCHOAL (2003) e CALLEGARI (2004).

II.7 - BIOCERÂMICAS

As biocerâmicas constituem um interessante campo de investigação e desenvolvimento para a obtenção de biomateriais úteis na fabricação e/ou fixação de implantes e também como substituintes de partes vitais do corpo humano. O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no recobrimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como colágeno, KAWACHI (2000).

A década de 70 marcou o início do uso biocerâmicas que foram introduzidas visando substituir os biomateriais como aços, ligas de cobalto e polimetilmetacrilato (PMMA), pois estavam sendo detectados sérios problemas, entre os quais, o encapsulamento destes materiais por tecidos fibrosos, KOKUBO (2004).

A primeira biocerâmica de uso difundido foi a alumina densa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que se apresentou como bioinerte. Devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, este material vem sendo usado com frequência até hoje em próteses ortopédicas substituindo ossos ou partes deles, os quais são submetidos na sua atividade funcional a esforços elevados. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para substituição da cabeça do fêmur, que faz a articulação com o íliaco; e substituição de dentes por dentes artificiais implantáveis, KAWACHI (2000).

Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente, KAWACHI (2000).

Pelo grande número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, tem-se procurado classificá-los em grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas como bioinertes e bioativas. De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para biomateriais realizada na Inglaterra em 1986, o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado e definido por WILSON (1997), como um material que representa uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou rejeição do tecido hospedeiro, podendo formar uma cápsula fibrosa ao seu redor. Como exemplo de cerâmicas bioinertes tem-se: alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2). Por outro

lado uma cerâmica bioativa é definida como aquela que induz uma atividade biológica específica, podendo se unir aos tecidos ósseos vivos, como a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, o fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e os biovidros, WILLIAMS (1986), AOKI (1988) e VALLET-REGI (1997).

O fenômeno da bioatividade é um exemplo da reatividade química do material cerâmico com o meio fisiológico, resultando em osso neoformado, HENCH (1993) e RATNER (1996).

Do ponto de vista estrutural, os materiais cerâmicos podem ser divididos em sólidos cristalinos (cerâmicas), sólidos amorfos (vidros) e sólidos amorfos com núcleos de cristalização (vitrocerâmicas), por sua vez, podem possuir caráter inerte, bioativo ou reabsorvível, HENCH (1993) e RATNER (1996).

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Tais características positivas podem ser explicadas pela natureza química destes materiais que por serem formados basicamente por íons cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica, KAWACHI (2000).

Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar entre cálcio e fósforo, como ilustrado na tabela II.9. Vários fosfatos de cálcio que possuem razão variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas, ZENG (2000). Estes fosfatos podem ser transformados em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras (capacidade para fazer que o crescimento ósseo ocorra sobre a superfície do material), MISCH (2000).

Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita com razão Ca/P igual a 1,67, por ser o principal componente presente na fase mineral dos ossos é, sem dúvida, a mais estudada e a mais utilizada para as finalidades clínicas, VAN BLITTERSWIJK (1985), BAGAMBISA (1993), RIPAMONTI (1996) e LAYMAN (1998). O uso clínico da hidroxiapatita, por outro lado, é limitado devido a sua lenta biodegradação, DE GROOT (1980). Estudos efetuados por longos períodos de tempo têm mostrado que a hidroxiapatita

começa a ser reabsorvida gradualmente após 4 ou 5 anos de implante, NORDSTRÖM (1990). A reabsorção é uma característica desejada para um biomaterial em alguns tipos de implantes, nos quais o processo de degradação é concomitante com a reposição do osso em formação.

De forma genérica, as biocerâmicas de fosfato de cálcio degradam, com uma velocidade dada pela seguinte ordem: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A reabsorção do material que representa esta degradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local no meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, como a fagocitose, a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local. A velocidade de reabsorção pode aumentar com o aumento da área superficial ($A_s \text{ pó} > A_s \text{ sólido poroso} > A_s \text{ sólido denso}$), com o decréscimo da cristalinidade e, no caso da hidroxiapatita, pela substituição de CO_3^{2-} (carbonato) nos sítios de fosfato e por Mg^{2+} , Sr^{2+} nos sítios de cálcio, HENCH (1991), KAWACHI (2000) e LEGEROS (2002).

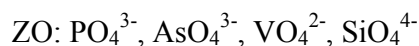
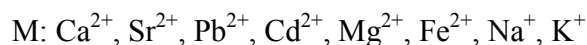
Entre os materiais estudados que apresentam velocidade de reabsorção apreciável, está o fosfato tricálcico – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – com razão Ca/P igual a 1,5. Este material é bioreabsorvível e biocompatível, sendo parcialmente reabsorvido entre 6 e 15 semanas após implantação, dependendo da porosidade, KAWACHI (2000).

Tabela II.9 – Vários tipos de Fosfato de cálcio, AOKI (1991).

Ca/P	Fórmula	Nome	Abreviação
2,00	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tetracálcico	TTCP
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroxiapatita	HA
$\cong 1,67$	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_x(\text{PO}_4)_6(\text{HO})_2$	Hidroxiapatita deficiente em cálcio ou fosfato de cálcio amorfo	ACP
1,50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tricálcico (α , β , γ)OCP	TCP
1,33	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fosfato octacálcico	OCP
1,00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado	DCPD
1,00	CaHPO_4	Hidrogeno fosfato de cálcio	DCP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pirofosfato de cálcio (α , β , γ)	CPP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,70	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})\text{O}_2$	Fosfato heptacálcico	HCP
0,67	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	Dihidrogeno fosfato tetracálcico	TDHP
0,50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM
0,50	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Metafosfato de cálcio	CMP

II.8 - HIDROXIAPATITA

A apatita é um nome geral para compostos com a estrutura basicamente hexagonal, pertencente ao grupo $P6_3/m$ e representada geralmente pela fórmula $M_{10}(ZO_4)_6X_2$, onde:



Tais compostos existem espalhados na natureza como constituintes principais de rochas ígneas (rocha que se cristalizou a partir de uma magma) e metamórficas (rocha que sofreu metamorfismo sob a ação de variáveis temperatura e/ou pressão e que foi reorganizada, estruturalmente e/ou mineralogicamente face a essas novas condições ou fatores de metamorfismo), e em grande depósitos em vários lugares do mundo. A forma predominante é a apatita de cálcio, $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$. Substituindo o ânion X por OH^- tem-se a hidroxiapatita, de grande interesse biológico, por ser o principal constituinte inorgânico de ossos e dentes dos seres vertebrados, é sem dúvida, a mais estudada e a mais utilizada para as finalidades clínicas, PARK (1984), KANAZAWA (1989) e ELLIOT (1994). Nas aplicações tecnológicas, a HA é utilizada no preenchimento de cavidades, em forma de grãos densos ou porosos, bem como no revestimento de implantes metálicos, esses geralmente feitos de titânio. Nesse último caso, procura-se melhorar as características dos implantes, combinando-se a resistência mecânica do metal à atividade biológica do material cerâmico, como ilustrado na figura 2.12, KAWACHI (2000).

A hidroxiapatita apresenta boas propriedades como biomaterial, tais como biocompatibilidade, bioatividade, osteocondutividade e união direta ao osso, VALLET-REGÍ (2004).

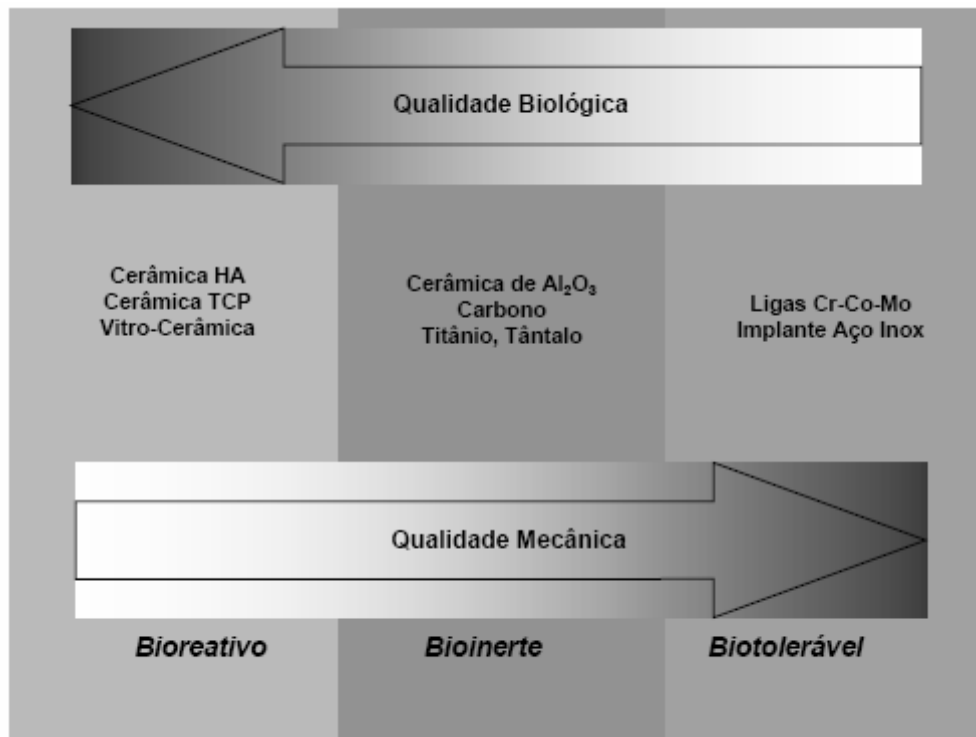


Figura 2.12 – Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais, SPIEKERMANN (1995).

A estrutura cristalina da hidroxiapatita é hexagonal, pertencente ao grupo $P6_3/m$, com parâmetro de rede: $a = b = 9,43 \text{ \AA}$ e $c = 6,88 \text{ \AA}$, PARK (1984) $\text{\AA}$, AOKI (1999), ELLIOT (1994) e WEST (1999). A figura 2.13 apresenta o arranjo atômico da hidroxiapatita projetada ao longo do eixo-c, onde se observa dois átomos de cálcio cristalograficamente independentes, AOKI (1991). Os íons OH^- se posicionam sobre os vértices do plano basal projetado e ocorre a intervalos iguais (metade da célula $3,44 \text{ \AA}$) ao longo da coluna perpendicular ao plano basal e paralelo ao eixo-c. Seis dos dez íons Ca na célula unitária estão associados aos íons OH^- na coluna perpendicular, resultando numa forte interação entre eles, PARK (1984). O átomo de Ca(II) em $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ está circundado por 6 átomos de oxigênio (O) pertencentes ao grupo PO_4 e ao grupo OH, e o átomo de Ca(I) em $z = 0, \frac{1}{2}$ está circundado octaédricamente por 6 átomos de O. Os átomos de Ca(II) formam um triângulo normal ao eixo-c, e os mesmos giram 60° mutuamente ao longo desse eixo. O arranjo do grupo OH circundado por átomos de Ca, formando um

triângulo ao longo do eixo-c, é também característico da estrutura da HA. Os dois átomos de O do tetraedro PO_4 localizado no plano espelho em $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$, e os outros dois ocupam simetricamente os sítios acima e abaixo dos planos, KANAZAWA (1989), LEGEROS (1993), ELLIOT (1994) e NICHOLSON (2002).

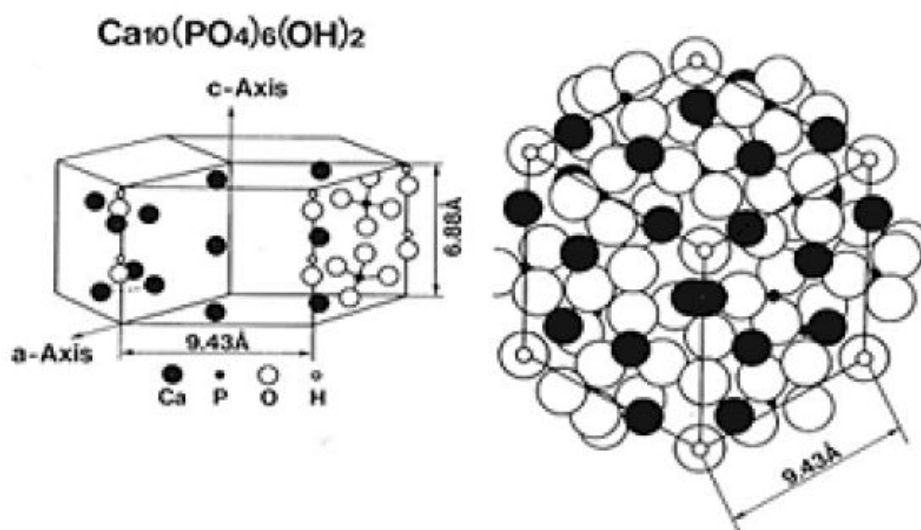


Figura 2.13 – Estrutura atômica da hidroxiapatita, LEGEROS (1993).

II.8.1 – Propriedades da Hidroxiapatita

Quando se pensa em reparar uma parte do esqueleto, a priori poderiam existir duas possibilidades muito distintas, em função de *substituir* a parte danificada, ou *substituí-la* regenerando o osso. Este planejamento faz pensar em um campo de investigação muito importante, onde a HA preparada como blocos porosos e densos, grânulos e recobrimento de metais com excelente biocompatibilidade com os tecidos vivos e resistência mecânica (como resistência à tração, resistência à compressão e deformação de torção) tem sido melhorada apresentando valores similares ou superiores aos dos ossos e dentes, originados do método de síntese, porosidade e as técnicas de medidas escolhidas, PARK (1984) e KANAZAWA (1989).

As propriedades químicas da HA podem ser modificadas através do método de sua preparação. Para implantes ósseos ou dentários, com grande tempo de vida útil, é empregado um material pouco solúvel constituído por hidroxiapatita pura. Quando se

deseja que o implante seja reabsorvido pelo corpo cedendo lugar ao tecido ósseo novo utiliza-se uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de hidroxiapatita com outros fosfatos de cálcio, NAKAZAWA (1989).

Existe uma ampla variação de propriedades mecânicas relatadas para HA, sendo encontrado para a HA sintetizada resistência média à compressão e à tração de 917 e 196 MPa, respectivamente, para amostras policristalinas densificadas totalmente. Em um outro estudo foi encontrado uma resistência à compressão de 294 MPa, resistência à flexão de 147 MPa e uma dureza Vickers de 3,43 GPa, PARK (1984).

A resistência à fratura da HA é geralmente degradada pela existência de elementos microestruturais, tais como impurezas e segundas fases (TCP, OCP e outras) presentes. A tabela II.10 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas da HA sinterizada (densa e porosa) com alguns tecidos calcificados de vertebrados. Embora as cerâmicas de HA densas apresentem maiores resistências, as cerâmicas porosas possuem a vantagem de poderem ser convertidas em osso, NAKAZAWA (1989).

TabelaII.10 – Comparação das propriedades mecânicas da HA sinterizada com tecidos calcificados de vertebrados, NAKAZAWA (1989).

Propriedades	Esmalte	Osso	HA sinterizada	
	(HA: 92-97%)	(HA: 60-70%)	Densa	Porosa
Densidade (g/cm ³)	2,9-3,0	1,5-2,2	3,156	-
Densidade Relativa (%)	-	-	95-99,8	50-70
Resistência à compressão (MPa)	250-400	140-300	270-900	30-100
Resistência à flexão (MPa)	-	100-200	80-250	-
Resistência à tração (MPa)	-	20-114	90-120	40
Resistência diametral (MPa)	-	-	35-95	-
Módulo de Young (GPa)	40-84	10-22	35-120	-
Tenacidade à fratura (MPa/m ^{1/2})	-	2,2-4,6	0,7-1,2	-
Dureza Vickers (GPa)	3,4-3,7	0,4-0,7	3,0-7,0	-
Coefficiente de expansão (10 ⁻⁶)	-	-	11-14	-

A quantidade e a média de tamanho de poros, além de afetar as propriedades mecânicas da HA, também são fatores críticos que afetam a difusão de nutrientes, aderência celular, migração e crescimento interno dos tecidos, os quais são necessários para formação, reparação e regeneração óssea. O tamanho do poro em osso cortical varia de 1 a 100 µm, enquanto em osso trabecular essa variação é 200 a 400 µm, KANAZAWA (1989).

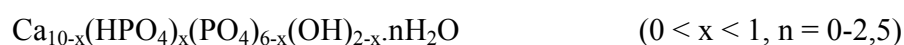
Estudos realizados indicaram que o tamanho dos poros na superfície dos implantes e a interconectividade dos mesmos permitem o crescimento ósseo interno e a formação de vasos sanguíneos nas porosidades, sendo recomendado que o tamanho de poro em um biomaterial seja de pelo menos 50 µm para formação de vasos sanguíneos e 200 µm para crescimento ósseo, LEGEROS (2002).

II.8.2 – Apatita não-Estequiométrica e Biológica

Uma série completa de soluções sólidas de HA pode ser obtida pela substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Os parâmetros de rede “a” e “c” da HA com a substituição do Ca^{2+} varia com o raio iônico do substituinte catiônico. O Bário-HA apresenta o valor máximo de $a = 10,178 \text{ \AA}$ e $c = 7,730 \text{ \AA}$. Para o Cloro-HA o eixo “a” expande de $9,418 \text{ \AA}$ a $9,634 \text{ \AA}$ e o eixo “c” contrai de $6,884 \text{ \AA}$ a $6,778 \text{ \AA}$, ao contrário da Flúor-HA, a qual apresenta uma ligeira diminuição no eixo-a ($9,368 \text{ \AA}$) e o eixo-c praticamente não varia, KANAZAWA (1989).

Resultados de estudos em apatitas sintéticas mostraram que a incorporação de diferentes íons causa variações em características morfológicas do cristal (tamanho e forma) e nas propriedades de dissolução. Por exemplo, a incorporação de Mg^{2+} e CO_3^{2-} provoca a redução no tamanho do cristal e aumenta a taxa de dissolução. A presença de CO_3^{2-} modifica a estequiometria da HA variando a razão molar Ca/P, ELLIOT (1994) e LEGEROS (2002).

A fórmula da HA não-estequiométrica é dada por:



No comportamento térmico da HA, é notável que, além da expansão anisotrópica esperada para o material hexagonal, a rede expande com uma grande inclinação acima de 800°C . KANAZAWA (1989)

Estudos utilizando-se de análises de DRX, infravermelho e SEM identificaram que a fase mineral do esmalte, dentina e osso consiste somente de uma fase, a hidroxiapatita carbonatada – HAC – com fórmula: $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_{10}(\text{PO}_4\text{HPO}_4\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$. O mecanismo para incorporação de carbonato está associado a substituição do PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e Ca^{2+} por Na^+ . Este tipo de substituição em apatita é descrito como tipo B. A substituição tipo A, OH^-

por CO_3^{2-} também pode estar presente na apatita sintética (principalmente em apatitas preparadas em condições acima de 1000°C). Geralmente esses tipos são diferenciados através da espectroscopia no infravermelho, ELLIOT (1994) e LEGEROS (2002).

A hidroxiapatita carbonatada dos ossos têm um teor de carbonato entre 4 e 8%, o qual aumenta com a idade enquanto ocorre um decréscimo do íon hidrogenofosfato, VALLET-REGÍ (2004).

Os cristais são de tamanho nanométrico, podendo aparecer no formato de agulhas ou tabletes alongados, medindo $40 \times 25 \times 3 \text{ nm}$, dispersos na matriz orgânica, JUNQUEIRA (1985) e LEGEROS (2002). Seu pequeno tamanho é um fator muito importante, para explicar a solubilidade das apatitas biológicas comparadas com as apatitas minerais. O pequeno tamanho e a baixa cristalinidade são duas características típicas de apatitas biológicas que, junto com sua composição não-estequiométrica, desarranjo cristalino e presença de íons carbonato em sua rede cristalina, permitem explicar seu comportamento. Nenhuma apatita biológica apresenta a relação Ca/P estequiométrica, mas todas elas tendem a relação estequiométrica durante os estágios de maturação e envelhecimento, estando ligado a um aumento da cristalinidade, KAWACHI (2000). Tudo isso pode ter uma importante significação fisiológica, já que o tecido no estágio “*jovem*”, menos cristalino, pode desenvolver-se mais facilmente e, por sua vez, ser o depósito de outros elementos que o organismo irá utilizar, já que, como consequência do caráter essencialmente não estequiométrico das apatitas, é fácil substituir quantidades variadas de muitos íons tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , F^- , HPO_4^- , KAWACHI (2000) e LEGEROS (2002).

Quando as apatitas vão se tornando mais cristalinas, a troca e o crescimento tornam-se mais difíceis. Vale a pena ressaltar que, devido à facilidade de substituição das apatitas, seguramente o osso é um importante sistema desintoxicador de metais pesados, já que estes, em forma de fosfatos insolúveis, podem ficar retidos nos tecidos duros sem alterar de forma significativa suas propriedades estruturais, KAWACHI (2000) e LEGEROS (2002).

II.8.3 - Aplicações da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita, por ser o principal constituinte da fase inorgânica do osso, tem sido muito estudada. Suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses, EANES (1980). Na

ortopedia existe um particular interesse em usá-la como revestimento de próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo, FULMER (1992).

No tratamento de tumores, esse biomaterial vem sendo usado como suporte de ação prolongada. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de hidroxiapatita porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo, FULMER (1992). Sob este aspecto essa técnica é atrativa, pois combina o tratamento do tumor com a substituição do osso doente, LIU (1997).

Na área odontológica a hidroxiapatita é utilizada para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente. Pinos de titânio revestidos com hidroxiapatita são usados no implante para a substituição da raiz, LIU (1997).

As aplicações da hidroxiapatita sintética não se restringem à área biomédica. Devido à sua grande afinidade por proteínas, a HA tem sido aplicada como adsorvente em cromatografia líquida. A capacidade de adsorção da HA está relacionada a estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido, AKAZAWA (1996).

II.9 – MÉTODOS DE RECOBRIMENTO

Materiais utilizados como implantes são classificados como **bioinertes** (induz uma resposta mínima do sistema imunológico), **biotoleráveis** (exibem uma resposta do tecido hospedeiro, mas é aceito pelo organismo) e **bioativos** (permite uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material), dependendo da natureza de sua interação com os tecidos vivos. Dentre os diversos materiais empregados em implantologia, os metais merecem atenção especial em função de sua alta resistência mecânica. Entretanto, os metais são materiais biotoleráveis, não sendo capazes de ligar-se ao tecido ósseo. Por outro lado, os materiais bioativos criam ligações químicas fortes com os tecidos ósseos, mas não resistem a altas tensões mecânicas. A hidroxiapatita (HA) é o principal componente mineral dos ossos. Ela tem sido exaustivamente estudada como material para implantação óssea, e sua excelente bioatividade e osteocondutividade tem sido claramente estabelecida. Entretanto, a implantação de HA é somente possível em situações de baixas tensões ou apenas de tensões de compressão. Esforços têm sido feitos para combinar a resistência mecânica dos metais e as propriedades biológicas da HA através do uso de recobrimento. Métodos tais como “ion sputtering”, “plasma spray”, sol-gel, eletrólise, biomiméticos e rota polimérica têm sido utilizados, WILLIAMS (1987), HANAWA (1991), VALLET-REGÍ (1997), SUCHANEK (1998), RIGO (1999) e KATTI (2002).

II.9.1 - Recobrimento por “Ion Sputtering”

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

Esta técnica tem sido estudada para a deposição de recobrimento de HA sobre ligas de Ti e Co, utilizando como alvo um disco de HA sinterizado. Os autores registraram a obtenção de um recobrimento aparentemente bem ligado dos substratos com uma espessura de 0,5 a 2 mm, dependendo das condições do “sputtering”. O estudo da cristalinidade dos

recobrimentos obtidos mostraram variabilidade, embora detectando-se em algumas amostras HA bem cristalina e em outras uma fase amorfa. Isto se atribuiu às variações na velocidade de resfriamento de uma corrida à outra, assim como a influência da pressão parcial de oxigênio presente no sistema. Esta variação na cristalinidade deve influenciar marcadamente o comportamento biológico das diferentes amostras. Não se conhecem registros de implantes metálicos comerciais recobertos com HA por esta técnica, PILLIAR (1993).

II.9.2 – Recobrimento por “Plasma Spray”

De todos os métodos de recobrimento de HA sobre metais o método de “plasma spray” (PS) é o único que é utilizado para fins comerciais, em decorrência da disponibilidade do equipamento tecnológico a um preço acessível e com produtividade adequada, inicialmente desenvolvido para fins de recobrimentos de outra natureza, RIGO (1999).

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

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

Rapidamente o mercado foi invadido por uma série de implantes recobertos com HA com esta técnica, principalmente implantes dentários intraósseos e hastes das próteses de fêmur, aos quais se atribuía a capacidade de uma rápida e íntima ósseo-integração. A maioria dos resultados publicados demonstra que, os implantes metálicos recobertos com HA por esta técnica apresentam uma ligação efetiva com o tecido ósseo que conduz a uma rápida estabilização do implante em curto prazo, RIGO (1999).

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

Em segundo lugar, a HA se decompõe parcialmente ao atingir as altas temperaturas do plasma, alterando sua bioatividade. Diversos produtos de decomposição tem sido registrados em recobrimentos comerciais e experimentais, sendo os mais comuns a oxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$], β - e α -fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], óxido de cálcio (CaO), fosfato tetracálcico [$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$], fosfato de cálcio amorfo e fase vítrea amorfa, JARCHO (1992), KLEIN (1993), LACEFIELD (1993), REY (1996), RANZ (1997), VOGEL (1996). Estes produtos da decomposição são mais solúveis do que a HA, em decorrência disso pode-se ter uma dissolução e biodegradação do recobrimento, ficando então a superfície exposta ao meio fisiológico e diminuindo a adesão na interface HA-metal, YANG (1995). As mudanças que ocorrem no recobrimento, quando imerso no fluido fisiológico, são notavelmente aceleradas pela ação de esforços mecânicos cíclicos sobre o implante recoberto, REIS (1996).

Em alguns casos, a decomposição da HA cristalina em outras fases amorfas ocorrida durante o processo de PS, pode ser revertida mediante tratamento térmico do recobrimento a temperaturas entre 400-600°C, VOGEL (1996). Por outro lado, a presença de fases amorfas ou cristalinas solúveis favorece a bioatividade nos primeiros estágios da implantação, RANZ (1997).

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

As citadas desvantagens têm limitado as esperanças inicialmente depositadas nesta técnica, mas ainda são válidas a ósseo-condutividade e a ósseo-integração demonstradas a curto prazo. Atualmente empregam-se amplamente próteses de quadris com hastes femurais recobertas com HA-PS em pacientes jovens e implantes dentários cuja extração no caso de falhas não conduz a riscos elevados para os pacientes, RIGO (1999).

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

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

II.9.3 – Recobrimento por Métodos Sol-Gel

Nos métodos sol-gel (SG) materiais inorgânicos podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos tais como alcóxidos, ou outros sais orgânicos ou inorgânicos como fontes de cátions, água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Como resultado da hidrólise dos precursores metálicos a solução se torna um sol. As reações continuam, e pouco a pouco interligam as partículas, solidificando o sol em um gel. Os géis, após secagem, podem ser em alguns casos os produtos finais ou podem ser submetidos à calcinação e/ou sinterização a temperaturas relativamente baixas para obter pós, fibras, monólitos ou recobrimentos cerâmicos, RIGO (1999).

Na preparação de filmes finos ou espessos, técnicas como “dip coating”, “spin coating”, “spray coating” são comumente usadas para recobrir substratos vítreos, cerâmicos, metálicos e poliméricos. Estes filmes sol-gel são bastante promissores para recobrimento de substratos de superfícies pequenas ou grandes (até 10 m²). O método sol-

gel de fabricação de filmes finos oferece vantagens potenciais sobre as técnicas convencionais, tais como baixa temperatura de processamento, recobrimento fácil de grandes superfícies, possibilidade de obtenção de filmes com espessuras de 10 Å a alguns mm e baixo custo das instalações, RIGO (1999).

Uma grande variedade de filmes finos já foi preparada pelo processo sol-gel e alguns deles já estão em uso prático no mercado internacional. Muitos destes filmes têm aplicações promissoras para dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, fotônicos, químicos e mecânicos, ZELINSKY (1984), SEGAL (1989) e BRINKER (1990).

A técnica SG ainda não é amplamente utilizada para o preparo de recobrimentos de HA, sendo poucos os trabalhos publicados nessa área, RIGO (1999).

BRENDEL (1992) utilizou nitrato de cálcio e fenildiclorofosfina como reagentes e acetona como solvente. Após hidrólise e oxidação formou-se uma solução viscosa que foi aplicada através do método de “dip coating” sobre substratos de alumina, titânio e ligas de titânio. Através da secagem, a solução se transforma em um polímero sólido. Calcinando este polímero a temperaturas na faixa de 900 a 1100°C obtém-se a formação de HA com uma rede cristalina levemente distorcida. Mediante este método obteve-se camadas finas e quase totalmente densas onde a caracterização por difração de raios-X indicou a presença de HA e β -fosfato tricálcico. Com o uso de soluções mais viscosas ou múltiplos recobrimentos ocorre a formação de camadas mais espessas, porém altamente porosas.

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

Soluções foram preparadas com razões molares de Ca/P=1,67 utilizando-se acetato de cálcio em H₂O destilada com adição de vários precursores de fósforo, tais como: ácido fosfórico, pentóxido de fósforo refluxado com 1-propanol e fosfito de trietila. Discos de zircônia foram imersos nessas misturas e secos a vácuo a 100°C para remover a fase líquida; e em seguida calcinados a 1100°C. Segundo a difração de raios-X, o melhor

resultado foi obtido com a mistura de acetato de cálcio e fosfíto de trietila (razão Ca/P=1,62) a 1000°C apresentando HA como única fase cristalina, HADDOW (1996).

Segundo TUANTUAN (1996), sol-géis de HA foram preparados pela dispersão de nanocristais de HA em H₂O destilada ou em uma solução salina fisiológica com auxílio de um homogeneizador ultra-sônico. Filmes de HA sobre barras de Ti foram preparados através da técnica de “dip coating” sem tratamento térmico ulterior. A espessura dos filmes obtidos foi de 10 a 200 µm. A adesão entre o filme e o Ti foi muito pequena, contudo, a adesão entre o osso e o Ti recoberto com HA foi o dobro da encontrada para barras de Ti sem recobrimento.

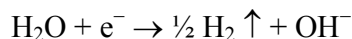
Para RUSSELL (1996) o precursor da HA é obtido através dos reagentes hidrogênio fosfato de n-butila e nitrato de cálcio tetra hidratado e 2-metoxietanol como solvente em uma razão Ca/P = 1,67. Esta solução é depositada por “spin coating” sobre o substrato. O filme fino foi seco a 350°C por 1 min. A camada seca foi submetida a tratamentos térmicos de 500 a 950 °C em atmosfera de N₂ com altas velocidades de aquecimento e resfriamento. A caracterização do material recoberto foi feita através da difração de raios-X, sendo que o aumento da temperatura de calcinação do substrato recoberto leva a um aumento na cristalinidade da fase de HA obtida.

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

Para a deposição de HA através de sol-gel não há dados na literatura quanto a aderência das camadas depositadas. As desvantagens encontradas neste caso são a baixa produtividade e a toxicidade das substâncias envolvidas, no caso de se utilizar o método para larga escala. Porém, este método parece ser promissor devido à simplicidade do equipamento tecnológico empregado, baixo custo para instalação, baixas temperaturas no processo e a possibilidade de controle das características da camada depositada, RIGO (1999).

II.9.4 – Recobrimento Eletrolítico

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



A reação eletrolítica acima produz um aumento local do pH nas imediações do eletrodo que atua como cátodo que pode ser aproveitado para a precipitação de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} presentes na solução eletrolítica, na forma de uma camada insolúvel e aderente de fosfato de cálcio sobre o cátodo, RIGO (1999).

Este procedimento é empregado para recobrir substratos de Ti com uma camada de fosfato de cálcio cuja estrutura cristalina assemelha-se à de uma apatita carbonatada (CO_3 -HA). Como eletrólito utiliza-se uma solução aquosa de CaCl_2 e de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e a condição da eletrólise consiste na aplicação de pulsos de potencial de 20 segundos de duração seguidos de 20 segundos de repouso para, segundo os autores, obter um crescimento mais uniforme do recobrimento de CO_3 -HA. Após a eletrólise pode-se melhorar a densidade e a adesão do recobrimento através da sinterização a vácuo a baixas temperaturas (300 a 800°C), PILLIAR (1993).

Através da eletrólise de soluções aquosas de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na presença ou não de NaNO_3 e NaF , a temperaturas entre 20-90°C e densidade de corrente de 6 mA/cm² tem-se obtido recobrimentos de HA deficiente em $\text{Ca}(\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HADC) sobre aço inoxidável SUS 304. Neste caso a presença dos aditivos NaNO_3 e NaF e um maior pH favorecem a deposição de HADC, com relação a deposição de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca HPO_4 , MONMA (1993).

BAN e colaboradores (1997) recobriram Ti com HA mediante eletrólise a 62°C durante 20 min em um eletrólito composto de NaCl , CaCl_2 e K_2HPO_4 em pH 7,2, empregando uma densidade de corrente catódica de 160 mA/cm². Em testes de implantação *in vivo* em fêmur de coelho encontraram que a resistência de “pull-out” após 3 semanas foi maior para os implantes de Ti recoberto que para os controles, porém após 9 semanas nenhuma diferença significativa foi observada entre os implantes recobertos e os controles.

O exame dos implantes retirados mediante espectrofotometria no infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) demonstrou que a formação de novo osso na superfície do implante é favorecida pelo tratamento eletrolítico.

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

- A deposição de HA não condutora sobre o cátodo aumentam a resistência da cuba, estabelecendo-se uma limitação sobre a espessura do recobrimento. Na literatura existente não se menciona as espessuras obtidas no recobrimento.
- A liberação de hidrogênio sobre o cátodo devido à reação eletrolítica pode afetar a adesão da camada de HA e contribuir para a presença de poros.
- A velocidade de formação e adesão da camada ao substrato é baixa, REY (1996).

Apesar destas aparentes desvantagens, o método eletrolítico merece atenção e oferece perspectivas imediatas não para obtenção de recobrimento definitivo, mas para uma camada intermediária, que posteriormente poderá ser recoberta por uma camada definitiva através de outros métodos, RIGO (1999).

Uma variante indireta para a deposição de uma camada de HA sobre Ti consiste na anodização do substrato em uma solução contendo 0,3 mol/L de acetato de cálcio e 0,06 mol/L de b-glicerofosfato de cálcio e um potencial anódico de 350 V, ISHIZAWA (1995). Nestas condições forma-se um filme de óxido de titânio contendo Ca e P. Após tratamento em autoclave em presença de água a 300°C, durante 2 horas, precipita-se uma grande quantidade de cristais de HA. O resultado é uma camada anódica de óxido de titânio contendo Ca e P de 10 mm de espessura, e sobre esta outra camada de HA de elevada cristalinidade com 2 µm de espessura, ISHISAWA (1995).

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

Esta variante para obtenção de uma camada de HA através do método eletrolítico indireto parece ser uma boa opção para solucionar as dificuldades do método direto, RIGO (1999).

II.9.5 – Recobrimento Biomimético

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

Em 1990 ABE e colaboradores desenvolveram um procedimento que permite recobrir praticamente qualquer substrato com uma camada uniforme de HA biológica, com até 15 mm de espessura. O procedimento originalmente foi empregado sobre Ti, ligas de Ti (Ti-6Al-4V), aço inoxidável SUS 316, Pt e Cu, além da Al_2O_3 , ZrO_2 , vidro de sílica, polimetacrilato de metila, polietileno; posteriormente foi aplicado com êxito a poli(etileno tereftalato), poli(etersulfona), poliamida 6, poli(tetrafluoretileno) e hidrogel de poli(alcoolvinílico). No caso de metais, sabe-se que a morfologia dos precipitados está diretamente vinculada ao tipo de metal bem como as características de sua superfície, sendo que, a única limitação aparente é referente à natureza do substrato que deve ser estável no meio utilizado e não liberar substâncias inibidoras da nucleação de HA, TANAHASHI (1994 e 1996), LEITÃO (1995 e 1997) e KOKUBO (1997).

O método de ABE e colaboradores (1990) consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética (SBF) de composição iônica semelhante a do plasma sanguíneo. Conjuntamente com o substrato coloca-se uma placa de vidro de composição em peso (%), MgO - 4,6; CaO - 44,7; SiO_2 - 34,0; P_2O_5 - 16,2; CaF_2 - 0,5, denominado vidro G bioativo. Este é colocado a uma distância de aproximadamente 0,5 mm do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias à 36,5°C forma-se sobre o substrato uma camada contínua e homogênea de 1 mm de espessura composta por cristalitos de HA biológica muito finos e de aparência fibrosa, alongados na direção do eixo c. Através da reimersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vezes mais concentrada do que a primeira obtém-se um aumento na espessura da camada de até 15 mm. A caracterização do recobrimento demonstrou que se tratava de CO_3 -HA de baixa cristalinidade, muito

semelhante à HA biológica presente no tecido ósseo natural. ABE e colaboradores (1990) propõem o seguinte mecanismo de recobrimento:

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

Este mecanismo parece concordar com estudos sobre a formação de HA sobre sílica gel, no qual se atribuiu um papel fundamental na formação de HA aos grupos silanol (SiOH) presentes na superfície do gel, VOSSSEN (1978) e LI (1993).

KOKUBO (1997) pode observar o crescimento de HA “biológica” sobre um substrato polimérico colocado em SBF, separado 0,5 mm de uma placa de sílica gel e em seguida imerso em SBF 1,5 vezes mais concentrado. Quando o primeiro tratamento com sílica gel foi omitido observou-se que após a imersão em 1,5 SBF nada acontecera, indicando que os íons silicato dissolvidos da sílica gel e adsorvidos sobre a superfície do polímero induziram a nucleação da HA “biológica”. Constatou-se que quando a sílica gel foi substituída por um vidro a base de CaO-SiO_2 essa nucleação pode ser acelerada pelos íons Ca^{2+} dissolvidos do vidro.

RIGO e colaboradores (1998) substituíram a etapa do tratamento em presença de vidro G no procedimento de ABE e colaboradores (1990) por imersão em uma solução de silicato de sódio de pH fisiológico (100 ppm de Si). Após o tratamento com silicato de sódio discos de Ti-6Al-4V foram imersos em 1,5 SBF, constatando-se a formação de uma camada de HA carbonatada similar à reportada por ABE e colaboradores (1990).

Ainda que não se tenha valores publicados sobre a aderência do recobrimento de HA sobre os metais, há valores publicados para os recobrimentos sobre diferentes substratos poliméricos na faixa de 4,40 a 0,63 MPa, sem nenhum tipo de tratamento de superfície, e na faixa de 9,77 a 2,14 MPa quando esses polímeros sofreram tratamento das

superfícies com plasma em atmosfera de oxigênio, TANAHASHI (1994) e KOKUBO (1997).

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

II.9.6 – Recobrimento por Rota Polimérica

Como mencionado na introdução deste trabalho, experiências com implantes ortopédicos e dentários recobertos com HA nos Estados Unidos da América têm sido positivas, KAY (1992). No entanto, há problemas relacionados com perda óssea ao redor de implantes de Ti recobertos com HA devido sua elevada rigidez, SZIVEK (1994), TEIXEIRA (1995), RASHIMIR-RAVEN (1995). Também há relatos sobre degradação dos revestimentos de HA, HENCH (1991). Tais problemas têm sido explicados pela baixa qualidade dos revestimentos obtidos, devido à tecnologia de recobrimentos de HA ser de difícil controle. Desta forma, a qualidade dos implantes recobertos com HA pode variar, dependendo do produtor. KAY (1992) e CHEANG (1996)

Um dos enfoques mais interessantes para melhorar a segurança e diminuir a rigidez dos biomateriais de HA é a fabricação de compósitos polímero/HA. BONFIELD (1988) desenvolveu compósitos de polietileno/HA. Com o aumento da carga de HA na matriz polimérica, o módulo de Young e a bioatividade dos compósitos aumentam, enquanto a ductilidade diminui. Infelizmente, os compósitos de polietileno/HA não são biodegradáveis. Além disso, a presença da bioinércia do polietileno diminui a capacidade do material de se unir ao osso. Outros compósitos de polímero/HA também têm sido desenvolvidos. Bons exemplos são os compósitos poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)/HA e poli(L-ácido láctico)/HA. Eles são biodegradáveis e bioativos, VERHEYEN (1992), ZHANG (1999), IGNATIUS (1996) e ATHANASIOU (1996).

Recentemente, várias pesquisas têm direcionado esforços nos compósitos de polímero sintético e hidroxiapatita utilizando técnicas de mineralização *in situ*. Aditivos poliméricos tais como ácido poliacrílico (PAAc) e ácido acrílico (AAc) têm sido

investigados como aditivos orgânicos apropriados, devido às suas propriedades de se unir ao cálcio. Alguns desses polímeros são conhecidos por acelerar a nucleação de HA das soluções de cálcio e fosfato. Contudo, as propriedades mecânicas de tais compósitos ainda são inadequadas para uso na substituição óssea, KATTI (2002) e BHOWMIK (2007).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura refere-se a estudos sobre a influência das partículas de HA na matriz polimérica, isto é, as variações nas propriedades mecânicas dos compósitos à medida que se varia a concentração de HA, para aplicação em substituição e/ou preenchimento ósseo. Porém, nada se encontra com relação à aplicação destes compósitos no revestimento de superfícies metálicas. Desta forma, o presente trabalho propõe uma nova metodologia de recobrimento de Ti cp modificado por feixe de laser com compósito polimérico PVDF/HA, utilizando o método de deposição “casting” descrito no item III.2.3. Tal metodologia é promissora por apresentar vantagens, tais como:

- Tecnologia simples (os equipamentos envolvidos são simples);
- Baixa temperatura de processamento (100-120°C);
- Recobrimento fácil e homogêneo.

A única desvantagem é a utilização do solvente dimetilacetamida, o qual é altamente tóxico. Porém, de acordo com a metodologia proposta, o solvente é totalmente eliminado do material compósito, comprovado por trabalhos anteriores através FTIR-ATR, CARDOSO (2000) e RIBEIRO (2003).

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – MATERIAIS

III.1.1 – Titânio Comercialmente Puro - Ti cp

Utilizou-se placas de α -Ti cp, com e sem tratamento superficial a laser, de dimensões 1,5 x 1,5 x 0,2 cm. As placas foram fornecidas e confeccionadas pela empresa Titanews Com. de Titânio Imp. Exp. Ltda., Osasco-SP.

A análise química das placas de Ti cp é apresentada na tabela III.1, juntamente com as especificações normativas ASTM 265-99. Tais dados foram fornecidos pela empresa Titanews através do certificado N. M435/04.

Tabela III.1 – Composição química do Ti cp e especificações da ASTM 265-99.

Material	N (%)	C (%)	H (%)	Fe (%)	O (%)	Al (%)	V (%)
Ti cp	0,013	0,02	0,001	0,08	0,13	---	---
ASTM B265	0,03 _{máx.}	0,08 _{máx.}	0,015 _{máx.}	0,30 _{máx.}	0,25 _{máx.}	---	---

III.1.2 – Polímero Polifluoreto de Vinilideno - PVDF

Utilizou-se o polímero α -PVDF na forma de peletes como matriz polimérica na preparação do compósito do presente trabalho. Os peletes de PVDF foram fornecidos pelo Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente-SP.

Especificações do polímero PVDF:

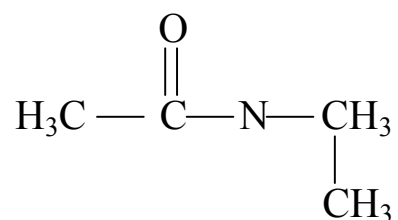
- Fabricação: Atochem.
- Tipo: Florafon F4000 HD.
- Aparência: peletes circulares de cor branca.
- Diâmetro médio dos peletes: 3 mm.

III.1.3 – Hidroxiapatita - HA

Empregou-se **HA** comercial na forma de pó, fornecida pela empresa CONSULMAT - São Carlos/SP, como carga para obter filme compósito PVDF/HA, o qual foi utilizado para revestir as placas de Ti cp.

III.1.4 – N,N-Dimetilacetamida - DMA

Utilizou-se **DMA** para dissolver os peletes de PVDF e formar uma emulsão de HA. A fórmula molecular do DMA é a seguinte:



Especificações do N,N-dimetilacetamida:

- Fabricação: Vetec
- Aparência: clara
- Dosagem: 99%
- Peso Molecular: 87,09 g/mol

III.2 – MÉTODOS

III.2.1 – Limpeza das Placas de Ti cp

As placas de Ti cp de dimensões 1,5 x 1,5 x 0,2 cm foram polidas em ambas as superfícies com lixa de SiC de granulometria 1500 mesh, para que cada amostra exibisse o mesmo estado de superfície. Em seguida, passaram pela seguinte sequência de limpeza para eliminação das impurezas orgânicas:

- Banho em álcool etílico por 10 minutos em ultra-som;
- Banho em água destilada por 10 minutos em ultra-som;
- Banho em acetona por 10 minutos em ultra-som;
- Banho em água destilada por 10 minutos em ultra-som;
- Secagem em estufa a 60°C por 1 hora.

III.2.2 – Tratamento de Superfície das Placas de Ti cp por Feixe de Laser

O propósito do tratamento superficial a laser é promover uma melhor aderência tanto do filme de PVDF quanto filme compósito PVDF/HA – 60/40 na superfície das placas de Ti cp, devido à irradiação a laser apresentar diversas vantagens em relação aos processos convencionais de modificação de superfície, tais como: ablação (capacidade de aquecer ou fundir a camada superficial em espessura e área dimensionalmente micrométrica); a possibilidade de manipular o feixe por meio de um sistema ótico para modificar a superfície de objetos de complexa geometria; ausência de qualquer elemento ou ferramenta de contato; baixíssima deformação termomecânica no produto e total possibilidade de eliminar o risco de contaminação ao tratar a superfície de dispositivos biológicos, KURELLA (2005).

Após o processo de limpeza as amostras foram separadas em dois grupos. Em um dos grupos as placas de Ti cp foram submetidas ao tratamento superficial de irradiação por feixe de laser, ficando o outro grupo de amostras sem tratamento superficial. As amostras foram irradiadas em apenas uma das superfícies, utilizando um equipamento Digilaser DML 100-Violin 10-Nd:YVO₄ da empresa ADITEK localizada no município de Cravinhos-SP. Todo o procedimento e condições do processo de irradiação das amostras tiveram como referência o trabalho de BRAGA (2007), o qual estudou a modificação de superfície empregando laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas. A tabela III.2 apresenta os parâmetros de configuração do feixe de laser estudados pelo pesquisador. Dentre os parâmetros estudados, segundo o autor, a condição 7 de configuração do feixe de laser foi a que apresentou os melhores resultados com relação ao perfil topográfico da superfície resultante após irradiação.

Desta forma, utilizou-se a configuração 7 da tabela acima para irradiar superficialmente as amostras de Ti cp deste trabalho. Como nos estudos de BRAGA (2007), a irradiação das amostras também foi realizada em atmosfera ambiente (ar).

Após o tratamento superficial a laser as placas de Ti cp passaram novamente pela mesma sequência de banhos e secagem descrita no item III.2.1, exceto polimento, para eliminar as impurezas decorrentes da ação do laser na superfície do metal.

Tabela III.2 – Parâmetros de configuração do feixe de laser, BRAGA (2007).

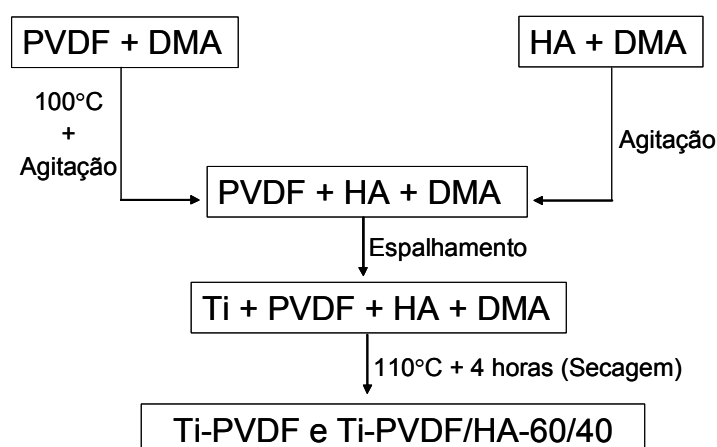
Parâmetros Definitivos	1	2	3	4	5	6	7**	8	9
Potência (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Velocidade de varredura (mm/s)	300	300	300	500	500	500	100	100	100
Espaço entre varreduras (mm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Número de passos	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Frequência de pulso (kHz)	35	15	5	35	15	5	35	15	5
Área de exposição (mm ²)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Potência de pico (kW) *	14,5	34	50	14,5	34	50	14,5	34	50
Largura de pulso (ns) *	17	12,5	10	17	12,5	10	17	12,5	10
Potência média (W) *	8,6	6,5	3,8	8,6	6,5	3,8	8,6	6,5	3,8
Energia de pulso (mJ) *	0,24	0,41	0,56	0,24	0,41	0,56	0,24	0,41	0,56

(*) Dados obtidos das curvas fornecidas pelo fabricante do equipamento.

(**) Condições utilizadas neste trabalho.

III.2.3 – Preparação dos Compósitos Ti-PVDF/HA – Método “Casting”

O fluxograma abaixo mostra de forma resumida o processo de preparação dos compósitos Ti-PVDF/HA.



Dissolve-se peletes de PVDF em DMA, em recipiente com agitação contínua e temperatura controlada em 100°C. Em outro recipiente forma-se uma emulsão de HA em DMA sem aquecimento, apenas com agitação. Após completa dissolução do PVDF, adiciona-se a HA, mantendo a temperatura e agitação até atingir a viscosidade necessária para espalhamento da mistura sobre uma placa de vidro contendo a amostra de Ti cp, a qual fica totalmente submersa na solução. Em seguida, deixa-se secar em estufa a 110°C por 4 horas para eliminar o solvente DMA. Obtendo-se assim placas de Ti cp, com e sem tratamento a laser, recobertas somente em uma das superfícies com filme de PVDF e compósito PVDF/HA - 60/40.

Com relação à preparação dos compósitos as seguintes observações devem ser feitas:

i) as porcentagens em massa aqui estudadas foram baseadas em estudos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007), onde realizou-se a caracterização de filmes de PVDF e compósitos PVDF/HA nas proporções em massa de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 e 30/70. Neste estudo concluiu-se que o limite máximo de HA incorporada em PVDF é de 40% e que para as proporções acima de 60/40 ocorre o aparecimento de HA na forma de pó na superfície dos filmes. Desta forma, optou-se por utilizar neste trabalho as proporções 100/00 e 60/40 com o intuito de estudar a aderência do polímero PVDF e do filme compósito PVDF/HA, na máxima concentração de HA, em placas de Ti cp com e sem tratamento superficial a laser.

ii) a temperatura e tempo de secagem das amostras também foram baseados em trabalhos anteriores, CARDOSO (2000), RIBEIRO (2003) e CAMPOS (2007), onde verificou-se, através de análises de FTIR/ATR, que esta condição (110°C e 4 horas) é ideal para eliminar todo o solvente DMA, pois não detectou-se traços do solvente nos espectros dos compósitos estudados.

III.2.4 – Caracterização das Amostras

III.2.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial das amostras de Ti cp, com e sem revestimento de filme compósito PVDF/HA, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um

microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo da marca LEO, modelo 440i, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP. As amostras foram colocadas em suportes apropriados para MEV; as placas de Ti cp que receberam revestimento de compósito PVDF/HA foram recobertas por filme de ouro em atmosfera de argônio, pelo processo de “sputtering” (POLARON SC7620 SPUTTER COATER), a fim de tornarem-se condutoras. O microscópio operou com tensão fixada em 10 kV, corrente em 100 pA e as imagens foram registradas com ampliações de 500 e 4000 vezes.

III.2.4.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

Para identificar os elementos constituintes, as amostras com e sem revestimento de filme compósito PVDF/HA foram expostas aos raios-X com energia dispersiva. O equipamento utilizado, conforme item III.2.4.1, foi um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo da marca LEO, modelo 440i, acoplado com sistema para micro-análise química por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP. As amostras foram colocadas em suportes apropriados para MEV; as placas de Ti cp que receberam revestimento de compósito PVDF/HA foram recobertas por filme de ouro em atmosfera de argônio, pelo processo de “sputtering” (POLARON SC7620 SPUTTER COATER), a fim de tornarem-se condutoras. As amostras foram expostas em campo superficial de maior área possível de modo a se obter o espectro mais representativo de cada amostra.

III.2.4.3 – Difração de Raios-X (DRX)

Para auxiliar a identificação dos elementos constituintes, as placas de Ti cp com e sem revestimento de filme compósito PVDF/HA foram analisadas por difração de raios-X. O equipamento utilizado foi um difratômetro de pó para amostras poli-cristalinas da marca SIEMENS, modelo D5000, pertencente ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP, utilizando cobre como fonte de radiação, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, sendo a varredura feita com tamanho de passo de 0,01°, tempo por passo igual a 5 segundos e faixa de reflexão de 10° - 70°.

III.2.4.4 – Análise de Tamanho de Partículas da Hidroxiapatita

Com a finalidade de comparar o tamanho de partículas da HA com tamanho de poros do polímero PVDF, a carga mineral utilizada na preparação das amostras deste trabalho foi analisada por um analisador de tamanho de partículas por difração a laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005 da marca Malvern, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP.

III.2.4.5 – Medida de Espessura

A espessura do filme compósito PVDF/HA formado e aderido sobre a superfície das placas de Ti cp tratadas a laser foi medida com um micrômetro da marca Mitutoyo (0-25 mm, precisão de 0,01 mm), pertencente ao Laboratório de Física de Polímeros (FISPOL) do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP.

As medidas foram realizadas na superfície das amostras utilizadas como corpos-de-prova no ensaio mecânico de flexão em três pontos. Optou-se por realizar as medidas de espessura do recobrimento dos corpos-de-prova devido à superfície dessas amostras ter sido tratada a laser em sua totalidade e não apenas em uma região, o que acarretou um recobrimento total da superfície metálica; um outro motivo é devido à forma retangular dos corpos-de-prova, o que possibilitou realizar a medida da espessura do filme em três pontos da amostra: região central e extremidades. Sendo que, as medidas foram realizadas tanto nas placas metálicas revestidas com PVDF quanto nas placas revestidas com filme compósito PVDF/HA - 60/40 e os resultados obtidos são uma média de 24 medidas para cada composição.

III.2.4.6 – Ângulo de Contato

Os dois métodos mais comuns de medida direta de ângulo de contato envolvem medidas do perfil de uma gota de um líquido ou de uma bolha (líquido ou ar) depositada sobre uma superfície sólida. Estes se referem aos métodos da gota séssil e da gota captiva, respectivamente, CHAN (1994), ADAMSON (1990), GARBASSI (1994).

O método da gota sésil consiste na medida do ângulo, θ , de uma gota de um líquido de energia superficial conhecida, depositada sobre a superfície do sólido a ser caracterizado (Figura 3.1). O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a superfície do substrato e a linha tangente no ponto de contato da gota com o substrato. A gota é colocada sobre a superfície sólida através de uma micro-seringa e o ângulo de contato apresenta um único valor sobre a superfície lisa, CAM-MICRO *Operating Manual* (1996).

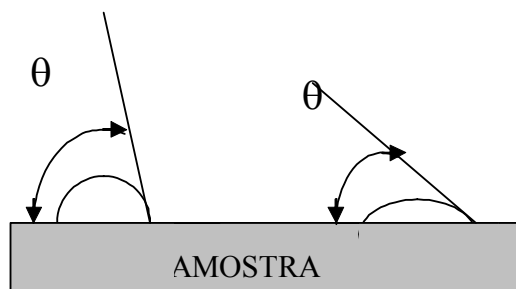


Figura 3.1 – Medida do ângulo de contato pelo método da gota sésil.

O método da bolha captiva (Figura 3.2) consiste em colocar uma amostra sólida imersa num meio líquido. Fazendo uso de uma micro-seringa, em forma de “U”, uma bolha de ar ou uma gota de um líquido (imiscível no líquido no qual a amostra sólida está imersa) é liberada abaixo da superfície sólida. A bolha de ar ou a gota de líquido sobe e se deposita na superfície da amostra, formando a interface. O ângulo de contato é medido através de um goniômetro ou uma câmera de vídeo.

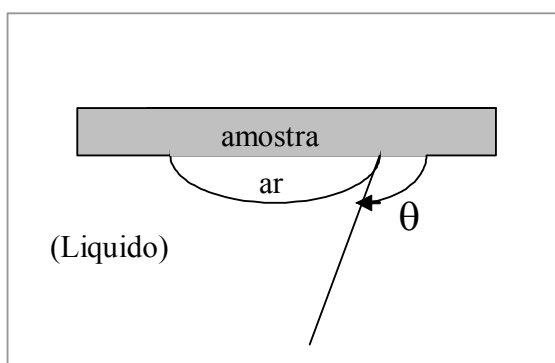


Figura 3.2 – Medida do ângulo de contato pelo método da bolha captiva.

O ângulo de contato de um líquido também pode ser determinado das dimensões da gota. A gota tem uma forma esférica devido à interação presente na interface sólido e líquido, YEKTA-FARD (1992). A gota e o ângulo de contato são sensíveis às modificações de superfície que ocorrem na profundidade de 20 a 30 Å, FADDA (1995). Para gotas com volume muito pequeno ($< 10^{-4}$ ml), o efeito de distorção da gravidade é mínimo, e a gota pode ser considerada um segmento de uma esfera. O ângulo de contato pode ser calculado da altura (H) e do diâmetro da base (D) da gota:

$$\theta = 2 \tan^{-1} (2H / D)^{1/2} \quad (1)$$

para $\theta < 90^\circ$ e

$$\theta = 90^\circ + \cos^{-1} [(4HD) / (4H^2 + D^2)] \quad (2)$$

para $\theta > 90^\circ$.

Para grandes gotas, o efeito da gravidade não é mais negligenciável e as gotas não são esféricas. A determinação do ângulo de contato, neste caso, é mais complicada e envolve a medida de parâmetros que caracterizam todo o perfil da gota, MARMUR (1996) e DECKER (1999).

Modificação química na superfície, por reação ou adsorção, pode ser usada para aumentar ou diminuir o ângulo de contato, quando houver necessidade, influenciando assim no molhamento do sólido pelo líquido. Além das características químicas, o ângulo de contato também poder ser influenciado pelas características físicas da superfície, tais como: rugosidade, presença de poros e vazios. Inúmeras aplicações podem ser relatadas com a utilização do conhecimento e controle do ângulo de contato e, portanto, do molhamento de superfícies, MOITA (2006)

A técnica *Half-AngleTM Measuring Method*, usada neste trabalho, é uma das técnicas que permite medições de ângulo de contato diretamente, eliminando erros associados com o traço de tangentes arbitrárias. Essa técnica mede metade do ângulo θ , porém, como a escala do equipamento está graduada em $2 \times \theta$, a medida do ângulo de contato é direta, CAM-MICRO *Operating Manual* (1996).

As medidas de ângulo de contato foram realizadas na superfície de amostras de Ti cp com e sem revestimento de filmes compósitos PVDF/HA – 100/00 e 60/40. O equipamento utilizado foi um goniômetro (*Contact Angle Meter*, Modelo CAM-MICRO, TANTEC Inc.) pertencente ao Laboratório de Física de Polímeros (FISPOL) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP.

Água destilada foi utilizada como líquido da **gota séssil** e as medidas de ângulo de contato foram realizadas à temperatura ambiente com umidade relativa do ar de 75%, uma vez que θ varia muito pouco com a temperatura, segundo ADAM (1964), o qual não encontrou variações detectáveis para a água em vários hidrocarbonetos sólidos num intervalo entre 20°C e 35°C.

A leitura do ângulo de contato foi realizada 20 segundos após deposição da gota na superfície das amostras para estabelecimento do equilíbrio das forças envolvidas. Cada valor de θ foi uma média de 4 medidas. Sendo que, as medidas foram realizadas na superfície de 2 amostras de cada composição Ti-PVDF/HA.

III.2.4.7 – Teste de Absorção de Água

Para complementar os resultados de ângulo de contato, as mostras de Ti cp revestidas com PVDF e filme compósito PVDF/HA - 60/40 foram submetidas a um teste de absorção de água.

Primeiramente, pesou-se as amostras em uma balança da marca OHAUS, modelo E4000D, precisão de 10^{-2} gramas, pertencente ao Laboratório de Física de Polímeros (FISPOL) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP. Em seguida, mergulhou-se as amostras em um Becker contendo água destilada a 25°C (temperatura ambiente) e o peso das mesmas foi monitorado de uma em uma hora por 5 horas. Sendo que, antes de pesar as amostras úmidas o excesso de água foi retirado em um papel toalha absorvente e utilizou-se uma única amostra de cada composição Ti-PVDF/HA.

III.2.4.8 – Ensaio de Flexão em Três Pontos

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga P no centro de um corpo-de-prova específico, apoiado em dois pontos. A carga aplicada parte de um valor inicial igual a

zero e aumenta lentamente até a ruptura do corpo-de-prova. O valor da carga aplicada *versus* o deslocamento do ponto central é a resposta do ensaio. No ensaio de flexão em três pontos é utilizada uma barra de duplo apoio com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, existem três pontos de carga, conforme mostra a figura 3.3. Trata-se de um ensaio bastante aplicado em materiais frágeis ou de elevada dureza, como no caso de ferro fundido, aços-ferramenta, aços rápidos e cerâmicos estruturais, pois esses materiais, devido à baixa ductilidade, não permitem ou dificultam a utilização de outros tipos de ensaios mecânicos, como, por exemplo, a tração. A figura 3.4 ilustra a curva resposta do ensaio de flexão, GARCIA (1999).

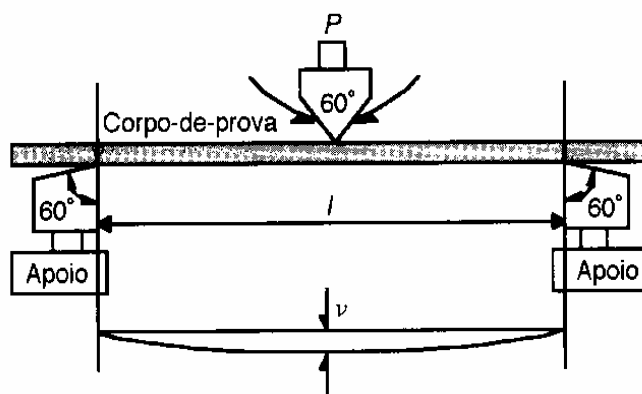


Figura 3.3 – Ensaio de flexão em três pontos, GARCIA (1999).

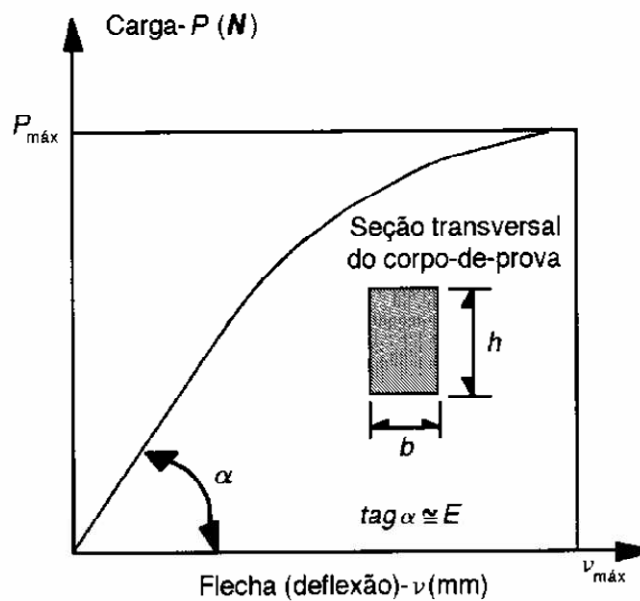


Figura 3.4 – Curva resposta do ensaio de flexão, GARCIA (1999).

No ensaio de flexão em três pontos os corpos-de-prova podem ser de seção retangular ou circular, com dimensões especificadas na norma ASTM A438. O módulo de ruptura ou resistência à flexão (M_r), que é o valor máximo da tensão de tração ou compressão nas fibras extremas do corpo-de-prova, pode ser calculado pelas expressões, SOUZA (1982) e ASKELAND (1996):

$$M_r = \frac{3F_{máx.}L}{2bh^2} \quad \text{para corpos de secção retangular}$$

$$M_r = \frac{2,546F_{máx.}L}{D^3} \quad \text{para corpos de secção circular}$$

onde $F_{máx.}$ é a carga máxima (N), L é a distância entre os apoios (mm), b é a largura do corpo-de-prova (mm), h é a espessura do corpo-de-prova (mm) e D é o diâmetro do corpo-de-prova (mm).

Os principais resultados do ensaio são: módulo de ruptura na flexão, módulo de elasticidade, módulo de resiliência e módulo de tenacidade. Os resultados fornecidos pelo ensaio de flexão podem variar com a temperatura, a velocidade de aplicação da carga, os defeitos superficiais e as características microscópicas e, principalmente com a geometria da seção transversal da amostra, GARCIA (1999), ASKELAND (1996) e LI (2002).

Não existe até o momento nenhum ensaio normalizado para medir a resistência à adesão de recobrimentos sobre superfícies metálicas. Um método alternativo é a técnica de flexão em três pontos, pois o recobrimento neste ensaio pode ser submetido a um estado de tensão complexo de tração e de compressão. Para este trabalho, o ensaio foi realizado com o recobrimento sob tração, ou melhor, com o recobrimento voltado para baixo durante o ensaio, figura 3.5. Esta configuração é considerada mais desfavorável por submeter o recobrimento a um teste de tração.

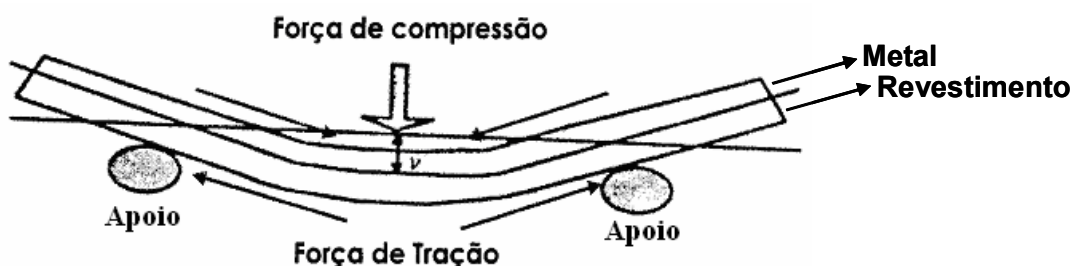


Figura 3.5 – Esquema da realização do ensaio de flexão em três pontos mostrando o recobrimento sob tração.

A tensão máxima do regime elástico para o Ti cp é de aproximadamente 500 MPa, acima deste valor o material sofre deformação permanente, NICHOLSON (2002) e NIINOMI (1998). Como um implante nunca deve trabalhar na condição de regime plástico, o ensaio de flexão em três pontos para as amostras de Ti/PVDF/HA foi realizado na condição de regime elástico, aplicando uma força máxima de 300 N, o que gerou uma tensão sobre o material de aproximadamente 460 MPa. Tal situação pode ser considerada adequada, pois nenhum tipo de implante atingirá este estado de tensão.

As amostras também foram submetidas ao ensaio de flexão no regime plástico, isto é, com deformação permanente do substrato metálico. Porém, para esta condição não foi estabelecida uma força máxima de aplicação específica, sendo o critério do ensaio a

deformação plástica do material sem deixá-lo romper. Desta forma, registrou-se uma força máxima de aplicação diferente para cada amostra, no entanto, com valores um tanto quanto próximos.

Os corpos-de-prova ensaiados foram barras de Ti cp retangulares com dimensões de 25 mm x 5 mm x 2 mm (Figura 3.6) fornecidos e confeccionados pela empresa Titanews Com. de Titânio Imp. Exp. Ltda., Osasco-SP.

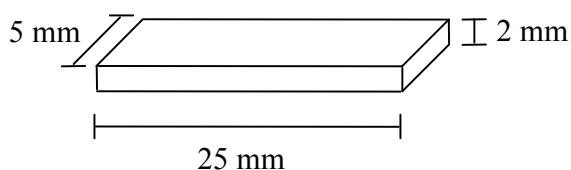


Figura 3.6 – Dimensão dos corpos-de-prova utilizados no ensaio de flexão em três pontos.

Para o ensaio efetuado com força máxima de aplicação de 300 N, utilizou-se 7 corpos-de-prova de amostras de Ti cp revestidas com polímero PVDF e 7 corpos-de-prova de amostras de Ti cp revestidas com filme compósito PVDF/HA na proporção em massa de 60/40. Já para o ensaio realizado no regime plástico, utilizou-se apenas 1 amostra de cada composição. Sendo que, ambos os ensaios foram realizados com velocidade de aplicação da força de 0,5 mm/min, utilizando o equipamento MTS 810 (Material Test System) pertencente à Faculdade de Odontologia da UNESP, Araraquara-SP.

III.2.4.9 – Teste de Resistência à Adesão

Dois testes de resistência à adesão (cisalhamento e descolamento) foram propostos, utilizando adesivos (cola), para complementar os dados obtidos no ensaio mecânico de flexão em três pontos e verificar o tipo de aderência (física ou química) entre o compósito polimérico e a superfície metálica. Os teste foram realizados de acordo com as características das amostras, isto é, nenhuma norma padrão foi utilizada na preparação das amostras e execução dos testes.

As figuras 3.7 e 3.8 ilustram os testes de adesão por cisalhamento. Neste ensaio as amostras de Ti-PVDF/HA foram aderidas à superfície de duas placas retangulares de aço inox, formando um “sanduíche”. Para aderir a superfície polimérica à superfície metálica de aço inox utilizou-se o adesivo 3M SCOTCH-WELD/DP-8005 (adesivo estrutural para plásticos); e para aderir a superfície de Ti cp à superfície de aço inox utilizou-se o adesivo 3M SCOTCH/DP-810 (adesivo acrílico de baixo odor para colagem de metais oleados).

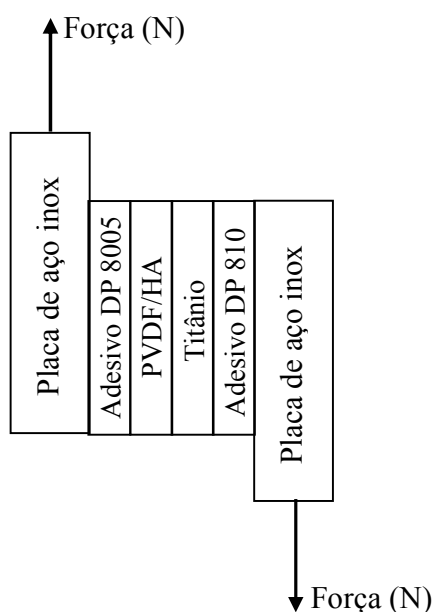


Figura 3.7 – Ilustração do teste de adesão por cisalhamento.



Figura 3.8 – Fotografia do teste de adesão por cisalhamento.

As figuras 3.9 e 3.10 ilustram os testes de adesão por descolamento. Para este ensaio as amostras foram aderidas a dois suportes de alumínio, também formando um “sanduíche”. Para aderir a superfície polimérica à superfície metálica de alumínio utilizou-se o adesivo 3M SCOTCH-WELD/DP-8005 (adesivo estrutural para plásticos); e para aderir a superfície de Ti cp à superfície de alumínio utilizou-se o adesivo 3M SCOTCH/DP-810 (adesivo acrílico de abaixo odor para colagem de metais oleados).

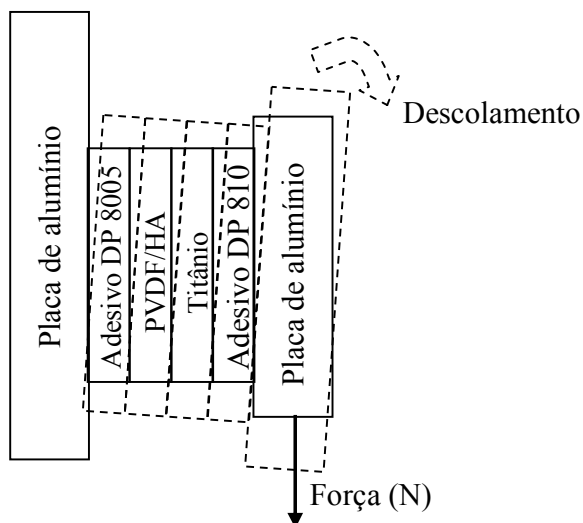


Figura 3.9 – Ilustração do teste de adesão por descolamento.



Figura 3.10 – Fotografia do teste de adesão por descolamento.

Para ambos os testes utilizou-se apenas uma amostra de cada composição do compósito Ti-PVDF/HA, os quais foram realizados a uma velocidade de aplicação da força de 10 mm/min, com cela de carga de 50 Kg, utilizando uma máquina de teste de tração pertencente à empresa 3M, Sumaré-SP.

III.2.4.10 – Fotografia das Amostras

Após o preparo as amostras foram fotografadas por uma câmera digital SONY, modelo MVC-FD75, pertencente à secretaria de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – MEV das placas de Ticp

A figura 4.1 mostra as imagens obtidas por MEV da topografia das placas de Ti cp antes e depois de serem irradiadas por feixe de laser. Das figuras 4.1 (a) e (b), observa-se que antes do tratamento superficial a laser as placas de Ti cp apresentavam um perfil topográfico rugoso decorrente do polimento utilizado no processo de limpeza. Das figuras 4.1 (c) e (d), observa-se que após o tratamento superficial a laser as placas de Ti cp apresentaram um perfil topográfico com maior rugosidade, a qual é caracterizada pelas linhas paralelas (marcas paralelas) formadas pela ação do laser que promove ablação na superfície irradiada, devido à fusão e solidificação rápida da superfície metálica. Tais imagens estão de acordo com as imagens obtidas por BRAGA (2007) e outros autores, tais como: PÉREZ DEL PINO (2002) e LAVISSE (2002).

IV.2 - EDS das placas de Ti cp

O espectro da figura 4.2, obtido por EDS, mostra os elementos constituintes das placas de Ti cp após o tratamento superficial a laser. Observa-se que o único elemento apresentado é o Ti. No entanto, também é esperado a formação de óxidos e outros compostos de Ti, pois pesquisadores têm mostrado que durante o tratamento a laser em atmosfera ambiente (ar) ocorre oxidação da superfície metálica, devido à difusão do oxigênio e de outros elementos (N_2) na superfície fundida de Ti cp, NÁNAI (1997), PÉREZ DEL PINO (2002), LAVISSE (2002) e BRAGA (2007). A técnica de EDS é uma técnica qualitativa e semi-quantitativa, sendo necessário técnicas complementares para identificar tais compostos de Ti, por exemplo, DRX.

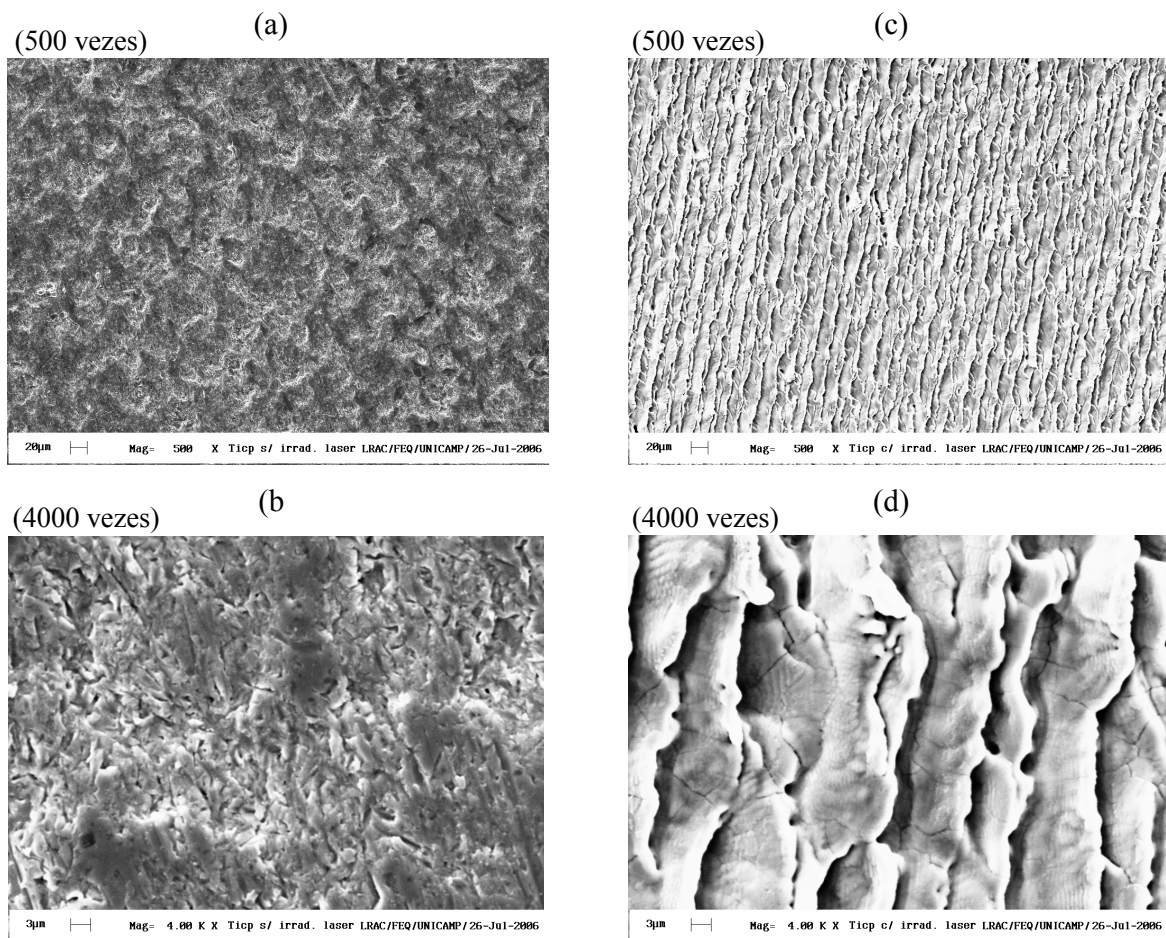


Figura 4.1 – MEV da superfície das placas de Ti cp: (a) e (b) antes do tratamento superficial a laser e (c) e (d) após tratamento superficial a laser.

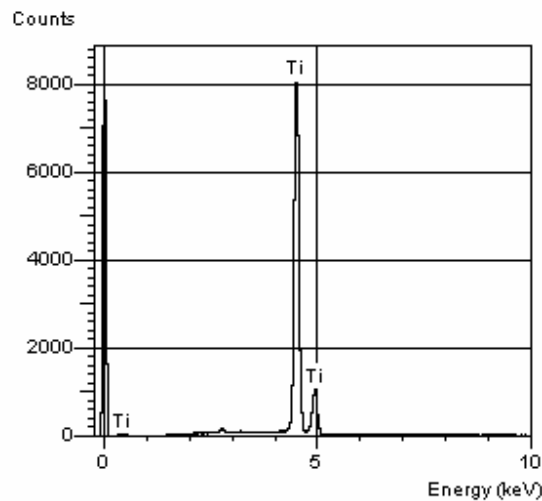


Figura 4.2 – EDS das placas de Ti cp após tratamento a laser.

IV.3 - DRX das placas de Ti cp

O difratograma de raios-X para as placas de Ti cp após o tratamento superficial a laser, juntamente com os padrões de difração das fases TiO_2 , Ti_3O , Ti_6O , Ti, TiN e TiO originários de uma biblioteca informatizada JCPDS – “Join Commitee on Powder Diffraction Standart”, são mostrados na figura 4.3. Observa-se que, com tratamento superficial a laser os picos apresentados sugerem ser de Ti, Ti_3O , Ti_6O , TiN ou TiO. De acordo com a literatura, tais fases são formadas durante a modificação da superfície do Ti cp com laser em atmosfera ambiente (ar), NÁNAI (1997), PÉREZ DEL PINO (2002), LAVISSE (2002) e BRAGA (2007).

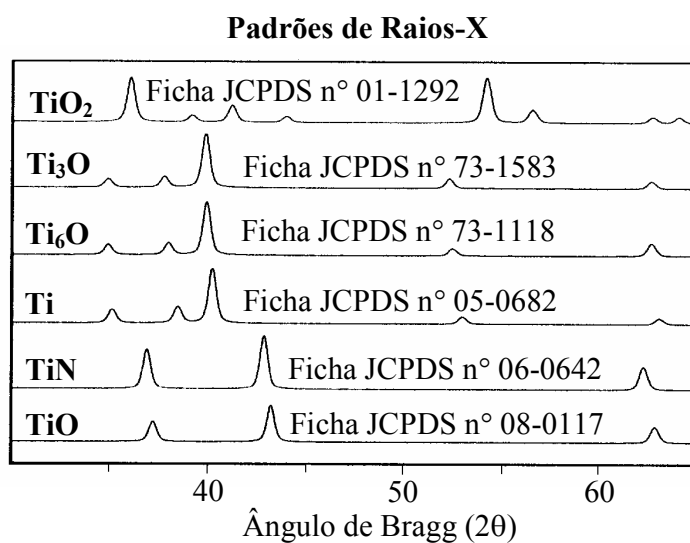
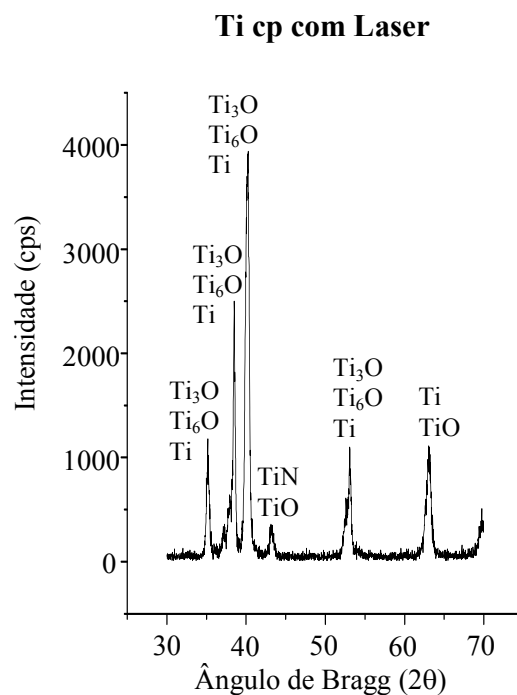


Figura 4.3 – DRX das placas de Ti cp com laser e padrões de raios-X.

IV.4 - Análise de Tamanho de Partículas da Hidroxiapatita

A figura 4.4 apresenta uma das curvas obtidas da análise de tamanho de partículas da HA utilizada. O valor apresentado aqui é uma média de 5 medidas e os resultados para todas as medidas são mostrados no anexo 1 deste trabalho. Através dos resultados obtidos observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 10,64 μm em 28% do volume (D[4,3]),

sendo que também há uma porção considerável de partículas menores que o diâmetro médio, por exemplo, 25% do volume é composto de partículas de tamanho da ordem de 5 μm .

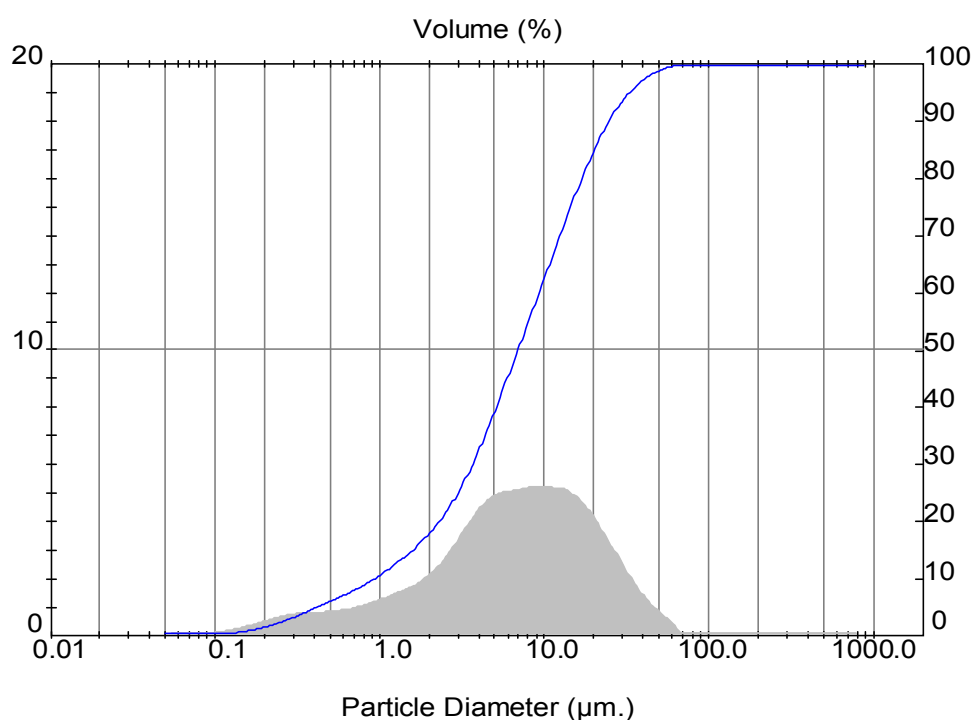


Figura 4.4 – Curva obtida da análise de tamanho de partículas da HA utilizada.

IV.5 – MEV das placas Ti cp revestidas com compósito PVDF/HA

A figura 4.5 apresenta as imagens obtidas por MEV da estrutura do revestimento de PVDF e compósito PVDF/HA-6040. Observa-se que o polímero PVDF apresenta uma estrutura globular com grande porosidade entre os glóbulos, cujo tamanho médio dos poros é da ordem de $12 \pm 8 \mu\text{m}$. Em comparação com os dados apresentados no item IV.4, nota-se que a HA utilizada possui uma porção com tamanho de partículas ($> 10,64 \mu\text{m}$) menor do que os poros da matriz polimérica, podendo ocupar facilmente os espaços vazios. Desta forma, para o compósito PVDF/HA-60/40, observa-se que a HA envolve os glóbulos e ocupa parte dos poros de forma homogênea.

De acordo com SHELDON (1982), a carga constituinte de um compósito polimérico pode agir como agente nucleante da cristalização (ou em casos raros, como agente anti-nucleante) afetando o tamanho ou a perfeição do cristal do polímero. Desta forma, a adição de HA na matriz de PVDF sugere modificar o processo de formação dos grãos do polímero, onde tamanho e forma dos poros são alterados.

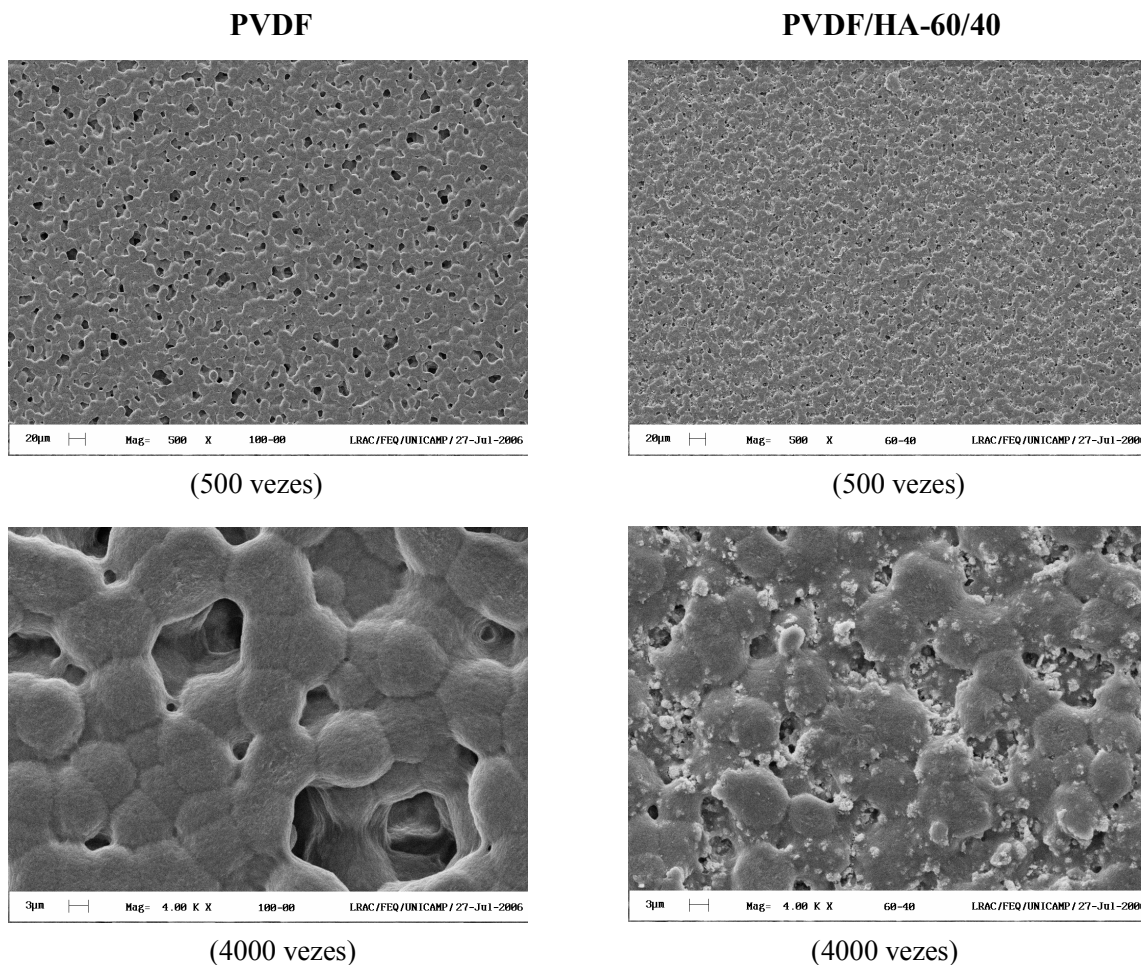


Figura 4.5 – Imagens obtidas por MEV das estruturas do revestimento PVDF/HA.

IV.6 – EDS das placas de Ti cp revestidas com compósito PVDF/HA

A figura 4.6 apresenta os espectros de EDS dos revestimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40. Dos espectros observa-se que os elementos identificados foram: carbono, proveniente da estrutura do PVDF e do recobrimento feito nas amostras analisadas, flúor, proveniente da estrutura do PVDF, cálcio e fósforo, provenientes da HA incorporada.

Semi-quantitativamente a porcentagem entre os elementos pode ser obtida por meio da proporcionalidade entre as alturas dos picos do espectro. Segundo PARK (1984), a relação Ca/P característica da HA é 1,67 e a obtida pelo espectro foi 1,54. Isto sugere a ocorrência de reação entre a HA e o PVDF durante a preparação dos compósitos. No entanto, sendo a técnica de EDS uma técnica qualitativa e semi-quantitativa, técnicas complementares, por exemplo DRX e infravermelho, são necessárias para que se possa confirmar tal sugestão e verificar se não é mera deposição.

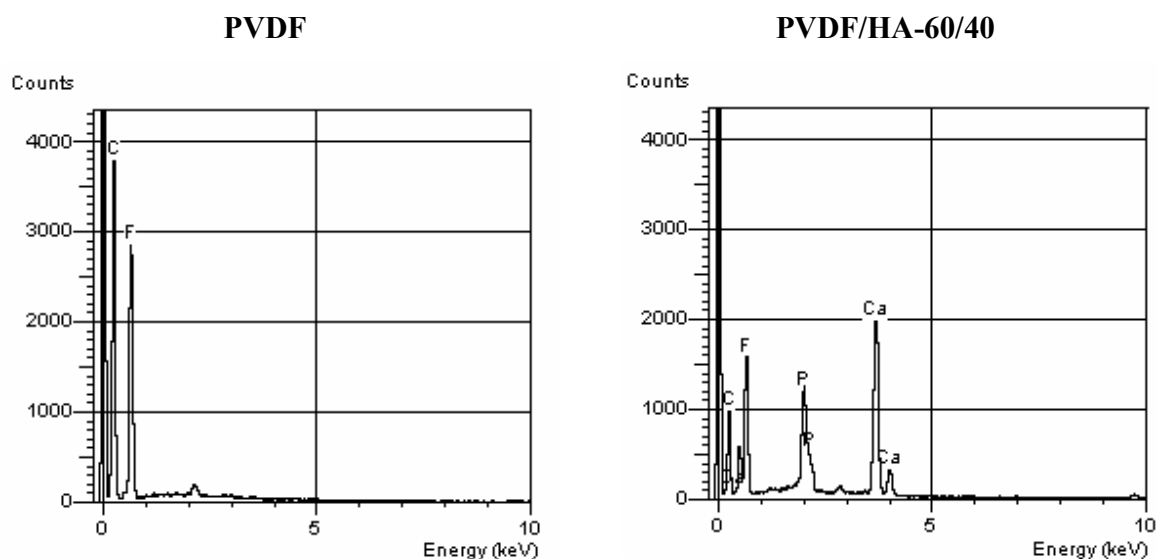


Figura 4.6 – EDS dos revestimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40.

IV.7 – DRX das placas de Ti cp revestidas com compósito PVDF/HA

Através desta técnica é possível observar a presença de HA na matriz polimérica de PVDF. A figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios-X para HA e revestimentos de PVDF e compósito PVDF/HA-60/40, juntamente com o padrão de difração para a fase HA.

Segundo LOVINGER (1982), o PVDF puro apresenta picos referentes à fase α em 2θ igual a 20° , 27° e 40° . Para Ti-PVDF, verifica-se que o difratograma do PVDF puro apresenta pico concordante com a literatura citada anteriormente, com 2θ ao redor de 20° . Ainda para Ti-PVDF, os picos apresentados ao redor de 2θ igual a 38° , 40° , 53° e 63° sugerem ser de Ti, Ti_6O , Ti_3O ou TiO , provenientes da superfície das amostras, as quais não foram tratadas a laser em sua totalidade, apenas em uma região. Desta forma, a

superfície metálica não ficou totalmente revestida, pois o polímero não aderiu na região que não recebeu a ação do laser, ficando exposta.

Para identificação da HA foi utilizado um difratograma padrão originário de uma biblioteca informatizada JCPDS – “Join Committee on Powder Diffraction Standart” (ficha JCPDS nº 01-1008), onde é apenas ilustrado a posição dos picos, sem a altura relativa. Assim, pode-se observar que o difratograma referente à HA utilizada neste trabalho apresenta picos concordantes com o padrão de difração de raios-X apresentado.

Picos de difração de raios-X característicos das distâncias interplanares da estrutura cristalina da HA são identificados no difratograma da amostra Ti-PVDF/HA-60/40, indicando a formação do compósito. Para Ti-PVDF/HA-60/40, Também é observado picos característicos do PVDF puro, sugerindo que a incorporação de HA na matriz polimérica não modifica a estrutura cristalina do PVDF, devido a não ocorrência de reação entre a carga mineral e o polímero durante a preparação do compósito PVDF/HA-60/40.

IV.8 - Medida de Espessura

Os resultados das medidas de espessura dos filmes compósitos PVDF/HA, formados e aderidos sobre a superfície de Ti cp modificada por feixe de laser, são mostrados no anexo 2 deste trabalho. Dos resultados, observa-se que o recobrimento de PVDF apresentou espessura média de $0,07 \pm 0,01$ mm e o recobrimento de PVDF/HA-60/40 apresentou espessura média de $0,12 \pm 0,02$ mm. Esta diferença na espessura das composições estudadas pode ter ocorrido devido à variação na massa de cada material utilizado na composição do compósito, o que causa um inchamento dos poros do polímero pela carga mineral. No entanto, a metodologia utilizada proporcionou um recobrimento uniforme com pouca variação da espessura ao longo da superfície recoberta.

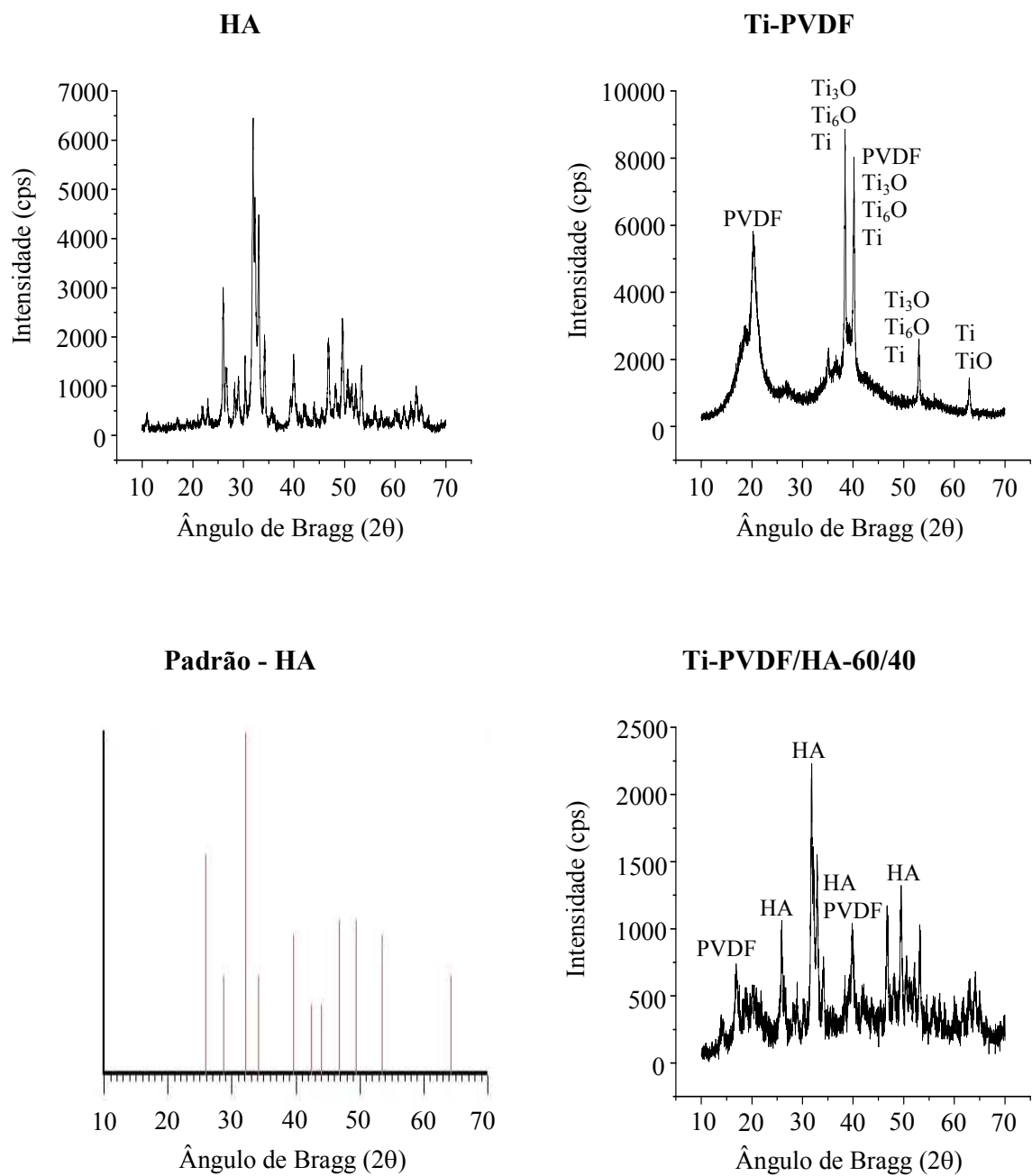


Figura 4.7 – Difratoogramas de raios-X: Hidroxiapatita-HA, padrão de difração da HA (ficha JCPDS n° 01-1008), Ti-PVDF e Ti-PVDF/HA-60/40.

IV.9 - Ângulo de Contato

O ângulo de contato igual a 0° é um caso extremo de máxima afinidade química entre a superfície e o líquido e, portanto, haverá espalhamento completo do líquido no sólido. O ângulo de contato igual a 180° é o outro caso extremo, onde líquido não apresenta qualquer interação com a superfície. Quando o ângulo de contato é menor que 90° podemos considerar que a superfície é molhada pelo líquido, MOITA (2006).

A tabela IV.1 apresenta os resultados obtidos em trabalhos anteriores, onde observou-se que o ângulo de contato de filmes compósitos PVDF/HA, usando água destilada como líquido de medida, tende a aumentar à medida que a concentração da carga mineral aumenta na matriz polimérica. Este comportamento pode ter ocorrido devido à HA preencher os poros do polímero, alterando as características físico-químicas da superfície dos filmes compósitos (energia superficial). Porém, para as composições acima de 60/40 o ângulo de contato sofreu uma diminuição acentuada, devido à saturação da matriz polimérica pela carga mineral, que causa o aparecimento de HA na forma de pó na superfície dos filmes PVDF/HA, alterando as características físico-químicas da superfície e conseqüentemente a energia superficial do material, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).

Tabela IV.1 – Valores do ângulo de contato (θ) da superfície dos filmes de PVDF e compósitos PVDF/HA, com os respectivos desvios padrão, obtidos em trabalhos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).

Compósitos PVDF/HA	Ângulo de Contato (θ)
PVDF	$83 \pm 2^\circ$
90/10	94°
80/20	98°
70/30	110°
60/40	$115 \pm 0,5^\circ$
50/50	$41 \pm 1,5^\circ$
40/60	$19 \pm 3,8^\circ$

A tabela IV.2 apresenta a média dos valores do ângulo de contato (θ) com os respectivos desvios padrão, usando água destilada como líquido de medida, da superfície de Ti cp com e sem revestimentos de filmes PVDF e compósito PVDF/HA-60/40. Observa-se que, o ângulo de contato aumentou após o tratamento superficial a laser das amostras de Ti cp, devido os óxidos formados na superfície pela ação do laser, alterando as características físico-químicas da superfície metálica. Para as amostras revestidas com filme PVDF e compósito PVDF/HA-60/40, o ângulo de contato praticamente não variou de uma composição para outra. Sendo o desvio do equipamento de $\pm 2^\circ$, pode-se dizer que tanto o polímero PVDF quanto o compósito PVDF/HA-60/40, ambos depositados sobre superfície de Ti cp modificada por feixe laser, apresentaram o mesmo valor de ângulo de contato.

Tabela IV.2 – Valores do ângulo de contato (θ), com os respectivos desvios padrão, da superfície de Ti cp com e sem revestimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40.

Compósitos Ti-PVDF/HA	Ângulo de Contato (θ)				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Média
Ti antes tratamento a laser	98°	98°	98°	98°	98°
Ti após tratamento a laser	110°	110°	110°	110°	110°
Ti-PVDF	98°	98°	99°	98°	98 $\pm$ 0,5°
Ti-60/40	100°	100°	100°	100°	100°

Comparando os resultados das tabelas IV.1 e IV.2, observa-se que quando depositados sobre superfície de Ti cp, o ângulo de contato aumentou para o PVDF puro e diminuiu para o compósito PVDF/HA-60/40.

Aqui neste trabalho tais comportamentos podem ter ocorrido devido à influência do substrato de Ti cp, onde a acomodação tanto do polímero quanto das partículas de HA aconteceu nos vales/sulcos criados pela ação do laser, acarretando possíveis modificações físico-químicas na superfície dos revestimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40.

IV.10 – Teste de Absorção de Água

A tabela IV.3 apresenta os resultados obtidos do teste de absorção de água para os filmes de PVDF e compósitos PVDF/HA nas proporções em massa de 90/10, 80/20, 70/30,

60/40, 50/50, 40/60 e 30/70. As dimensões das amostras utilizadas foram de aproximadamente 17 x 12 x 0,18 mm.

Observa-se que, após 5 horas mergulhadas em água destilada à temperatura ambiente as massas das amostras de PVDF e PVDF/HA nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 não se alteraram. Então, as amostras permaneceram mergulhas, totalizando 20 horas de imersão em água. Mesmo assim não se observou nenhuma alteração na massa das amostras. De acordo com LOVINGER (1982), a porcentagem de absorção de água do PVDF varia de 0,03 a 0,06%, a qual não foi detectada pela balança utilizada. Isto indica a predominância das características do polímero (hidrofobicidade) no compósito PVDF/HA.

Por outro lado, a massa das amostras nas composições 50/50, 40/60 e 30/70 se alterou após 1 hora, permanecendo o mesmo valor após 20 horas, o que indica a saturação do material pela água após 1 hora de imersão. Observa-se que, para estas composições, a massa das amostras após imersão foi à mesma independentemente da proporção de HA, devido à saturação da matriz polimérica pela carga mineral. Esta variação na massa das amostras indica a predominância das características da HA (hidrofilicidade) no material compósito.

Tais resultados estão de acordo com os dados de ângulo de contato apresentados no item IV.1, os quais mostram que a molhabilidade dos filmes compósitos PVDF/HA aumenta para as proporções em massa acima de 60/40, devido à presença de HA na forma de pó na superfície dos filmes compósitos.

Tabela IV.3 – Resultados do teste de absorção de água dos filmes de PVDF e compósitos PVDF/HA nas proporções em massa de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 e 30/70.

PVDF/HA	Tempo (horas)	Massa (gramas)						
		Antes	1 (h)	2 (hs)	3 (hs)	4 (hs)	5 (hs)	20 (hs)
PVDF		0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
90/10		0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
80/20		0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
70/30		0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
60/40		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
50/50		0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
40/60		0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
30/70		0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07

A tabela IV.4 mostra os resultados do teste de absorção de água para as amostras de Ti cp revestidas com filmes de PVDF e compósito PVDF/HA-60/40. Observa-se que, após 20 horas de imersão em água destilada à temperatura ambiente as massas das amostras não se alteraram, isto é, ocorreu uma predominância das características do PVDF (hidrofobicidade) no material, concordando com os dados apresentados acima para os filmes compósitos PVDF/HA nas diversas proporções em massa.

Tabela IV.4 – Resultados do teste de absorção de água para as amostras de Ti cp revestidas com filmes de PVDF e compósito PVDF/HA-60/40.

Ti-PVDF/HA	Tempo (horas)						
	Massa (gramas)						
	Antes	1 (h)	2 (hs)	3 (hs)	4 (hs)	5 (hs)	20 (hs)
Ti-PVDF	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
Ti-40/60	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08

IV.11 - Ensaio de Flexão em Três Pontos

A figura 4.8 apresenta as curvas força-deflexão típicas para amostras de Ti cp resvestidas com PVDF e compósito PVDF/HA-60/40, ensaiadas a uma força máxima de aplicação de 300 N. Devido às curvas não apresentarem nenhuma variação pelo fato da força aplicada ter sido praticamente a mesma para todas as amostras e também pelo ensaio ter sido realizado no regime elástico, apresentou-se somente uma curva para cada composição como forma de ilustração. Traçando retas nos respectivos gráficos, observa-se que a deflexão variou proporcionalmente com a variação da força aplicada para ambos os compósitos Ti-PVDF/HA. A tabela IV.5 apresenta a média dos resultados obtidos para todas as amostras ensaiadas. Observa-se que a força máxima de 300 N gera uma tensão sobre o material de aproximadamente 460 MPa, causando uma deflexão de 0,23 mm. No entanto, o resultado de cada amostra ensaiada pode ser verificado no anexo 3 deste trabalho.

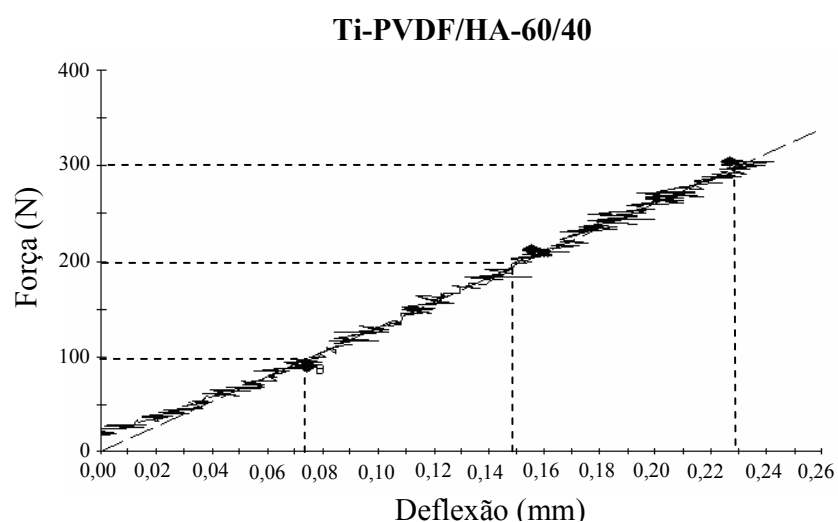
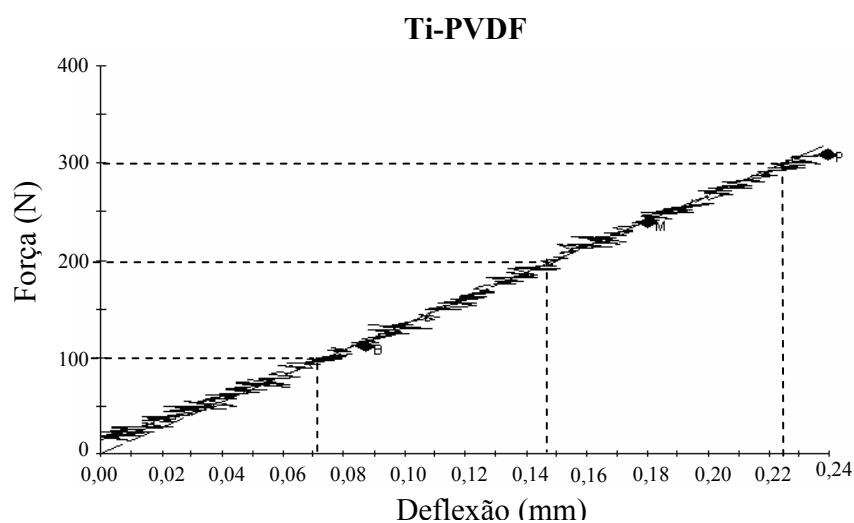


Figura 4.8 – Curva força-deflexão obtida do ensaio realizado com força máxima de aplicação de 300 N.

Tabela IV.5 – Média dos resultados do ensaio de flexão em três pontos, realizado com força máxima de aplicação de 300 N, obtida para os sete corpos-de-prova de cada composição de Ti cp revestido com filme compósito PVDF/HA.

Amostra	Força Máx. Aplicada (N)	Tensão Máx. Aplicada (MPa)	Deflexão (mm)
Ti-PVDF	300	460	0,23
Ti-60/40	300	460	0,23

A figura 4.9 apresenta a curva força-deflexão para uma única amostra de cada composição de Ti-PVDF/HA ensaiada na condição de regime plástico. Sendo uma única amostra utilizada no ensaio, não foi possível calcular a média dos resultados, mas a tabela IV.6 mostra os dados obtidos para cada corpo-de-prova ensaiado. Tais resultados também podem ser verificados no anexo 3. Como o critério deste ensaio foi deformar o material plasticamente sem rompê-lo, não estabelecendo uma força de aplicação específica, observa-se que para a amostra Ti-PVDF a força máxima de aplicação registrada foi de 522 N, o que gerou uma tensão de 784 MPa sobre o material, causando uma deflexão de aproximadamente 3,2 mm. Para o compósito Ti-60/40, a força máxima de aplicação foi de 534 N com tensão gerada de 800 MPa e deflexão de aproximadamente 2,5 mm.

Na tabela IV.7 são apresentados os resultados do ensaio de tração de filmes PVDF/HA, nas diversas proporções em massa, obtidos em trabalhos anteriores. Dos resultados, observou-se que o limite de resistência à tração e o alongamento total dos filmes compósitos diminuíram com a adição de HA, os tornando mais frágil e menos resistente mecanicamente. Para melhor ilustrar o efeito da adição de HA no comportamento mecânico dos filmes de PVDF, a figura 4.10 mostra as curvas tensão-alongamento obtidas para corpos-de-prova de filmes PVDF e PVDF/HA-70/30 e 60/40, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007)

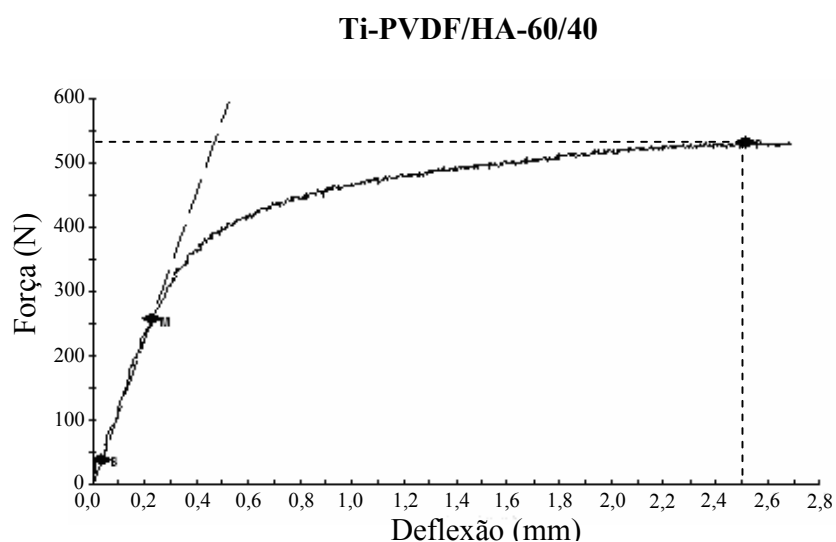
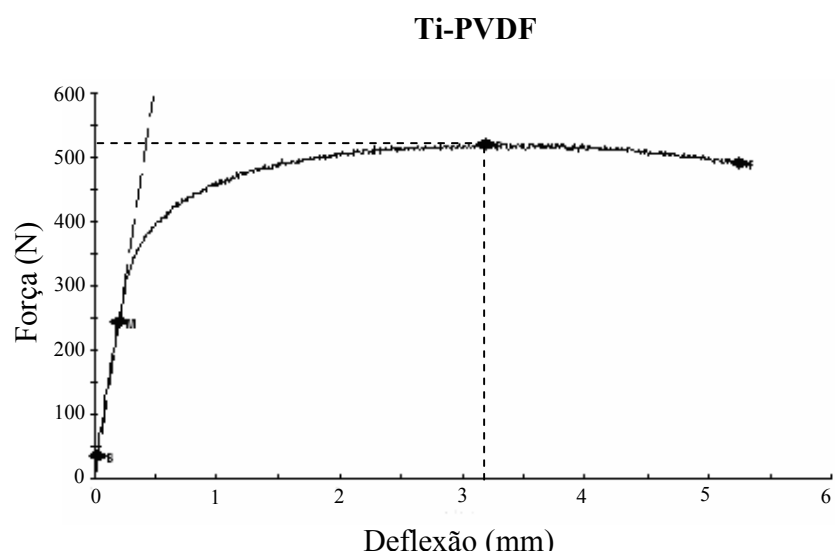


Figura 4.9 – Curva força-deflexão obtida do ensaio realizado no regime plástico.

Tabela IV.6 – Resultado do ensaio de flexão em três pontos realizado no regime plástico, para uma única amostra de cada composição de Ti cp revestido com filme compósito PVDF/HA.

Amostra	Força Máx. Aplicada (N)	Tensão Máx. Aplicada (MPa)	Deflexão (mm)
Ti-PVDF	522	784	3,2
Ti-60/40	534	800	2,5

Tabela 4.7 – Resultados do ensaio de tração de filmes PVDF/HA, nas diversas proporções em massa, obtidos em trabalhos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).

Amostra PVDF/HA	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento Total (%)
PVDF	45,2 ± 1,2	11,3 ± 2,3
70/30	19,1 ± 1,1	3,9 ± 0,4
60/40	12,8 ± 1,0	3,5 ± 0,4

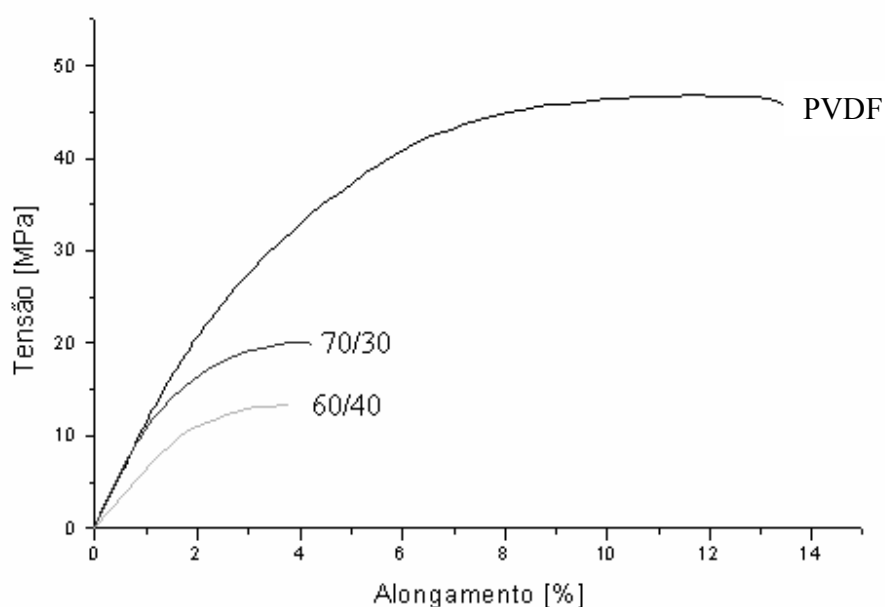


Figura 4.10 - Curvas tensão-alongamento do ensaio de tração de filmes PVDF e PVDF/HA-70/30 e 60/40 obtidas em trabalhos anteriores, BRAGA, ROGERO, COUTO, MARQUES, RIBEIRO e CAMPOS (2007).

A figura 4.11 apresenta as fotografias das amostras de Ti/PVDF/HA antes e após ensaio de flexão em três pontos nas condições de regime elástico e plástico, respectivamente. Das figuras 4.11 (b), (c), (e) e (f), observa-se que os filmes compósitos mantiveram-se aderidos à superfície metálica em ambas às condições de ensaio. Porém, o revestimento da amostra Ti-60/40, após ensaio na condição de regime plástico, figura 4.11 (f), apresentou trincas em uma das bordas na região onde houve maior deflexão, devido à

HA tornar o filme de PVDF mais frágil e menos resistente mecanicamente, diminuindo a sua flexibilidade.

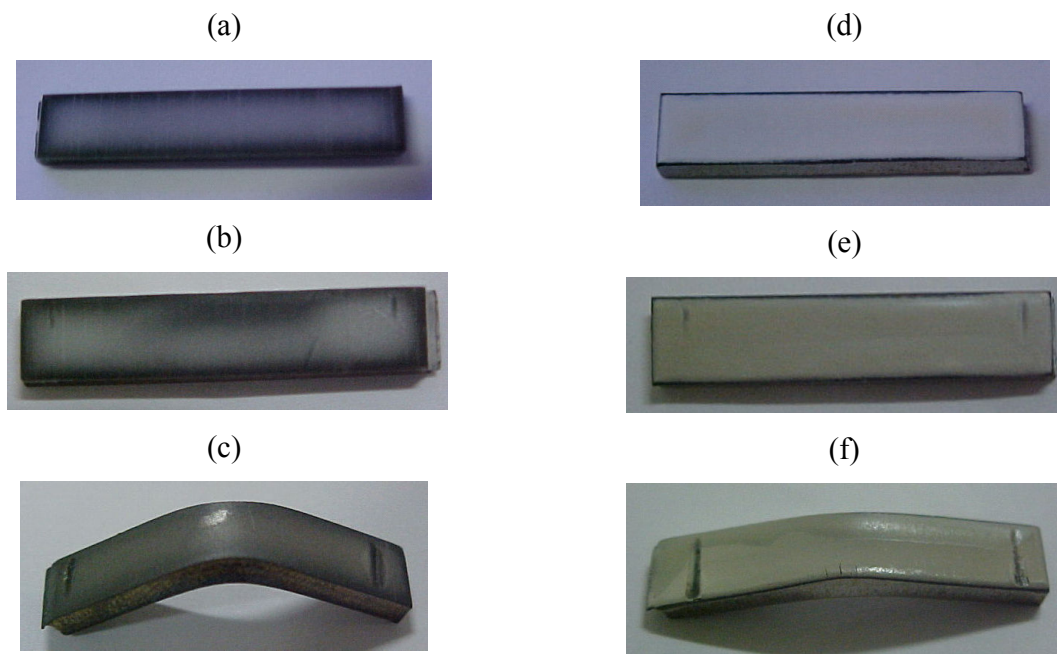


Figura 4.11 – Fotografias das amostras de Ti-PVDF/HA antes e após ensaio de flexão em três pontos: (a) Ti-PVDF antes do ensaio, (b) Ti-PVDF após ensaio na condição de 300 N, (c) Ti-PVDF após ensaio na condição de regime plástico, (d) Ti-60/40 antes do ensaio, (e) Ti-60/40 após ensaio na condição de 300 N e (f) Ti-60/40 após ensaio na condição de regime plástico.

IV.12 - MEV após Ensaio de Flexão em Três Pontos

Após o ensaio de flexão em três pontos, a análise da superfície do recobrimento PVDF/HA por MEV é importante, uma vez que se deseja estudar o efeito da deformação no conjunto metal-recobrimento. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo da marca LEO, modelo 440i, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Campinas-SP. As amostras foram colocadas em suportes apropriados para

MEV; as placas de Ti cp revestidas com o filme de PVDF e compósito PVDF/HA-60/40 foram recobertas por filme de ouro em atmosfera de argônio, pelo processo de “sputtering” (POLARON SC7620 SPUTTER COATER), a fim de tornarem-se condutoras. O microscópio operou com tensão fixada em 10 kV, corrente em 100 pA e as imagens foram registradas com ampliações de 500 e 4000 vezes na região de aplicação da força, onde houve uma maior deflexão e também nas extremidades, onde a amostra foi apoiada.

As figuras 4.12 - 4.15 apresentam as imagens de MEV da superfície do revestimento de PVDF e PVDF/HA-60/40, antes e após o ensaio de flexão em três pontos realizado nas condições de regime elástico e plástico, respectivamente, com ampliações de 500 e 4000 vezes. As imagens foram obtidas na região de aplicação da força, onde houve maior deflexão.

Das figuras 4.12 (b) e 4.13 (b) observa-se que após o ensaio de flexão na condição de regime elástico (300 N), tanto o revestimento de polímero PVDF quanto o de compósito PVDF/HA - 60/40 sofreram um leve estiramento na estrutura globular da matriz polimérica, porém, a forma e tamanho dos poros praticamente não se alteraram.

Após ensaio de flexão realizado na condição de regime plástico, da figura 4.14 (b) observa-se que a estrutura globular do polímero PVDF sofreu um forte estiramento, onde tamanho e forma dos poros foram alterados. Da figura 4.15 (b), observa-se que o compósito PVDF/HA-60/40 apresentou trincas praticamente em toda a superfície da amostra, não apenas em uma das bordas como mostrado na figura 4.11 (f). No entanto, não foi possível observar a estrutura globular da matriz polimérica, devido a grande concentração de HA na região analisada.

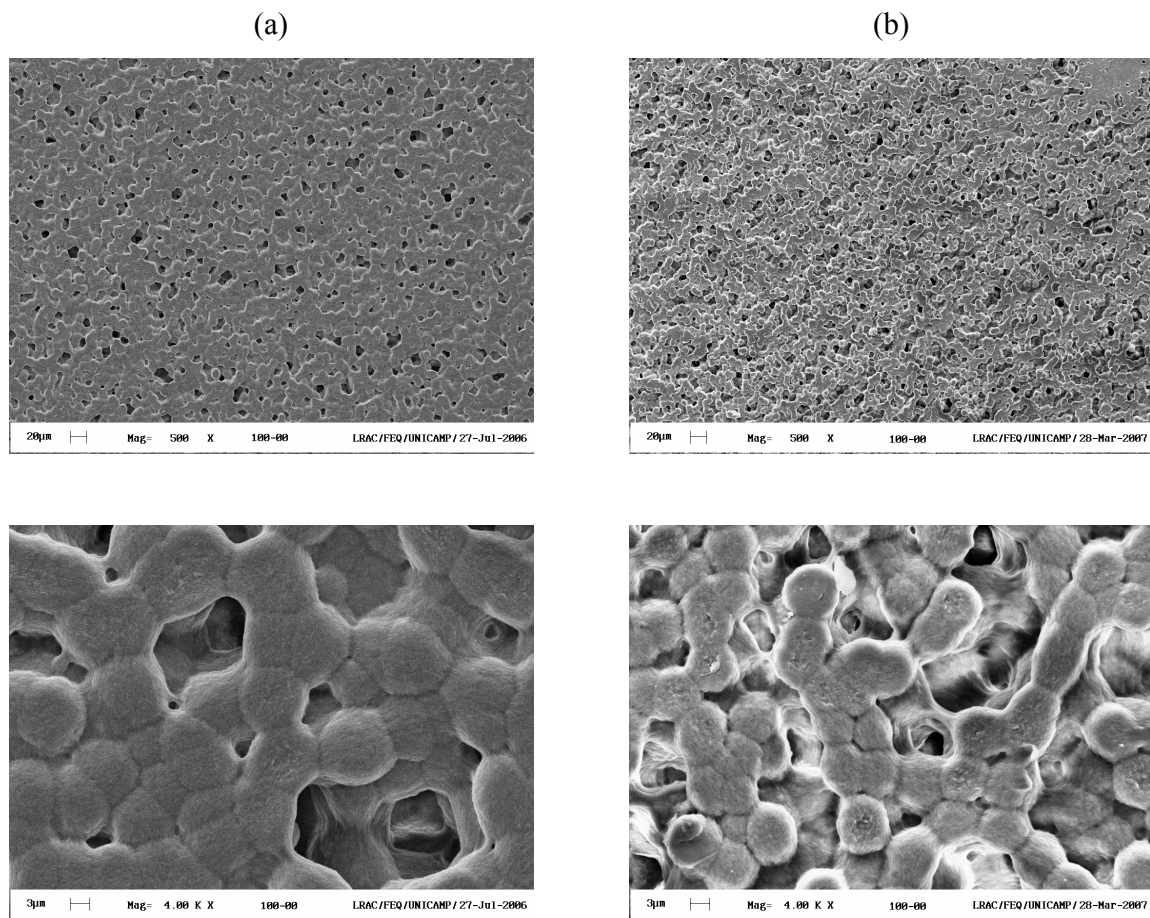


Figura 4.12 – MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com polímero PVDF com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos com força máxima de aplicação de 300 N.

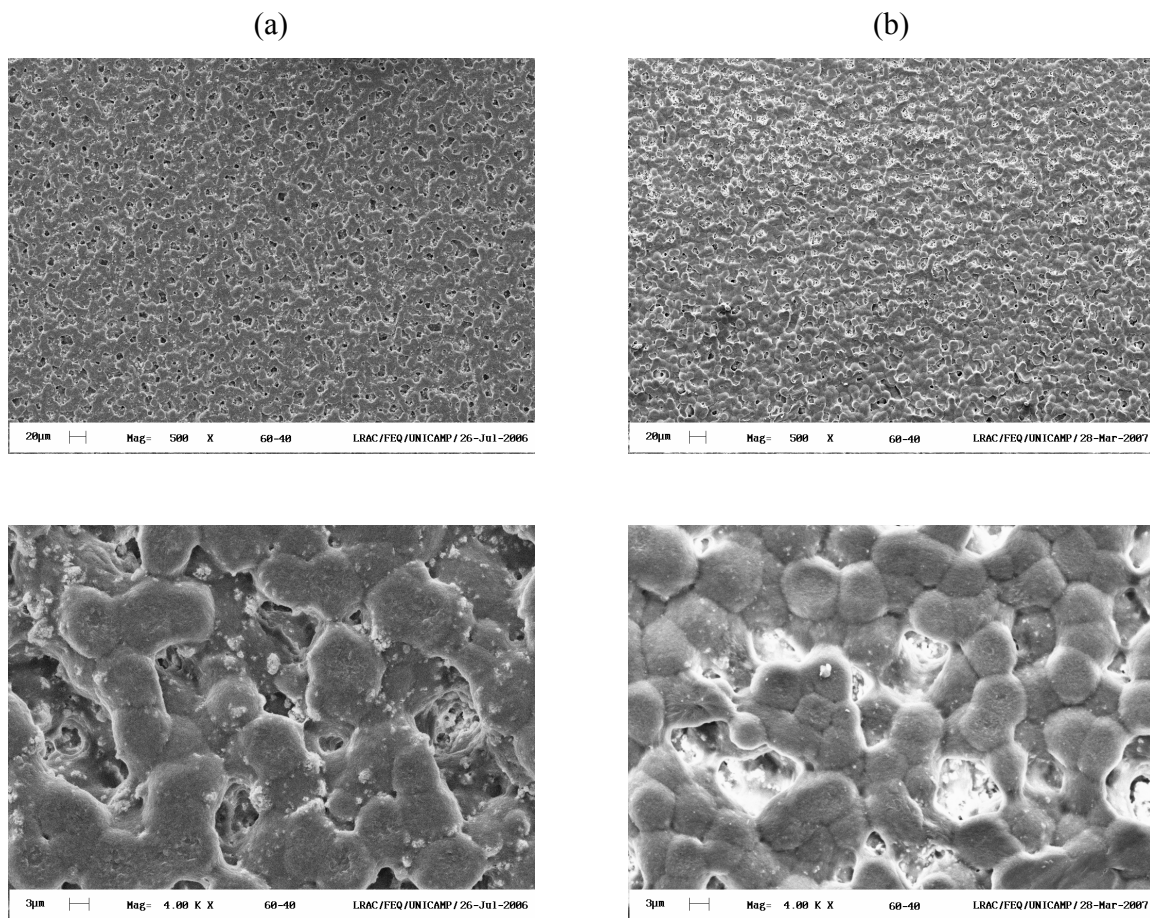


Figura 4.13 - MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com filme compósito PVDF/HA-60/40 com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos com força máxima de aplicação de 300 N.

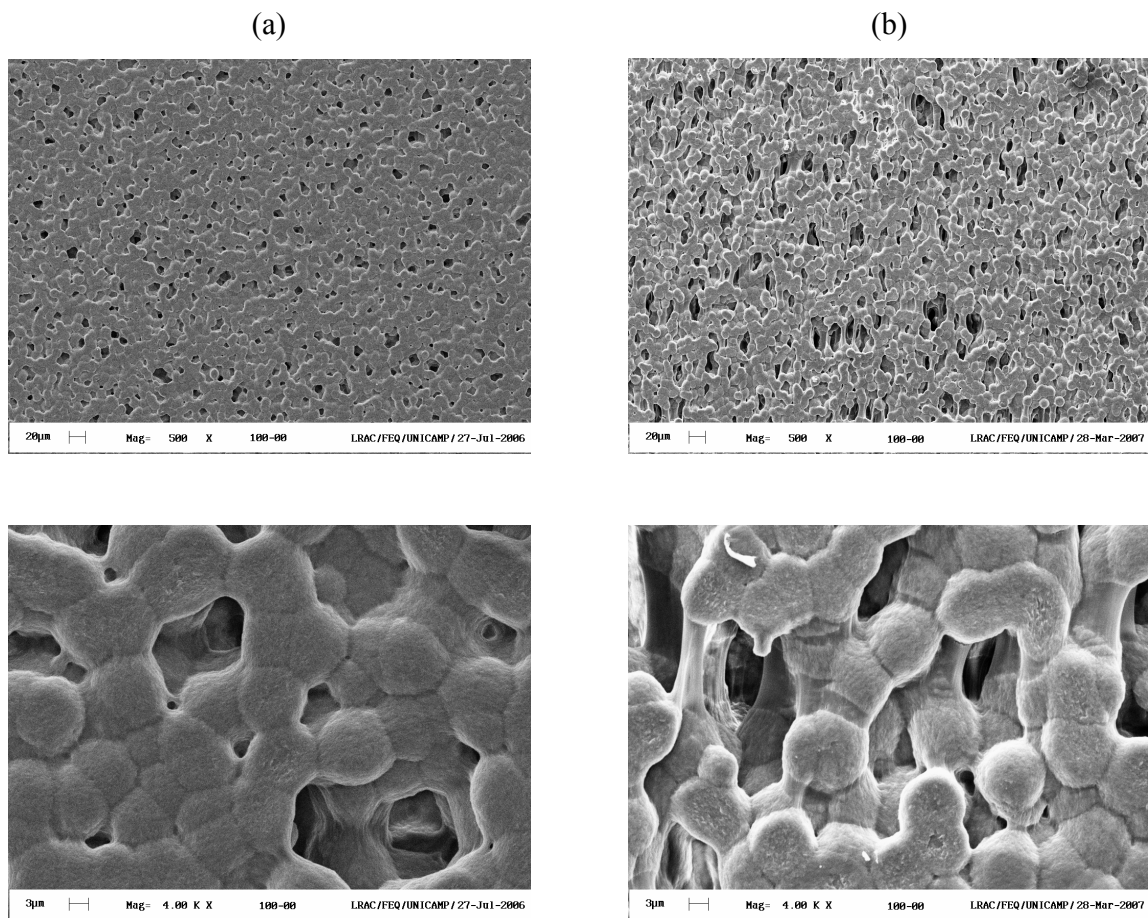


Figura 4.14 – MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com polímero PVDF com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos na condição de regime plástico.

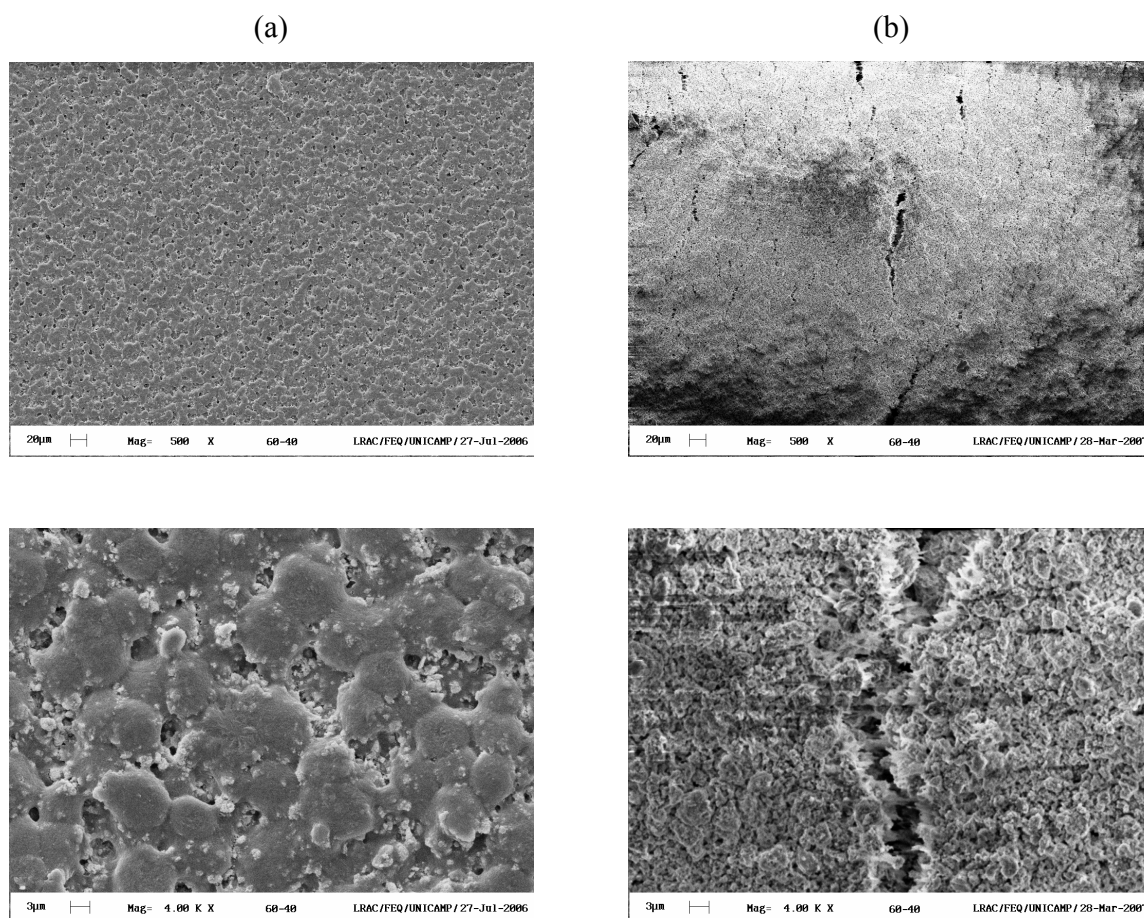
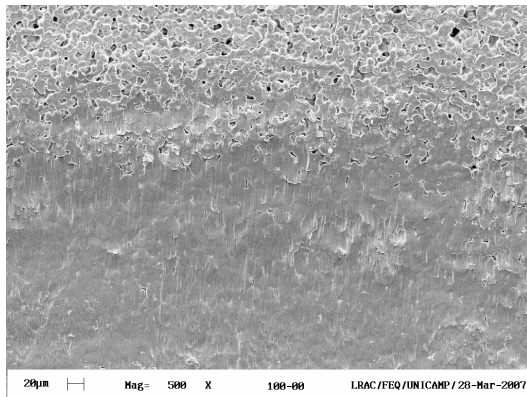


Figura 4.15 - MEV da superfície da amostra de Ti cp revestida com filme compósito PVDF/HA – 60/40 com ampliações de 500 e 4000 vezes: (a) antes do ensaio de flexão em três pontos e (b) após ensaio de flexão em três pontos na condição de regime plástico.

As figuras 4.16 e 4.17 mostram as imagens de MEV obtidas nas extremidades, onde as amostras de Ti cp revestidas com PVDF e compósito PVDF/HA-60/40 foram apoiadas, com ampliações de 500 e 4000 vezes, após ensaio de flexão nas condições de regime elástico e plástico, respectivamente.

Das figuras 4.16 (a) e (b) observa-se que ocorreu um esmagamento do material após ensaio de flexão na condição de regime elástico (300 N), mas não houve desprendimento dos filmes compósitos PVDF/HA da superfície de Ti cp.

Ti-PVDF



Ti-PVDF/HA-60/40

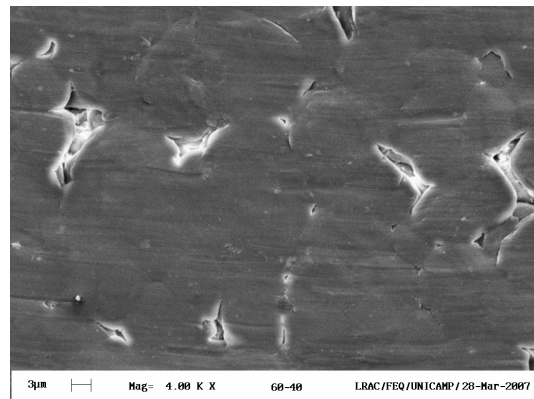
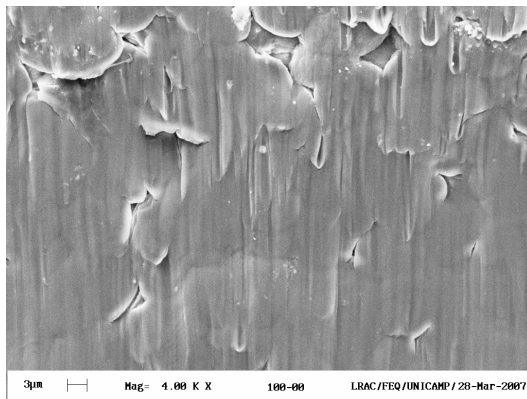
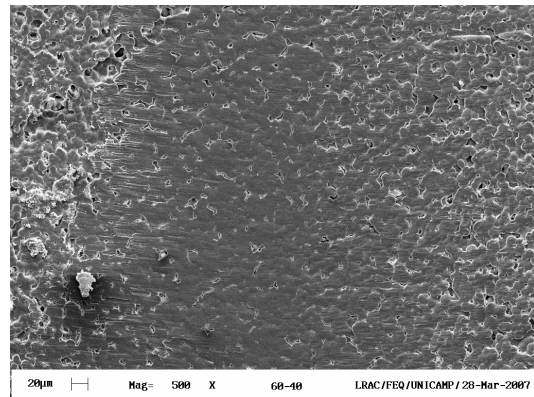
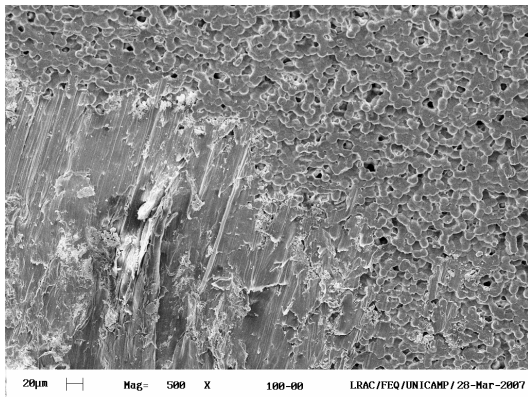


Figura 4.16 – MEV da extremidade, onde a amostra de Ti cp revestida com compósito PVDF/HA foi apoiada, com ampliações de 500 e 4000 vezes, após ensaio de flexão com força máxima de aplicação de 300 N.

Para as amostras ensaiadas na condição de regime plástico, figuras 4.17 (a) e (b), observar-se que os filmes de PVDF e compósito PVDF/HA-60/40 foram praticamente arrancados da superfície metálica, podendo ser verificado mesmo a olho nu, como mostrado nas figuras 4.11 (c) e (f).

Ti-PVDF



Ti-PVDF/HA-60/40

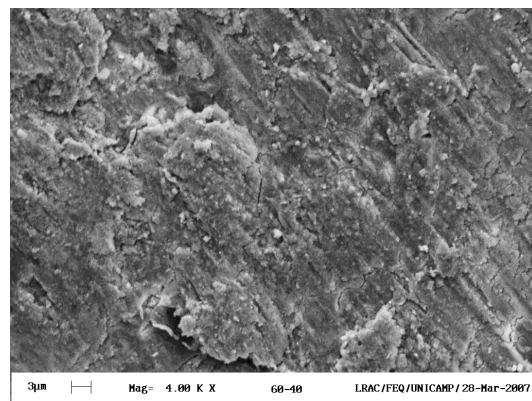
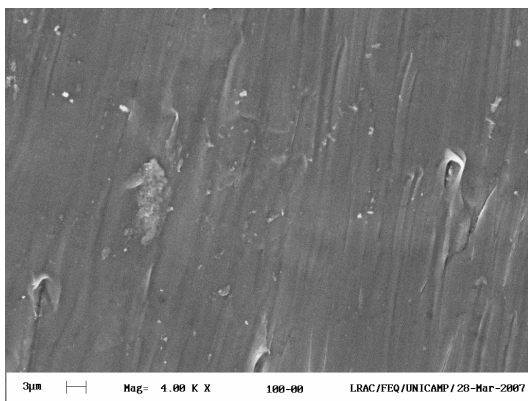
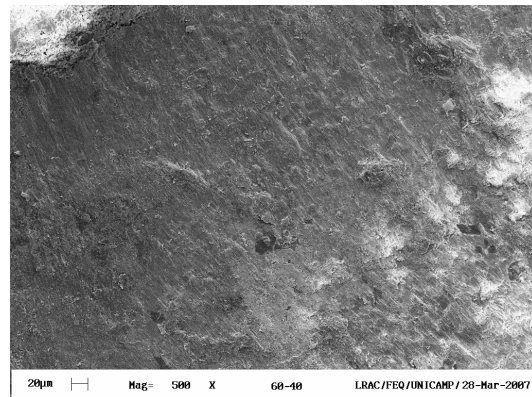


Figura 4.17 – MEV da extremidade, onde a amostra de Ti cp revestida com compósito PVDF/HA foi apoiada, com ampliações de 500 e 4000 vezes, após ensaio de flexão na condição de regime plástico.

Assim sendo, com base nos resultados obtidos a partir da força aplicada de 300 N, conclui-se que os recobrimentos de PVDF e PVDF/HA-60/40 estão sob tensão de tração de aproximadamente 460 MPa. Para as amostras ensaiadas na condição de regime de regime plástico, o recobrimento de PVDF está sob tensão de tração de aproximadamente 784 MPa e o recobrimento de PVDF/HA-60/40 sob tensão de 800 MPa. Portanto, pode-se afirmar que os recobrimentos possuem boa resistência à adesão, uma vez que sob estas tensões, somente o revestimento PVDF/HA-60/40 apresentou trincas sob tensão de tração de 800 MPa, sem se desprender da superfície metálica de Ti cp.

Em comparação com dados encontrados na literatura para ossos e dentes naturais, observa-se que os compósitos Ti-PVDF/HA apresentam propriedades superiores. WATERS (1980) e PARK (1984)

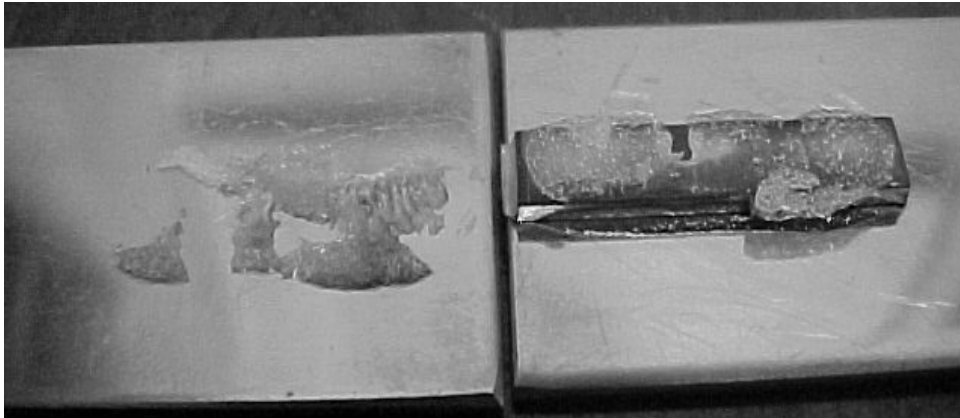
IV.13 – Teste de Resistência à Adesão

IV.13.1 – Teste de Adesão por Cisalhamento

A figura 4.18 apresenta as fotografias das amostras de Ti-PVDF/HA obtidas após ensaio de adesão por cisalhamento. Da amostra Ti-PVDF, observa-se que o adesivo DP-8005 se desprende da superfície de aço inox com força, registrada pelo equipamento, superior a 490 N (estourou a escala de 50 kg). Isto significa que o filme de PVDF apresenta resistência à aderência superior a tal força, quando depositado em superfície de Ti cp modificado por feixe de laser.

Da amostra Ti-60/40, observa-se que o adesivo DP-80005 se desprende da superfície de aço inox a uma força, registrada pelo equipamento, de aproximadamente 78 N. Isto indica que o filme compósito PVDF/HA-60/40 apresenta resistência à adesão por cisalhamento superior a tal força.

Ti-PVDF



Ti-PVDF/HA-60/40

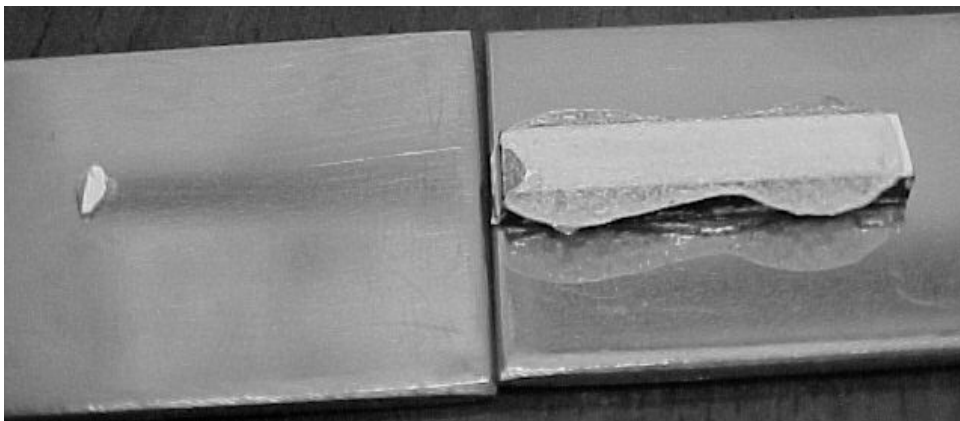


Figura 4.18 – Fotografias das amostras de Ti-PVDF/HA após ensaio de adesão por cisalhamento.

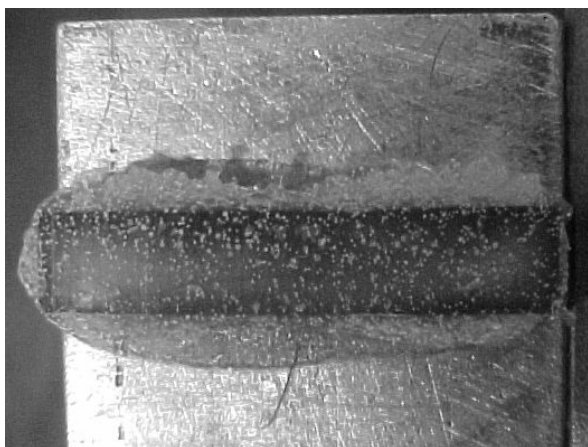
IV.13.2 – Teste de Adesão por Descolamento

A figura 4.19 mostra as fotografias das amostras Ti-PVDF/HA após teste de adesão por descolamento. Para a amostra Ti-PVDF, observa-se que o adesivo DP-8005 se desprende da superfície metálica de alumínio com força, registrada pelo equipamento, superior a 64 N. Isto indica que o polímero PVDF possui resistência à adesão por descolamento superior a tal força.

Para amostra Ti-60/40, observa-se que o filme compósito foi removido da superfície metálica, sendo a remoção feita por esforço manual durante a colocação do conjunto suporte/amostra na máquina de teste. Não foi possível registrar o valor da força que causou o descolamento. Duas hipóteses foram levantadas com relação ao descolamento com força manual: (i) a quantidade de HA na matriz polimérica interfere na aderência física do filme compósito sobre a superfície metálica de Ti cp ou (ii) o adesivo penetra no filme compósito, atinge a superfície metálica e interfere na adesão. Assim, estudos com outras composições e análise por MEV são necessários para que se possa obter informações mais detalhadas a respeito deste comportamento e da superfície nas regiões onde ocorreu desprendimento do filme polimérico, para verificar se há restícios de adesivo na superfície do metal, isto é, verificar se o adesivo utilizado penetra nos poros do compósito PVDF/HA e atinge a superfície de Ti cp.

Os resultados obtidos nos testes de resistência à adesão, propostos neste trabalho, foram importantes na obtenção de informações com relação ao tipo de aderência estabelecida entre os filmes compósitos PVDF/HA e a superfície de Ti cp com tratamento a laser.

Ti-PVDF



Ti-PVDF/HA-60/40

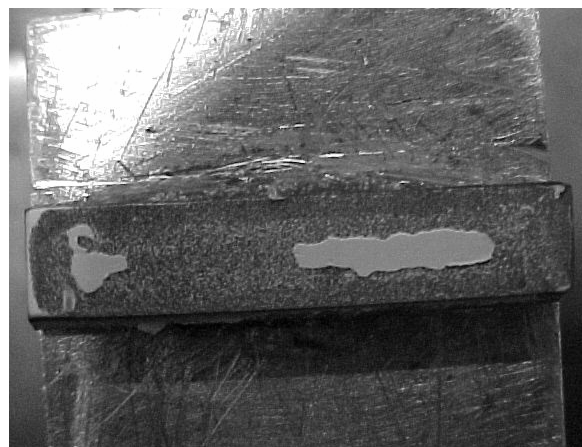


Figura 4.19 - Fotografias das amostras Ti-PVDF/HA após teste de adesão por descolamento.

IV.14 – Fotografia das placas de Ti cp sem tratamento superficial a laser

A figura 4.20 mostra as fotografias das amostras de Ti cp sem tratamento superficial a laser com e sem revestimento de filmes PVDF e compósito PVDF/HA-60/40. Observa-se que nas placas de Ti cp sem tratamento superficial a laser não ocorreu nenhuma aderência do polímero PVDF e pouca aderência do filme compósito PVDF/HA na superfície metálica.

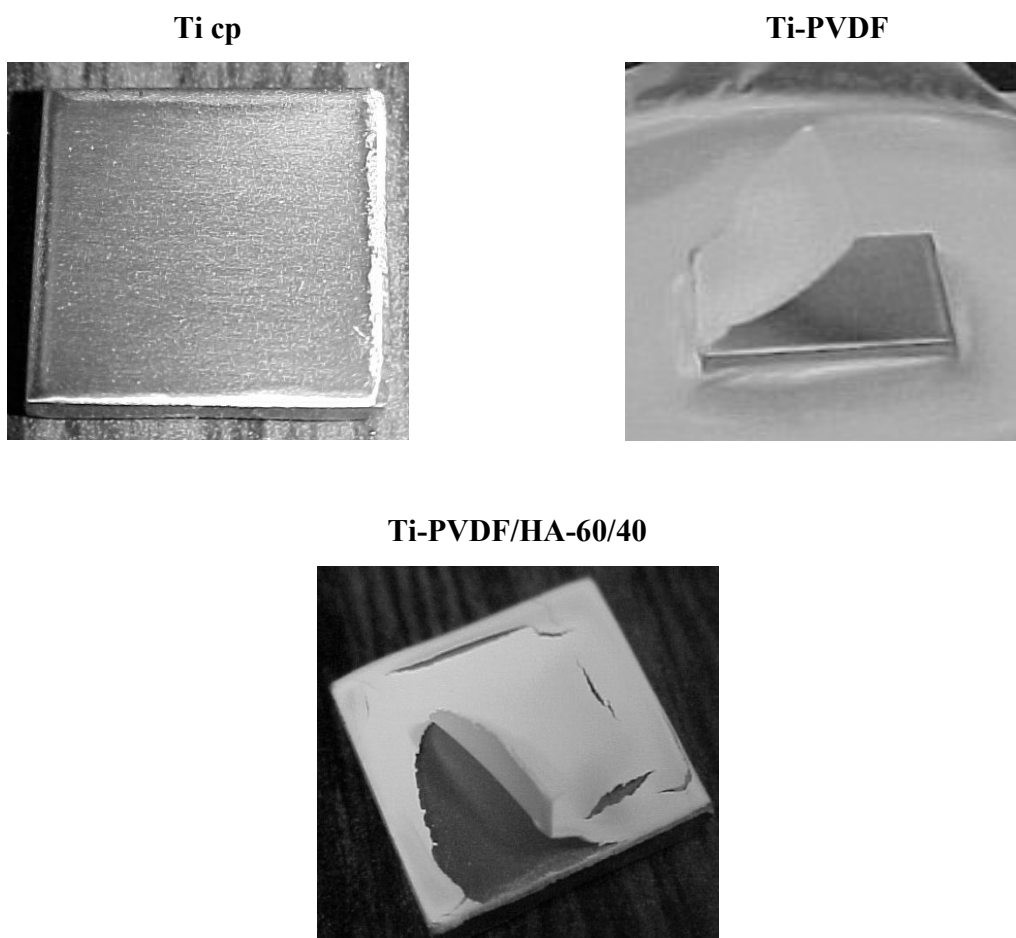


Figura 4.20 – Fotografias das amostras **sem** tratamento a laser.

IV.15 – Fotografia das placas de Ti cp com tratamento superficial a laser

A figura 4.21 apresenta as fotografias das placas de Ti cp com tratamento superficial a laser com e sem revestimento de filmes PVDF e compósito PVDF/HA-60/40. Desta figura observa-se que ocorreu aderência tanto do polímero PVDF quanto do filme compósito PVDF/HA-60/40 na superfície das amostras. Sendo que, a aderência ocorreu principalmente na região que sofreu a ação do laser.

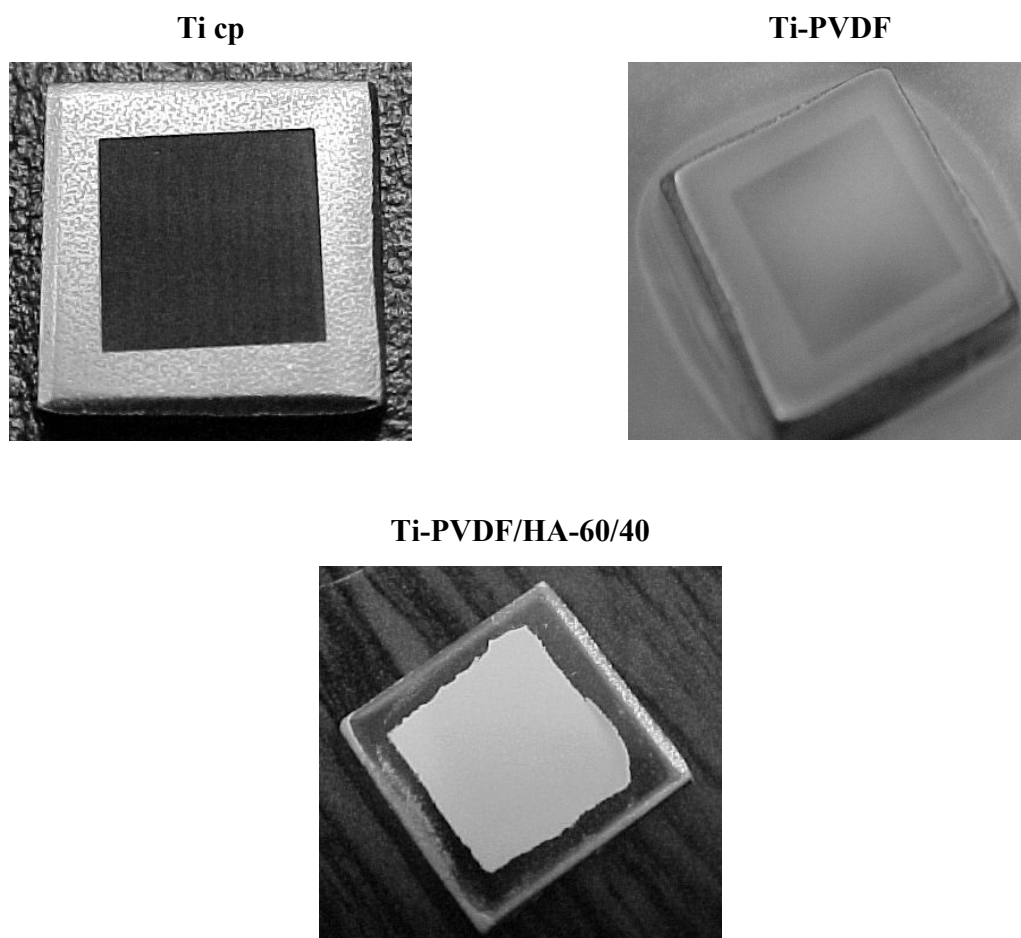


Figura 4.21 – Fotografias das amostras **com** tratamento a laser.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se que concluir que:

- De acordo com as fotografias das amostras, a aderência do material polimérico ocorreu somente na superfície das placas de Ti cp que sofreram tratamento superficial a laser.
- Segundo os resultados de MEV, EDS e DRX, a ação do laser na superfície das amostras de Ti cp promoveu maior rugosidade com modificação físico-química da superfície, formando óxidos de Ti.
- De acordo com os resultados de MEV, EDS e DRX do revestimento, o processo utilizado para a obtenção de compósitos PVDF/HA mostrou-se satisfatório, pois observou-se que a incorporação da biocerâmica se deu de forma homogênea, com preenchimento dos poros da matriz polimérica e sem modificação da estrutura cristalina do PVDF pela HA incorporada.
- A metodologia utilizada proporcionou um recobrimento uniforme com pouca variação da espessura ao longo da superfície recoberta.
- Os dados de ângulo de contato e de absorção de água mostraram que, para as composições do revestimento PVDF/HA aqui estudadas, as características de hidrofobicidade do polímero predominaram no compósito. Esta característica pode trazer alguma dificuldade na aplicação do material na área de implantes, pois sabe-se que quanto maior a molhabilidade de um material, melhor a sua interação com os tecidos e fluidos do corpo humano. No entanto, somente através de testes *in vivo* poderá se chegar a uma conclusão definitiva com relação a esta propriedade, os quais serão realizados em trabalhos futuros.
- Segundo os resultados obtidos do ensaio de flexão em três pontos, o revestimento de filme compósito PVDF/HA, em ambas as composições estudadas, apresentou boa adesão à superfície de Ti cp modificado por feixe de laser. Os testes de resistência à adesão por cisalhamento e descolamento mostraram que ocorre aderência física entre o material polimérico e o metálico. Tais resultados mostram que o tratamento superficial a laser é uma

técnica de grande importância na área de revestimento de superfícies metálicas, pois otimizou e influenciou diretamente a interação substrato/revestimento, propiciando um recobrimento fortemente aderido.

Finalizando, pode-se concluir que a metodologia de deposição por via polimérica, proposta neste trabalho, proporcionou a obtenção de revestimentos à base de HA com propriedades adequadas para aplicação na área médico-odontológica.

CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a possibilidade de aderir filmes compósitos PVDF/HA em superfícies de Ti cp utilizando outras técnicas de tratamento superficial, por exemplo, descarga corona e jato de alumina (Al_2O_3).
- Utilizar outras técnicas para medir a espessura dos revestimentos PVDF/HA formados e aderidos sobre superfícies metálicas de Ti cp, por exemplo, microscopia óptica e/ou microscopia eletrônica exploratória.
- Realizar medidas de ângulo de contato e testes de absorção de água à temperatura do corpo humano, como também com outros tipos de líquidos, por exemplo, soro fisiológico e líquido corporal simulado; uma vez que o material será implantado.
- Realizar ensaios de risco para complementar os dados obtidos neste trabalho, com relação à aderência do compósito PVDF/HA na superfície de Ti cp com tratamento superficial a laser.
- Estudar as propriedades físico-químicas, mecânicas e de aderência de outras composições do revestimento PVDF/HA sobre substrato de Ti cp, para verificar se ocorrem mudanças nestas propriedades à medida que se varia a concentração da carga mineral na matriz polimérica.
- Estudar a possibilidade de obter o polímero PVDF na forma β e revestir placas de Ti cp com compósito β -PVDF/HA.
- Estudar a possibilidade de revestir peças reais, por exemplo, parafusos.
- A literatura mostra que todos os materiais utilizados neste trabalho já foram testados tanto *in vitro* como *in vivo*, obtendo bons resultados. No entanto, para garantir a viabilidade do compósito Ti/PVDF/HA, tais testes devem ser realizados para analisar o comportamento/aceitação do material no meio fisiológico.

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, Y., KOKUBO, T., YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilising a biological process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.1, n.4, p.233-238, 1990.
- ABRAHAMSSON, I., ZITZMANN, N. U., BERGLUNDH, T., WENNERBERG, A. Bone and soft tissue integration to titanium implants with different surface topography: an experimental study in the dog. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.16, issue 3, 2001.
- ADAM, N. K. *Advanced In Chemistry Series*. Washington DC: American Chemical Society, 1964.
- ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surface*. New York: Wiley, 5.ed., 1990. Cap.1.
- AKAHORI, T., NIINOMI, M. Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V as an implant material. *Materials Science & Engineering A*, v.243, n.1-2, p.237-243, 1998.
- AKAZAWA, T. E., KOBAYASHI, M. Surface characteristics of hydroxyapatite controlling albumin adsorption behaviour. *Journal of Materials Science Letters*, v.15, n.15, p.1319-1320, 1996.
- AOKI, H. Transactions. *JWRI*, v.17, p.107, 1988. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)
- AOKI, H. *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*. Tokyo: Takayama Press System Center, 1991, 230p.
- ARIAS, J. L., MAYOR, M. B., POU, J., LENG, Y., LEÓN, B., PEREZ-AMOR, M. Micro and Nano-testing of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition. *Biomaterials*, v.24, issue 20, p.3403-3408, 2003.
- ASKELAND, D. R. *The Science and Engineering of Materials*. 3rd.ed. London: Chapman & Hall, 1996, 854p.

ATHANASIOU, K. A., NIEDERAUER, G. G., AGRAWAL, C. M. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers. *Biomaterilas*, v.17, issue 2, p.93-102, 1996.

ATTIA, S. M., WANG, J., WU, G., SHEN, J., MA, J. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. *Journal Materials Science Technology*, v.18, n.3, p.211-218, 2002.

BACHMANN, M., GORDON, W. L., WEINHOLD, S., LANDO, J. B. The crystal structure of phase IV of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Physics*, v.51, issue 10, p.5095-5099, 1980.

BACHMAN, M. A., LANDO, J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, v.14, issue 1, p.40-46, 1981.

BAGAMBISA, F. B., JOOS, U. Mechanisms and structure of the bond between bone and hydroxyapatite ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.27, issue 8, p.1047-1055, 1993.

BAN, S., MARUNO, S., ARIMOTO, N., HANADA, A., HASEGAWA, J. Effect of electrochemically deposited apatite coating on bonding of bone to HA-G-Ti composite and titanium. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.36, issue 1, p.9-15, 1997.

BEHR, M., ROSENTRITT, M., GROGER, G., HANDEL, G. Adhesive bond of veneering composites on various metal surfaces using silicoating, titanium-coating or functional monomers. *Journal of Dentistry*, v.31, n.1, p.33-42, 2003.

BELANGERO, W. D. Estudo da biocompatibilidade do carbono reforçado com fibras de carbono na musculatura do rato. Tese de doutorado, UNICAMP, 1988. In: OLIVEIRA, VOLNEY MATTOS. *Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão*. Campinas-SP: Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 91p. Tese (Doutorado)

BERGMAN, J. G., JR. MCFEE, J. H., CRANE, G. R. Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride, *Applied Physics Letters*, v.18, n.5, p.203-208, 1971.

BERMÚDEZ, J. P. G., BOZZO, J. G. O., 2002. Preparación del recubrimiento de HAP sobre un substrato de titanio poroso. *Internet* [Acesso 28/08/2007]. Avaliável em: <http://www.iq.coord.usb.ve/pdf/miniproyecto/abr_jul2002/gomez_orellana.pdf>.

BHOWMIK, R., KATTI, K. S., VERMA, D., KATTI, D. R.. Probing molecular interactions in bone biomaterials: Through molecular dynamics and Fourier transform infrared spectroscopy. *Materials Science and Engineering C*, v.27, p.352-371, 2007.

BLACK, J. Elemental carbon as a biomaterial. *Journal of Biomedical Materials Research Symposium*, 2 (Part 1), p.41-47, 1971.

BONFIELD, W. *Advances in Biomaterials:; biomaterials and clinical applications*. Amsterdam: Elsevier, 1987, v.7, p.13.

BONFIELD, W. Hydroxyapatite-Reinforced Polyethylene as an Analogous Material for Bone Replacement. *Annals of the New York Academy of Science*, v.523 (Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior), p.173-177, 1988.

BONFIELD, W., BEST, S., KRAJEWSKI, A., RAVAGLIOLI, A. *In Proceedings of Fourth EuroCeramics*, Biomaterials, v.8, p.3, 1995.

BOSCHI, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial. *Anais do I Seminário Regional de Biomateriais - Florianópolis-SC*, v.1, p.04-17, 1996.

BOUAZIZ, A., RICHERT, A., CAPRANI, A. Vascular endothelial cell responses to different electrical charged poly(vinylidene fluoride) supports under static and oscillating flow conditions. *Biomaterials*, v.18, issue 2, p.107-112, 1997.

BOYER, R., WELSH, G. Technical notes. In: BOYER, R., WELSH, G., COLLINGS, E. W. *Materials properties handbook: titanium alloys*. Ohio: ASM International, 1994, p.1051-1064.

BRAGA, FRANCISCO JOSÉ CORREA. *Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2007. 154p. Tese (Doutorado)

BRAGA, F. J. C., MARQUES, R. F. C., FILHO, E. A., GUASTALDI, A. C. Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO₄ laser irradiation. *Applied Surface Science*, v.253, issue 23, p.9203-9208, 2007.

BRAGA, F. J. C., ROGERO, S. O., COUTO, A. A., MARQUES, R. F. C., RIBEIRO, A. A., CAMPOS, J. S. C. Characterization of PVDF/HAP Composites for Medical Applications. *Materials Research*, v.10, n.3, p.247-251, 2007.

BRANEMARK, P. I., ZARB, G. A., ALBREKTSSON, T. *Prótesis Tejido – Integradas: La Oseointegración en la Odontología Clínica*. Berlin: Quintessenz Verlags-Gmbh, 1987, 350p.

BREME, J., ZHOU, Y., GROH, L. Development of a titanium alloy suitable for a optimized coating with hydroxyapatite. *Biomaterials*, v.16, issue 4, p.239-244, 1995.

BRENDEL, T., ENGEL, A. RUSSEL, C. Hydroxyapatite coatings by a polymeric route. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.3, n.3, p.175-179, 1992.

BRINKER, C. J., SCHERRER, G. W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Boston: Academic Press, 1990, 908p.

BROWNE, M., GREGSO, P. J. Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release. *Biomaterials*, v.21, issue 4, 385-392, 2000.

BRUNET, M., GUY, F., PILBEAM, D., MACKAYE, H. T., LIKIUS, A., AHOUNTA, D., BEAUVILAIN, A., BLODEL, C., BOCHERENS, H., BOISSERIE, J. R., BONIS, L., COPPENS, Y., DEJAX, J., DENYS, C., DURINGER, P., EISENMANN, V., FANONE, G., FRONTY, P., GERAADS, J., LEHMANN, T., LIHOREAU, F., LOUCHART, A., MAHAMAI, A., MERCERON, G., MOUCHELIN, G., OTERO, O., CAPOMANES, P. P., LEON, M. P., RAGE, J. C., SAPANET, M., SCHUSTER, M., SUDRE, J., TASSY, P., VALENTIN, X., VIGNAUD, P., VIRIOT, L., ZAZZO, A., ZOLLIFER, C. New hominid from the upper Miocene of Chad, Central África. *Nature*, v.418, p.145-151, 2002.

BUGARIN, J. G. J., GARRAFA, V. Bioética e biossegurança: uso de biomateriais na prática odontológica. *Revista de Saúde Pública*, v.41, n.2, p.223-228, 2007.

BUONOMENNA, M. G., DRIOLI, E., LICINI, G., SCRIMIN, P. New catalytic polymeric membranes incorporating Ti(IV) trialkanolamines complexes: Synthesis, characterization,

and application in catalysis. *Microreactor Technology and Process Intensification (Acs Symposium Series)*, n.914, p. 309-321; 2005.

CADY, W. G. *Piezoelectricity : an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals*. New York: McGraw-Hill, 1946.

CAM-MICRO. Contact Angle Meter Model CAM-MICRO, *Operating Manual*, Tantec Inc., p.1-18, 1996.

CALLEGARI, BIANCA. *Análise da Interface Formada entre o Poli(fluoreto de vinilideno), Piezoelétrico e Não Piezoelétrico e o Tecido Muscular e Ósseo de Ratos*. Campinas-SP: Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 79p. Dissertação (Mestrado).

CAMPOS, JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO. *Novo Triodo Corona e sua Aplicação no Estudo das Propriedades Elétricas do Polímero PVDF*. São Carlos-SP: Instituto de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, 1990. 102 p. Tese (Doutorado).

CAMPOS, J. S. C., RIBEIRO, A. A., CARDOSO, C. X. Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites. *Materials Science and Engineering B*, v.136, issues 2-3, p.123-128, 2007.

CARDOSO, C. X., SINÉZIO, J. C. C., ALVES, N. Novos Compósitos PVDF/CaCO₃ – Caracterização Estrutural. *Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais (CBECMAT)*, CD/Anais, Dezembro de 2000.

CARVALHO, P. S. P. Fundamentos da Implantodontia. *3i Innovations Journal*. 2001; 5(2):06-13. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)

CARVALHO, P. S. P., PONZONI, D. Biologia da Osseointegração. *Implantes Osteointegráveis – Técnica e Arte*. São Paulo, 2002. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)

CASTALDINI, A., CAVALLINI, A., CAVALCOLI, D. Microstructure and mechanical properties of polymethylmethacrylate composite cements. In: PIZZOFERRATO, A., MARCHETTI, P. G., RAVAGLIOLI, A., LEE, A. J. C. *Biomaterials and Clinical Applications*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers; 1987. p 517–522.

CDTATM – CENTRO DE DIAGNÓSTICO E TRATAMENTO DA ATM, 1989. Disfunção Temporomandibular (DTM): fatores causais. *Internet* [Acesso em 28/08/2007]. Avaliável em: <<http://www.cdtatm.com.br/html/causas.html>>.

CHAI, C. S., GROSS, K. A., KANNAGARA, K., BEN-NISSAN, B., HANLEY, L., LAYROLLE P. Chemistry and critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions. In: Bioceramics Volume 11. *Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine*, Eds.: LEGEROS, R. Z., LE-GEROS, J. P., New York, 1998, p.101- 104.

CHAI, C. S., BEN-NISSAN, B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.10, n.8, p.465-469, 1999.

CHAN, C. M. *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich: Hanser/Gardner Publications INC., 1994, p.285.

CHANG, C. Y., LIAO, H. K., JUO, C. G., CHEN, S. H., CHEN, Y. J. Improved analysis of membrane protein by PVDF-aided, matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 556, n. 1, p. 237-246, 2006.

CHEANG, P., KHOR, K. A. Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings. *Biomaterials*, v.17, issue 5, p.537-544, 1996.

CHO, S. A., JUNG, S. K. A removal torque of the laser-treated titanium implants in rabbit tibia. *Biomaterials*, v.24, issue 26, p. 4859-4863, 2003.

CHRISTEL, P., MEUNIER, A., LECLERCQ, S., BOUQUET, PH., BUTTAZZONI, B. Development of a carbon-carbon hip prosthesis. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.21, issue 2, p.191-218, 1987.

CHRISTEL, P., MEUNIER, A., DORLOT, J. M., CROLET, J. M., WITVOET, J., SEDEL, L., BOUTIN, P. Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v.523, p.234-256, 1988

CLÉRIES, L., MARTÍNEZ, E., FERNANDÉZ-PRADA, J. M., SARDIN, G., ESTEVE, J., MORENZA, J. L. Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation. *Biomaterials*, v.21, issue 9, p.967-971, 2000.

COCKBURN, A., COCKBURN, E. *Mummies, Diseases and Ancient Cultures*. New York: Cambridge University Press, 1995, 342p.

COLLINGS, E. W. *Physical metallurgy of titanium alloys*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1984, 261p.

COURANT, B., HANTZPERGUE, J. J., BENAYOUN, S. Surface treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction. *Wear*, v.236, issues 1-2, p.39-46, 1999.

DAVIS, G. T., MCKINNEY, J. E., BROADHURST, M. G., ROTH, S. C. Electric-field - induced phase – changes in poly(vinylidene fluoride), *Journal. of Applied Physics*, v.49, n.10, p.4998-5002, 1978.

DAVIS, J. E. Mechanisms of endosseous integration. *International Journal of Prosthodontics*, v.11, n.5, p.391-401, 1998.

DECKER, E. L., FRANK, B., SUO, Y., GAROFF, S. Physics of Contact Angle Measurement. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.156, p.177-189, 1999.

DE GROOT, K. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. *Biomaterials*, v.1, issue 1, p.47-50, 1980.

DENISSEN, H., VISCH, L., MANGANO, C., RAVAGLIOLI, A. Experience with ceramic coatings in vivo: defects and quality, in ceramics, cells and tissues. *Bioceramic Coatings for Guided Bone Growth*, Eds.: RAVAGLIOLI, A., KRAJEWSKI, A. Faenza, Italy: Faenza Editrice, 1997, p. 73-80.

DE ROSSI, D. Biomedical applications. In: WANG, T. T., HERBERT, J. M., GLASS, A. M. *The applications of ferroelectrical polymers*. Glasgow and London: Blackie & Son Ltd, 1988. Cap.9, p.209-220.

DHERT, W. J. A. Plasma-sprayed coatings and hard-tissue compatibility. A comparative study. In: *Fluorapatite, Magnesiumwhitlockite and Hydroxyapatite*. Ablasserdam: Offsetdrukkerij, 1992, p.4-6.

DRISKELL, T. D. Early history of calcium phosphate materials and coatings in characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants. In: *ASTM STP 1196*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1994.

DUCHEYNE, P., HASTINGS, G. W. *Functional Behavior of orthopedic biomaterials: Fundamentals*. Boca Raton: CRC Press, 1984, v.1, 168p.

DURÁN, N., 2004. Rede Nacional de Nanobiotecnologia. *Internet* [Acesso 23/08/2007]. Avaliável em: <<http://www.nanobiotec.iqm.unicamp.br/>>.

EANES, E. D. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v.3, p3-15, 1980. In: MAVROPOULOS, ELENA. *A hidroxiapatita como removedora de chumbo*. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, 1999. 105p. Dissertação (Mestrado)

ELIAS, N., SIMBALISTA, L., VASSIMON, F., TAMANINI, A. Genuvalgo de adolescente devido a osteodistrofia renal. *Revista Brasileira de Ortopedia*, v.32, n.10, p.842-844, Outubro, 1997.

ELLINGSEN, J. E., LYGSTADAAS, S. P. *Bio-implant interface*. Boca Raton – Fl.: CRC Press, 2003, 478p.

ELLIOT, J. C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Amsterdam: Elsevier, 1994, 389p.

EVANS, S. L., GREGSON, P. J. Composite technology in load-bearing orthopedic implants. *Biomaterials*, v.19, issue 15, p.1329-1342, 1998.

FADDA, E., CLARISSE, C. Characterization of the surface modifications of conducting poly(3-octylthiophene) films by contact angle measurements. *Synthetic Metals*, v.72, p.99-103, 1995.

FERNANDES, BEATRIZ LUCI. *Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de Revestimento de HA, Depositada através de Aspersão por Plasma, sobre Liga de Titânio*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 106p. Tese (Doutorado).

FICAT, J. J., THIECHART, M., FICAT, P., LACABANNE, C. Piezoelectric induction of bone formation: ultrastructural observations. *Ferroelectrics*, v.60, n.1-4, p.313-316, 1984.

FIOCRUZ, 05/01/2007. Agência Fiocruz de Notícias: saúde e ciência para todos. *Internet* [Acesso em 28/08/2007]. Avaliável em: <<http://www.fiocruz.br/ccs/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=650&sid=10&tpl=printerview>>.

FISHER, G. Ceramic coating enhance performance engineering. *Ceramic Bulletin*, v.65, n.2, p.283-287, 1986.

FLOWER, H. M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. *Materials Science and Technology*, v.6, p.1082, 1990. In: OLIVEIRA, VOLNEY MATTOS. *Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão*. Campinas-SP: Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 91p. Tese (Doutorado)

FOOK, MARCUS VINÍCIUS LIA, *Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2005. 127p. Tese (Doutorado)

FUKADA, E., YASUDA, I. Piezoelectric Effects in Collagen. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.3, n.2, p.117-121, 1964.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. Formation of calcium deficient hidroxyapatite at near-physiological temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.3, n.4, p. 299-305, 1992.

FURUKAWA, T., DATE, M., FUKADA, E. Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field. *Journal of Applied Physics*, v.51, issue 2, p.1135-1141, 1980.

FURUKAWA, T., DATE, M., FUKADA, E., TAJITSU, Y., CHIBA, A. Ferroelectric Behavior in the Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.19, n.2, p.L109-L112, 1980.

GAL'PERIN, Y. L., STROGALIN, Y. V., MLENIK, M. P. Crystal structure of polyvinylidene fluoride. *Polymer Science U.S.S.R.*, v.7, issue 5, p.1031-1039, 1965.

- GAN, L., PILLIAR, R. Calcium phosphate sol-gel derived thin film on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Parte I: Synthesis and Characterization. *Biomaterials*, v.25, issue 22, p.5303-5312, 2004
- GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELLO, E. *Polymer surfaces – from physics to technology*. Chichester, John Wiley & Sons, 1994, 462p.
- GARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. *Ensaios dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 1999. Cap.6: Ensaio de Flexão, p.102-117.
- GEURS, N. C., JEFFCOAT, R. L., MCGLUMPHY, E. A., REDDY, M. S., JEFFCOAT, M. K. Influence of Implant Geometry and Surface Characteristics on Progressive Osseointegration. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.17, issue 6, p.811-815, 2002.
- GHOSH, R. Membrane chromatographic immunoassay method for rapid quantitative analysis of specific serum antibodies. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 93, n. 2, p. 280-285, 2006.
- GHOSH, R. Fractionation of human plasma proteins by hydrophobic interaction membrane chromatography. *Journal of Membrane Science*, v. 260, n. 1-2, p. 112-118, 2005.
- GIMENES, ROSSANO. *Preparação e Caracterização de Compósitos Polímero/Cerâmica com Potencial de Aplicações Médicas*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2001. 119p. Dissertação (Mestrado).
- GUENAD, V., VALENTINI, R. F., AEBISCHER, P. Influence of surface texture of polymeric sheets on peripheral nerve regeneration in a two-compartment guidance system. *Biomaterials*, v.12, issue 2, p.259-263, 1991.
- GUO, L., LI, H. Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings titanium. *Surface & Coatings Technology*, v.185, n.2-3, p.268-274, 2004.
- GYÖRGY, E., MIHAILESCU, I. N., SERRA, P., PÉREZ DEL PINO, A., MORENZA, J. L. Single pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology. *Surface and Coating Technology*, v.154, issue 1, p.63-67, 2002.
- GYÖRGY, E., PÉREZ DEL PINO, A., SERRA, P., MORENZA, J. L. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation. *Applied surface Science*, v.186, issues 1-4, p.130-134, 2002.

GYÖRGY, E., PÉREZ DEL PINO, A., SERRA, P., MORENZA, J. L. Growth of surface structures on titanium through pulsed Nd:YAG laser irradiation in vacuum. *Applied Surface Science*, v.198-197, p.851-855, 2002.

HADDOW, D. B., JAMES, P. F., VAN NOORT, R. Characterization of sol-gel surfaces for biomedical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.*, v.7, n.5, p.255- 260, 1996.

HADDOW, D. B., JAMES, P. F., VAN NOORT, R. Sol-gel derived calcium phosphate coatings for biomedical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.13, n.1-3, p.261-265, 1998.

HALL, J. Lausmaa, J. Properties of a new porous oxide surface on titanium implants. *Applied Osseointegration Research*. 2000; 1(1). In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)

HALLGREN, C., REIMERS, H., CHAKAROV, D., GOLD, J., WENNERBERG, A. An *in vivo* study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. *Biomaterials*, v.24, issue 5, p.701-710, 2003.

HANSSON, K. M., TOSATTI, S., ISAKSSON, J., WETTERÖ, J., TEXTOR, M., LINDAHL, T. L., TENGVALL, P. Whole blood coagulation on protein adsorption-resistant PEG and peptide functionalised PEG coated titanium surfaces. *Biomaterials*, v.26, issue 8, p.861-872, 2005.

HANAWA, T. Titanium and its oxide film: a substrate for formation of apatite. In: *The Bone-Biomaterial Interface*, Ed.: DAVIES, J. E. Toronto: University of Toronto Press. Chapter 4, p.49-61, 1991.

HASEGAWA, R., KOBAYASHI, M., TADOKORO, H. Molecular conformation and packing of poly(vinylidene fluoride). Stability of three crystalline forms and the effect of high pressure. *Polymer Journal*, v.3, n.5, p.591-599, 1971.

HASEGAWA, R., TAKAHASHI, Y., CHATANI, Y., TADOKORO, H. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). *Polymer Journal*, v.3, n.5, p.600-610, 1971.

- HAYAKAWA, T., KIBA, H., YASUDA, S., YAMAMOTO, H., NEMOTO, K. A histologic and histomorphometric evaluation of two types of retrieved human titanium implants. *The International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry*, v.22, n.2, p.164-171, 2002.
- HELMUS, M. N., TWEDEN, K.. *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*. New York: M. Dekker, 1995. Part A, v.1: Materials Selection, p.27-59.
- HENCH, L. L., ETHRIDGE, E. C. *Biomaterials: an interfacial approach*. New York: Academic Press, 1982, 385p.
- HENCH, L. L., WILSON, J. *Introduction*. In: *An Introduction to Bioceramics*. Singapore: World Scientific, 1993, p.1-25.
- HENCH, L. L., ANDERSON, O. *Bioactive Glasses*. In: *An Introduction to Bioceramics*. Singapore: World Scientific, 1993, p.41-62.
- HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, v.74, p.1487-1510, July, 1991.
- HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials*, v.19, issue 16, p.1419-1423, 1998.
- HENCH, L. L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, n.7, p.1705-1728, 1998.
- HERMAN, H. Plasma-sprayed coatings, *Scientific American*, v.259, issue 3, p.112-117, 1998.
- HSU, T. C., GEIL, P. H. Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF₂). *Journal of Materials Science*, v.24, n.4, p.1219-1232, 1989.
- HWANG, K., LIM, Y. Chemical and structural changes of hydroxyapatite films by using a sol-gel method. *Surface & Coating Technology*, v.115, n.2-3, p.172-175, 1999.
- IDA, K., TOGAYA, T., TSUTSUM, I. S., TAKEUCHI, M. Effect of magnesia investments in the dental casting of pure titanium or titanium alloys. *Dental Materials*, v.1, n.1, p.8-21, 1982.

IGNATIUS, A. A., CLAES, L. E. In vitro biocompatibility of bioresorbable polymers: Poly(L, DL-lactide) and poly(L-lactide-co-glycolide). *Biomaterials*, v.17, issue 8, p.831-839, 1996.

INCA – INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER, 1937-2007. O que é câncer? *Internet* [Acesso em 28/08/2007]. Avaliável em: <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=322>.

INDERHERBERGH, J. Polyvinylidene fluoride (PVDF) appearance, general properties and processing. *Ferroelectrics*, v.115, n.4, p.295-302, 1991.

INNOVATECH MEDICAL, 2007. Stents Coronários. *Internet* [Acesso em 22/08/2007]. Avaliável em: <http://www.innovatechmedical.com.br/stentsc_br.html>.

ISHIDA, H., KUMAR, G. *Molecular Characterization of Composite Interfaces*. New York: Plenum Press, 1985. In: GIMENES, ROSSANO. *Preparação e Caracterização de Compósitos Polímero/Cerâmica com Potencial de Aplicações Médicas*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2001. 119p. Dissertação (Mestrado).

ISHISAWA, H., OGINO, M. Formation and characterization of anodic titanium oxide Films containing Ca and P. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.29, issue 1, p.65-72, 1995.

ISHISAWA, H., OGINO, M. Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.29, issue 9, p.1071-1079, 1995.

ISHISAWA, H., FUJINO, M., OGINO, M. Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.29, issue 11, p.1459-1468, 1995.

JARCHO, M. Retrospective analysis of hydroxyapatite development for oral implant applications, *Dental Clinics of North America*, v.36, n.1, p.19-26, 1992.

JIANG, P., HE, X. L., LI, X. X., YU, L.G., WANG, H. M. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, v.130, issue 1, p.24-28, 2000.

JUNQUEIRA, L. C., CARNEIRO, J. *Histologia Básica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 6.ed., 1985, 512 p.

KANAZAWA, T. *Inorganic phosphate materials*. 2nd. ed. Tokyo: Kodansha, 1989, 288p.

KATTI, K., GUJJULA, P. Control of mechanical responses in insitu polymer-hydroxyapatite composites for bone replacement. *15th ASCE Engineering Mechanics Conference*, June 2-5, 2002. Columbia University, New York, NY, p.1-7.

KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., REIS, R. R., ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, v.23, n.4, p.518-522, 2000.

KAWAI, H. The piezoelectricity of poly(vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, v.8, n.7, p.975-976, 1969.

KAY, J. F. Calcium phosphate coatings for dental implants. Current status and future potential. *Dental Clinics of North America*, v.36, issue 1, p.1-18, 1992.

KEENE, H. *History of Dental Caries in Human Populations: The First Million Years*. Symposium and Workshop on Animal Models in Cariology. Sturbridge, Massachusetts: Teem Hulfmann Press, 1980, 56p.

KHAN, M. A., WILLIAMS, R. L., WILLIAMS, D. F. The corrosion of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. *Biomaterials*, v.20, issue 7, p.631-637, 1999.

KLEIN, C. P. T., WOLKE, J. G. C., DE GROOT, K. Stability of calcium phosphate ceramics and plasma sprayed coating; in an introduction to bioceramics. In: *Advanced Series in Ceramics*. Singapore: World Scientific Publishing, 1993, v.1, p.1199-1221.

KLINGE, U., KLOSTERHALFEN, B., ÖTTINGER, A. P., JUNGE, K., SCHUMPELICK, V. PVDF as a new polymer for the construction of surgical meshes. *Biomaterials*, v.23, issue 16, p.3487-3493, 2002.

KOKUBO, T., KUSHITANI, H., OHTSUKI, C., SAKKA, S., YAMAMURO, T. Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.3, n.2, p.79-83, 1992.

KOKUBO, T., MIYAJI, F., KIM, H. M., NAKAMURA T. Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals. *Journal of American Ceramic Society*, v.79, n.4, p.1127-1129, 1996.

KOKUBO, T. Novel bioactive materials. In: *Anales de Química International Edition*, v.93, p.S49-S55, 1997.

KOKUBO, T., KIM, H. M., KAWASHITA, M., NAKAMURA, T. Bioactive metals: preparation and properties. *Journal of Materials Science: materials in medicine*, v.15, n.2, p.99-107, 2004.

KURELLA, A., DAHOTRE, N. B. Review paper: Surface Modification for Bioimplants: The Role of Laser Surface Engineering. *Journal of Biomaterials Applications*, v.20, n.7, p.5-50, 2005.

KWEH, S. W., KHOR, K. A., CHEANG, P. Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties. *Biomaterials*, v.21, issue 12, p.1223-1234, 2000.

LACEFIELD, W. R. Hydroxyapatite coating: in an introduction to bioceramics. In: *Advanced Series in Ceramics*. Singapore: World Scientific Publishing, 1993, v.1, p.223-238.

LAMPMAN, S. R. Wrought titanium and titanium alloys. In: ASTM Internacional Handbook Committee. *Properties and selection: nonferrous alloys and special purpose materials*. 2nd.ed. Ohio: ASM International, 1992, v.2, p.592-633

LAROCHE, G., MAROIS, Y., GUIDOIN, R., KING, M. W., MARTIN, L., HOW, T., DOUVILLE, Y. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: from polymeric raw material to monofilament vascular suture. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.29, issue 12, p.1525-1536, 1995.

LARSEN, C., MATTER, R., GEBO, D. *Human Origins: The Fossil Record*. 2.ed. Prospect Heights: Waveland Press, 1991, 112p.

LARSSON, C. The interface between bone and implants with different surface oxide properties. *Applied Osseointegration Research*. 2000;1(1): 9-14. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de*

hidroxiapatita. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)

LAVISSE, L., GREVEY, D., LANGLADE, C., VANNES, B. The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates. *Applied Surface Science*, v.186, issues 1-4, p.150-155, 2002.

LAYMAN, D. L., ANDOIN, R. C. An in vitro system for studying osteointegration of dental implants utilizing cells grown on dense hydroxyapatite disks. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.40, issue 2, p.282-290, 1998.

LAZZARA R J, DAVIS J E. Resposta óssea a superfície de implantes de titânio com ataque ácido duplo usinado. *31 Inovaion Journal*. 2001; 5 (2): 16-24. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)

LEE, J. D. *Química inorgânica*. 4.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996, 452p.

LEGEROS, R. Z. Calcium phosphates in oral biology and medicine. In: *Monographs in Oral Science*. Basel: Karger, 1991, v.15, p.108-129; 167-169.

LEGEROS, R. Z., LEGEROS, J. P. Dense hydroxyapatite. In: HENCH, L. L., WILSON, J. (Ed.). *An introduction to bioceramics*. Singapore: World Scientific, 1993, p.139-180.

LEGEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, v.395, p.81-98, 2002.

LEITÃO, E., BARBOSA, M. A., DE GROOT, K. *In vitro* calcification of orthopaedic implant materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.6, n.12, p.849-852, 1995.

LEITÃO, E., BARBOSA, M. A., DE GROOT, K. Influence of substrate material and surface finishing on the morphology of the calcium-phosphate coating. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.36, issue 1, p.85-90, 1997.

LI, P., OHTSUKI, C., KOKUBO, T. Process of formation of bone-like apatite layer on silica gel. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.4, n.2, p.127-131, 1993.

- LI, D., LIU, B., WU, J. Interface óssea de implantes citologicamente influenciada por uma superfície modificada por jato de areia: um estudo preliminar *in vitro*. *The International J. Oral Implantology*, 10, 2001. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)
- LI, H., KHOR, K. A., CHEANG, P. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings. *Surface & Coatings Technology*, v.155, n.1, p.21-32, 2002.
- LI, H., KHOR, K. A., CHEANG, P. Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray. *Biomaterials*, v.23, n.10, p.2105-2112, 2002.
- LIM, Y. J., OSHIDA, Y., ANDRES, C. J., BARCO, M. T. Surface characterizations of variously treated titanium materials. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.16, issue 3, 2001.
- LIU, D-O. Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.8, n.4, p.227-232, 1997.
- LIU, D. M., YANG, Q., TROCZYNSKI, T. Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, v.23, issue 3, p.691-698, 2002.
- LIU, D. M., YANG, Q., TROCZYNSKI, T., TSENG, W. Structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite. *Biomaterials*, v.23, issue 7, p.1676-1687, 2002.
- LONG, M., RACK, H. J. Review: titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, v.19, issue 18, p.1621-1639, 1998.
- LOVINGER, A. J. *Poly(vinylidene fluoride) – Development in Crystalline Polymers: Polymers-I*. Edited by D. C. Bassett, published by Applied Science Publishers Ltd., 1982, p.195-273.
- LUKLINSKA, Z. B., SCHLUCKWERDER, H. *In vivo* respost to HA-polyhydroxybutyrate/polyhydroxyvalerate composite. *Journal of Microscopy*, v.211, issue 2, p.121-129, 2003.

LUONGO, J. P. Far-infrared spectra of piezoelectric polyvinylidene fluoride. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, v.10, issue 6, p.1119-1123, 1972.

MAATZ, R. Die Reaktion des Knochens auf Federdruck. *Archiv für Orthopädische und Unfall-chirurgie*, v.44, p.5, 1951.

MALMONGE, LUIZ FRANCISCO. *Caracterização estrutural e elétrica do polímero polifluoreto de vinilideno (PVDF) para aplicação em transdutores*. São Carlos-SP: Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1989. 74p. Dissertação (Mestrado).

MAO, C., LI, H., CUI, F., MA, C., FENG, Q. Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization. *Journal of Crystal Growth*, v.206, issue 4, p.308-321, 1999.

MARMUR, A. Equilibrium Contact Angles: Theory and Measurement. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.116, p.55-61, 1996.

MARUNO, S., BAN, S., WANG, Y-F., IWATA, H., ITOH, H. Properties of functionally gradient composite consisting of hydroxyapatite containing glass coated titanium and characters for bioactive implant. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v.100, n.1160, p.362-367, 1992.

MATSUSHIGE, K., TAKEMURA, T. Melting point of oriented poly(vinylidene fluoride) form-i crystal under tensile stress. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.18, issue 7, p.1665-1669, 1980.

MATSUYAMA, T., AOKI, A., ODA, S., YONEYAMA, T., ISHIKAWA, I. Effects of the Er:YAG laser irradiation on titanium implant materials and contaminated implant abutment surfaces. *Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery*, v.21, n.1, p.7-17, 2003.

MEI, P. R., SILVA, A. L. C. *Aços e ligas especiais*. 2.ed. Sumaré: Eletrometal S. A. - Metais Especiais, 1988, 528p.

METIKOS-HUKOVIC, M., TKALCEC, E., KWOKAL, A., PILJAC, J. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite. *Surface & Coatings Technology*, v.165, issue 1, p.40-50, 2003.

MILLER, R. L., RAISONI, J. Single crystals of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.14, issue 12, p. 2325-2326, 1976.

MISCH, C. E., BIDEZ, M. W. Fundamento científico lógico do Design do Implante dentário. In: *Implantes dentários contemporâneos*. 2 ed. São Paulo: editora Santos, 2000. p.329-343.

MOITA, J. M. N., Terezina-PI, Março 2006. Molhamento e ângulo de contato. *Internet* [Acesso em 04/12/2007]. Avaliável em: <www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/Molhamento.PDF>.

MONMA, H. Electrochemical deposition of calcium-deficient apatite on stainless steel substrate. *Journal of the Ceramic Society of Japan.*, v.101, n.7, p. 737-739, 1993.

NAEGELE, D., YOON, D. Y., BROADHURST, M. G. Formation of a new crystal form (&agr;p) of poly(vinylidene fluoride) under electric field. *Macromolecules*, v.11, n.6, p.1297-1298, 1978.

NAKAMURA, K., WADA, Y. Piezoelectricity, pyroelectricity, and the electrostriction constant of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, v.9, issue 1, p.161-173, 1971.

NAKAZAWA, T. *Inorganic Phosphate materials*. Tokyo: Elsevier, 1989; v.2, p.15-17.

NÁNAI, L., VAJTAI, R. , GEORGE, T. F. Laser-induced oxidation of metals: state of the art. *Thin Solid Films*, v.298, issues 1-2, p.160-164, 1997.

NICHOLSON, J. W. *The chemistry of medical and dental materials*. Cambridge: The Royal Society Chemistry, 2002, 242p.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.243, n.1-2, p.231-236, 1998.

NISHIOKA, R. S., KOJIMA, A. N., MESQUITA, A. M. M., SOUZA, R. O. A., VASCONCELOS, L. G., PAVANELLI, C. A. Efeito da ciclagem térmica sobre a resistência de união entre titânio comercialmente puro e um cerômero. *Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada*, v.6, n.1, p.43-47, 2006.

NONAMI, T., KAMIYA, A., NAGANUMA, K., KAMEYAMA, T. Preparation of hydroxyapatite-granule-implanted superplastic titanium-alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.9, n.4, April, 1998.

NORDSTRÖM, E. G., KARLSSON, K. H. Carbonate-doped hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.1, n.3, p.182-184, 1990.

NORTON, M. R. Marginal bone levels at single tooth implants with a conical fixture design. The influence of surface macro-and microstructure. *Clinical Oral Implants Research*, v.9, issue 2, p.91-99,1998.

OHIGASHI, H. Ultrasonic transducers in the megahertz range. In: WANG, T. T., HERBERT, J. M., GLASS, A. M. *The applications of ferroelectrical polymers*. Glasgow and London: Blackie & Son Ltd., 1988. Cap. 11, p.237-273.

OKAZAKI, Y., RAO, S., ITO, Y., TATEISHI, T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials*, v.19, issue 13, p.1197-1215, 1998.

ORSINI,G., ASSENZA, B., SCARANO, A., PIATTELLI, M., PIATTELLI, A. Surface analysis of machined versus sandblasted and acid-etched titanium implants. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.15, issue 6, p.779-784, 2000.

PANJIAN, L., OHTSUKI, C., KOKUBO, T., NAKANISHI, K., SOGA, N., NAKAMURA, T., YAMAMURO, T. Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid. *Journal of the American Ceramic Society*, v.75, n.8, p.2094-2097, 1992.

PANTELIS, P. Piezoelectric polymers. *Shell Polymers*, v.8, n.3, p.78-81, 1984. In: PASCHOAL, ANDRÉ LUÍS. *Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo*. São Carlos-SP: Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003. 112p. Tese (Doutorado)

PARK, J. B. *Biomaterias Science and Engineering*. New York: Plenum Press, 1984, 326p.

PASCHOAL, ANDRÉ LUÍS. *Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo*. São Carlos-SP: Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003. 112p. Tese (Doutorado)

- PÉREZ DEL PINO, A., SERRA, P., MORENZA, J. L. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation. *Applied Surface Science*, v.197-198, p.887-890, 2002.
- PÉREZ DEL PINO, A., SERRA, P., MORENZA, J. L. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air. *Thin Solid Films*, v.415, issues 1-2, p.201-205, 2002.
- PETÖ, G., KARACS, A., PÁSZTI, Z., GUCZI, L., DIVINYI, T., JOÓB, A. Surface treatment of screw shaped titanium dental implants by high intensity laser pulses. *Applied Surface Science*, v.186, issues 1-4, p.7-13, 2002.
- PHAM, V. C., HENZEL, W. J., LILL, J. R. Rapid on-membrane proteolytic cleavage for Edman sequencing and mass spectrometric identification of proteins. *Electrophoresis*, v. 26, n. 22, p. 4243-4251, 2005.
- PILLIAR, R. M., BLACKWELL, R., MACNAB, I., CAMERON, H. U. Carbon fiber reinforced bone cement in orthopedic surgery. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.10, issue 6, p.893-906, 1976.
- PILLIAR, R. M., FILIAGGI, M. J. New calcium phosphate coating methods. In: *Bioceramics*. Philadelphia: Butterworth Heinemann, 1993, v.6, p.165-171
- PILLIAR, R. M. An overview of surface variability of metallic endosseous dental Implants: textured and porous surface - structured designs, implant dentistry. *Implant Dentistry*, v.7, p.305-314, 1998.
- PIVETEAU, L. D., GASSER, B., SCHLAPBACH, L. Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application. *Biomaterials*, v.21, n.21, p.2193-2201, 2000.
- POHLER, O. E. M. Degradation of metallic orthopedic implants. In: *Biomaterials in Reconstructive Surgery*. EUA: Mosby Company, 1983, p.40-45. In: CALLEGARI, BIANCA. *Análise da Interface Formada entre o Poli(fluoreto de vinilideno), Piezoelétrico e Não Piezoelétrico e o Tecido Muscular e Ósseo de Ratos*. Campinas-SP: Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 79p. Dissertação (Mestrado).
- POLMEAR, I. J. *Light alloys: metallurgy of the light metals*. 2nd.ed. London and New York: E. Arnold, 1989, 278p.

PROUSSAEF, P., LOZADA, J., OJANO, M. Histologic evolution of threaded HA-coated root-form implants after 3.5 to 11 years of function: A report of three cases. *International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry*, v.21, issue 1, p.21-29, 2001.

RANZ, X., GOBBI, L., RUSTICHELLI, F., ANTOLOTTI, N., REY, C. Structural problems linked to hydroxyapatite coatings in ceramics, cells and tissues. In: *Bioceramic Coatings for Guided Bone Growth*, Eds.: RAVAGLIOLI, A. and KRAJEWSKI, A. Faenza, Italy: Faenza Editrice, 1997, p.19-24.

RASHMIR-RAVEN, A. M., RICHARDSON, D. C., ABERMAN, H. M., DE YOUNG, D. J. The response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite-coated and uncoated titanium rods. *Journal of Applied Biomaterials*, v.6, issue 4, p.237-242, 1995.

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego: Academic Press, 1996, 484p.

REIS, R. L., MONTEIRO, F. J. Crystallinity and structural changes in HA plasma-sprayed coatings induced by cyclic loading. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 7, n.7, p. 407-411. 1996

REY, C., RANZ, X. Hydroxyapatite as coating for metallic implantological supports, in ceramics, cells and tissues. In: *Ceramic in Oral Surgery*. Faenza: Faenza Editrice, 1996, p.97-104.

RIBEIRO, ALEXANDRE ANTUNES. *Preparação e Caracterização de Compósitos PVDF/CaCO₃*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 56p. Dissertação (Mestrado)

RIGO, E. C. S., OLIVEIRA, L. C., SANTOS, L. A., CARRODEGUAS, R. G., BOSCHI, A. O. Recobrimento de hidroxiapatita sobre Titânio. *Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*. Belo Horizonte, MG – Brasil, 10 a 13 de Dezembro de 1998.

RIGO, E. C. S., OLIVEIRA, L. C., SANTOS, L. A., BOSCH, A. O., CARRODEGUAS, R. G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, v.15, n.1-2, p.21-29, 1999.

RIPAMONTI, U. Osteoinduction in porous hydroxyapatite implanted in heterotopic sites of different animal models. *Biomaterials*, v.17, issue 1, p.31-35, 1996.

RUSSELL, S. W., LUPTAK, K., SUCHICITAL, C. T., ALFORD, T. L., PIZZICONI, V. B. Chemical and structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite thin films under rapid thermal processing. *Journal of the American Ceramic Society*, v.79, n.4, p.837-842, 1996.

SALTHOUSE, T. N., MATAGLA, B. F. Some cellular effects related to implant shape and surface. In: *Biomaterials in Reconstructive Surgery*. EUA: Mosby Company, 1983, p.40-45. In: CALLEGARI, BIANCA. *Análise da Interface Formada entre o Poli(fluoreto de vinilideno), Piezoelétrico e Não Piezoelétrico e o Tecido Muscular e Ósseo de Ratos*. Campinas-SP: Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 79p. Dissertação (Mestrado).

SANTOS, MÁRCIO LUIZ. *Aplicação do processo sol-gel na produção de recobrimentos de hidroxiapatita sobre ligas a base de Ti empregadas em implantes odontológicos*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2005. 151p. Tese (Doutorado).

SANZ, A., OYARZUN, A., FARIAS, D., DIAZ, I. Estudo experimental da resposta óssea a um novo tipo de tratamento de superfície de implantes de titânio. *The International Journal of Oral Implantology*, 10, ano XX, 2001. In: SISTI, KARIN ELLEN. *Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita*. Araçatuba-SP: Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004. 74p. Dissertação (Mestrado)

SBP. Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Paleontologia, ano 22, n.58, Abril, Maio e Junho de 2006. *Internet* [Acesso em 28/08/2007]. Avaliável em: <www.sbpbrasil.org/boletim/boletins/boletim58.pdf>.

SCHLABERG, H. I., DUFFY, J. S. Piezoelectric polymer composite arrays for ultrasonic medical imaging applications. *Sensors and Actuators A-Physical*, v.44, n.2, p.111-117, 1994.

SEGAL D. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials. Chemistry of Solid State Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989, v.1, p.58-88.

SHELDON, R. P. *Composite Polymeric Materials*. London and New York: Applied Science Publishers, 1982, 224 p.

SILVA, P. L., SANTOS, J. D., MONTEIRO, F. J., KNOWLES, J. C. Adhesion and microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite/glass ceramic coatings onto Ti-6Al-4V substrates. *Surface & Coatings Technology*, v.102, n.3, p.191-196, 1998.

SMITH, D. C., WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of Dental Materials*, v.4, Boca Raton – FL: CRC Press, 1982. In: GIMENES, ROSSANO. *Preparação e Caracterização de Compósitos Polímero/Cerâmica com Potencial de Aplicações Médicas*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2001. 119p. Dissertação (Mestrado).

SMITH, W. V., SOROKIN, P. P. *The Laser*. New York: McGraw-Hill Book Co., 1966, 498p.

SMITH, G. K. Systemic aspects of metallic implant degradation. In: *Biomaterials in Reconstructive Surgery*. EUA: Mosby Company, 1983, p.229-242. In: CALLEGARI, BIANCA. *Análise da Interface Formada entre o Poli(fluoreto de vinilideno), Piezoelétrico e Não Piezoelétrico e o Tecido Muscular e Ósseo de Ratos*. Campinas-SP: Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 79p. Dissertação (Mestrado).

SOARES, GLÓRIA DE ALMEIDA, 2005. Biomateriais. *Internet* [Acesso em 22/08/2007]. Avaliável em: <www.anbio.org.br/pdf/2/tr10_biomateriais.pdf>.

SÓLTESZ, U. Ceramics in composites. Review and current status. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v.523, p.137-156, 1988.

SOUZA, S. A. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: fundamentos teóricos e práticos*. 2.ed. São Paulo:Edgard Blücher, 1982, 314 p.

SPIEKERMANN, H., DONATH, K., HASSELL, T. M., JOVANOVIĆ, S., RICHTER E-J. *Implantology: color atlas of dental medicine*. Ed. by RATEITSCHAK, K. H. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1995, 388p.

SRIVASTAVA, D., CHANG, I. T. H., LORETTO, M. H. The effect of process parameters and heat treatment on the microstructure of direct laser fabricated TiAl alloy samples. *Intermetallics*, v.9, issue 12, p.1003-1013, 2001.

SUCHANEK, W., YOSHIMURA, M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, v.13, n.1, p.94-117, 1998.

SUZUKI, H. *Abs. Jap. Comm. Electc. Frac. Bone Healing*, v.11, 1969. In: FICAT, J. J., THIECHART, M., FICAT, P., LACABANNE, C. Piezoelectric induction of bone formation: ultrastructural observations. *Ferroelectrics*, v.60, n.1-4, p.313-316, 1984.

SYKARAS, N., LACOPINO, A., MARKER, V. A., TRIPLETT, R. G., WOODY, R. D. Implant materials, designs and surface topographies: Their effect on osseointegration. A Literature review. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.15, issue 5, p.675-690, 2000.

SZIVEK, J. A., KERSEY, R. C., DE YOUNG, D. W., RUTH, J. T. Load transfer through a hydroxyapatite-coated canine hip implant. *Journal of Applied Biomaterials*, v.5, issue 4, p.293-306, 1994.

TAIRA, M., MOSER, J. B., GREENER, E. H. Studies of Ti alloys for dental castings. *Dental Materials*, v.5, issue 1, p.45-50, 1989.

TAKAHASHI, Y., TADOKORO, H. Crystal structure of form III of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, v.13, n.5, p.1317-1318, 1980.

TAMURA, M., OGASAWARA, K., ONO, N., HAGIWARA, S. Piezoelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Physics*, v.45, issue 9, p.3768-3771, 1974.

TANAHASHI, M., YAO, T., KOKUBO, T., MINODA, M., MIYAMOTO, T., NAKAMURA, T., YAMAMURO, T. Apatite Coating on organic polymers by a biomimetic process. *Journal of the American Ceramic Society*, v.77, n.11, p.2805-2808, 1994.

TANAHASHI M., KOKUBO T., NAKAMURA T., KATSURA Y. AND NAGANO M. Ultrastructural study of an apatite layer formed by a biomimetic process and its bonding to bone. *Biomaterials*, v.17, issue 1, p.47-51. 1996

TANNER, K. E., DOWNES, R. N., BONFIELD, W. Clinical applications of hydroxyapatite reinforced materials. *British Ceramic Transactions*, v.93, p.104-107, 1994.

TEIXEIRA, E. R., KIMOTO, T., SATO, Y., AKAGAWA, Y. *Journal of Dental Research*, v.74, p.478, 1995. In: SUCHANEK, W., YOSHIMURA, M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, v.13, n.1, p.94-117, 1998.

THOMAS, K. A., KAY, J. F., COOK, S. D. The effect of surface macrotexture and hydroxyapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.21, n.12, p.1395-1414, 1987.

TOLEDO, O. A. *Odontopediatria: fundamentos para a prática clínica*. 2.ed. São Paulo: Premier, 1996, 344p.

TOMITA, R. Y. *Atlas Visual Compacto do Corpo Humano*. São Paulo: Rideel, 1999, 222 p.

TOWNLEY, C. O. *Bioceramics: Materials and Applications*, edited by G. Foshiman, A. Clare and L. L. Hench (Ceram. Trans., 48, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995), p.23. In: SUCHANEK, W., YOSHIMURA, M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, v.13, n.1, p.94-117, 1998.

TRISI, P., LAZZARA, R., RAO, W., REBAUDI, A. Bone-Implant Contact and Bone Quality: Evaluation of Expected and Actual Bone Contact on Machined and Osseotite Implant Surfaces. *International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry*, v.22, issue 6, p.535-545, 2002.

TSUI, Y. C., DOYLE, C., CLYNE, T. W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates – Part 1: mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials*, v.19, n.22, p.2015-2029, 1998.

TUANTUAN, L., JUNHEE, L., KOBAYASHI, T., AOKI, H. (). Hydroxyapatite coating by dipping method, and bone bonding strength. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.7, n.6, p.355-357, 1996.

URBAN, E., KING, M. W., GUIDOIN, R., LAROCHE, G., MAROIS, Y., MARTIN, L., CARDOU, A., DOUVILLE, Y. Why make monofilament sutures out of polyvinylidene fluoride?, *Asaio Journal*, v.40, n.2, p.145-156, 1994.

VALENTINI, R. F., VARGO, T. G., GARDELLA, J. A., AEBISCHER, P. Electrically charged polymeric substrates enhance nerve-fiber outgrowth *in vitro*. *Biomaterials*, v.13, issue 3, p.183-190, 1992.

VALLET-REGÍ, M. Introduction to the world of biomaterials. *Anales de Quimica International Edition*, v. 93, p. S6 – S14, 1997.

VALLET-REGÍ, M., GONZÁLEZ-CALBET, J. M. Calcium Phosphate as substitution of bone tissues. *Progress in Solid State Chemistry*, v.32, issue 1-2, p.1-31, 2004.

VAN BLITTERSWIJK, C. A., GROTE, J. J.; KUÿPERS, W., BLOK-VAN HOEK, C. J. G., DAEMS, W. TH. Bioreactions at the tissue/hydroxyapatite interface. *Biomaterials*, v.6, issue 4, p.243-251, 1985.

VAN NOORT, R., Review: Titanium-the implant material of today, *Journal of Materials Science*, v.22, n.11, p.3801-3811, 1987.

VAN VLACK, L. H. Características exigidas nos materiais usados em engenharia. *Princípio de ciência e tecnologia dos materiais*. 6.ed. Editora Edgard Blücher, p. 1-17, 1970. In: OLIVEIRA, VOLNEY MATTOS. *Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão*. Campinas-SP: Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 91p. Tese (Doutorado)

VASCONCELOS, L., PETRILLI, G., FRANCISCHONE, C. E. Avaliação Clínica de implantes com diferentes superfícies, instalados em maxilas reconstruídas com enxerto ósseo. *Implant News*, ano1, ed.1, p.27-32, 2004.

VERHEYEN, C. C. P. M., DE WIJIN, J. R., VAN BLITTERSWIJK, C. A., DE GROOT, K. Evaluation of hydroxylapatite/poly(L-lactide) composites: Mechanical behavior. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.26, issue 10, p.1277-1296, 1992.

VOGEL, J., RÜSSEL, C., GÜNTHER, G., HARTMANN, P., VIZETHUM, F., BERGNER N. Characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite by ³¹P-MAS-NMR and the effect of subsequent annealing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.7, n.8, p.495-499, 1996.

VOSSSEN, J. L., KERN, W. *Thin Film Processes*. New York: Academic Press, 1978, 564p.

WANG, T. T., HERBERT, J. M., GLASS, A. M. *The Applications of Ferroelectric Polymers*. Glasgow, New York: Blakie: Chapman and Hall, 1988, 387p.

WANG, R. R., FENTON, A. Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature. *Quintessence International*, v.27, n.6, p.56-65, 1996.

WATERS, N. E. The Mechanical Properties of Biological Materials. *Symposia of the Society for Experimental Biology*, Number XXXIV, (Cambridge University Press, 1980), p. 99. In: SUCHANEK, W., YOSHIMURA, M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, v.13, n.1, p.94-117, 1998.

WEISS, I., SRINIVASAN, R., BANIA, P. J., EYLON, D., SEMIATIN, S. L. *Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing*. Anaheim, California: A collection of papers from the [1996 TMS Annual Meeting](#), February 4-8, 1996, 660p.

WEN, H. B. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials*, v.18, issue 22, p.1471-1478, 1997.

WENNERBERG, A., ALBREKTSSON, T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.15, issue 3, p.331-344, 2000.

WEST, A. R. *Basic solid state chemistry*. 3rd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999, 480p.

WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, v.1, Boca Raton – Fl.: CRS Press, 1981. In: GIMENES, ROSSANO. *Preparação e Caracterização de Compósitos Polímero/Cerâmica com Potencial de Aplicações Médicas*. Araraquara-SP: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2001. 119p. Dissertação (Mestrado).

WILLIAMS, D. F. Definitions in Biomaterials. *Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials*, Chester, UK, March 3-5, 1986.

WILLIAMS, D. F. Definitions in Biomaterials. In: *Progress in Biomedical Engineering [Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials]*, Ed.: D.F. Williams. Amsterdam: Elsevier, 1987, v.4, chap.6, p.49-59.

WOODFIELD, T., 2005. Research Fellow, Center for Bioengineering. *Internet* [Acesso em 23/08/2007].

Avaliável

em:

<http://www.bioengineering.canterbury.ac.nz/seminar_info/seminars.shtml>.

YANG, C. Y., WANG, B. C., CHANG, E., WU, B. C. Bond degradation at the plasma-sprayed hydroxyapatite coating/Ti-6Al-4V alloy interface: an in vitro study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.6, n.5, p.258- 265, 1995.

YANG, C. Y., WANG, B. C., CHANG, E., WU, J. D. The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite coatings: a quantitative study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. v. 6, n.5, p. 249-257, 1995.

YASUDA, I. Electrical Callus and callus fomation by electret. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, n.124, p.53-56, May, 1977.

YEKTA-FARD, M., PONTER, A. B. Factors affecting the wettability of polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v.6, p.253-277, 1992.

YUE, T. M., YU, J. K., MEI, Z., MAN, H. C. Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement. *Materials Letters*, v.52, issue 3, p.206-212, 2002.

ZAAT, J. H. A quarter of a century of plasma spraying. *Annual Review of Materials Science*, v.13, p.9-42, 1983.

ZECHNER, W., TANGL, S., FÜRST, G., TEPPER, G., MAILATH, G. Osseous healing characteristics of three different implants types: a histologic and histomorphometric study in mini-pigs. *Clinical Oral Implants Research*, v.14, issue 2, p.150-157, 2003.

ZELINSKY, B. J. J., UHLMANN, D. R. Gel Technology in Ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.45, n.10, p.1069-1090, 1984.

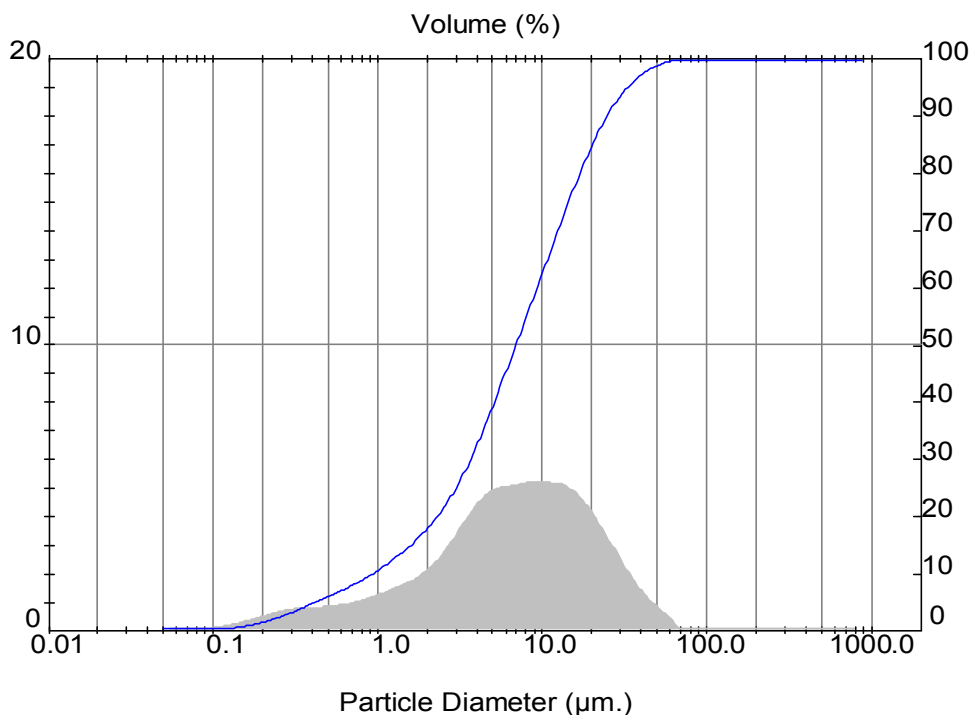
ZENG, H., LACEFELD, W. R. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters. *Biomaterials*, v.21, issue 1, p.23-30, 2000.

ZHANG, R., MA, P. X. Porous poly(L-lactic acid)/apatite composites created by biomimetic process. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.45, issue 4, p.285-293, 1999.

CAPÍTULO VIII – ANEXOS

Anexo 1 - Análise de Tamanho de Partículas da Hidroxiapatita

Medida 1



Result: Analysis Table

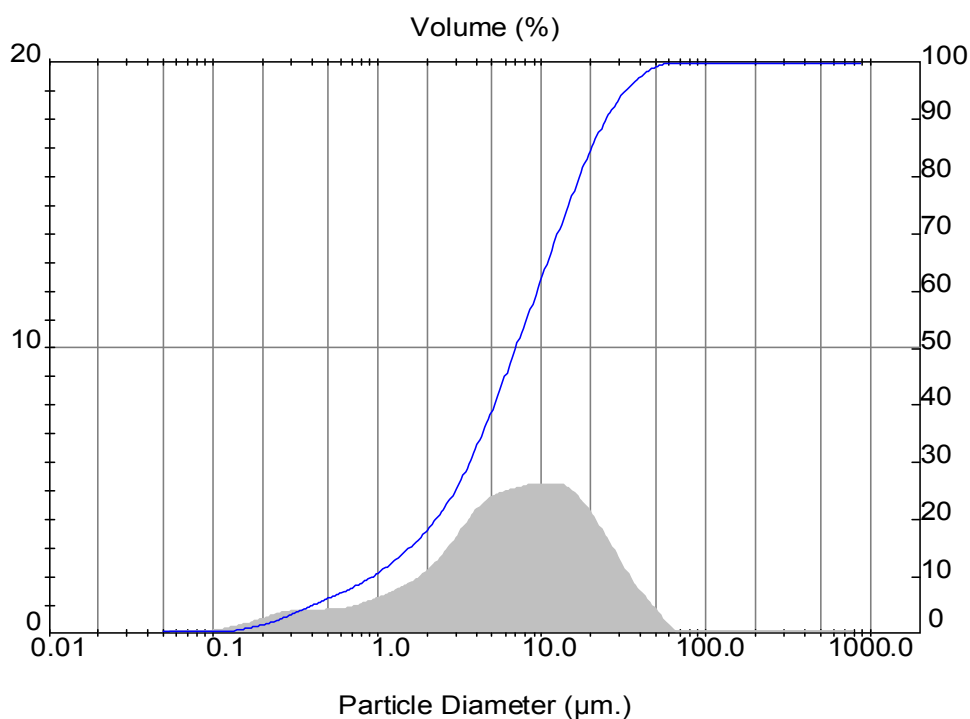
ID:	Run No: 1	Measured: 28/6/06 14:13
File: HAP	Rec. No: 1	Analysed: 28/6/06 14:13
Path: C:\USUARIOS\ALEXAN-1\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 16.5 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.700 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0088 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A.= 2.6274 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 10.51 µm	D[3, 2] = 2.04 µm
D(v, 0.1) = 0.93 µm	D(v, 0.5) = 6.93 µm	D(v, 0.9) = 24.74 µm
Span = 3.434E+00	Uniformity = 1.072E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	7.70	9.00	58.83	120.67	100.00
0.06	0.01	0.78	8.69	10.48	64.05	140.58	100.00
0.07	0.03	0.91	9.80	12.21	69.23	163.77	100.00
0.08	0.08	1.06	11.03	14.22	74.37	190.80	100.00
0.09	0.15	1.24	12.41	16.57	79.28	222.28	100.00
0.11	0.26	1.44	13.95	19.31	83.80	258.95	100.00
0.13	0.43	1.68	15.66	22.49	87.81	301.68	100.00
0.15	0.68	1.95	17.58	26.20	91.21	351.46	100.00
0.17	1.02	2.28	19.81	30.53	93.95	409.45	100.00
0.20	1.47	2.65	22.47	35.56	96.06	477.01	100.00
0.23	2.03	3.09	25.66	41.43	97.62	555.71	100.00
0.27	2.71	3.60	29.43	48.27	98.73	647.41	100.00
0.31	3.47	4.19	33.75	56.23	99.49	754.23	100.00
0.36	4.27	4.88	38.48	65.51	99.92	878.67	100.00
0.42	5.09	5.69	43.45	76.32	100.00		
0.49	5.92	6.63	48.51	88.91	100.00		
0.58	6.79	7.72	53.63	103.58	100.00		

Medida 2



Result: Analysis Table

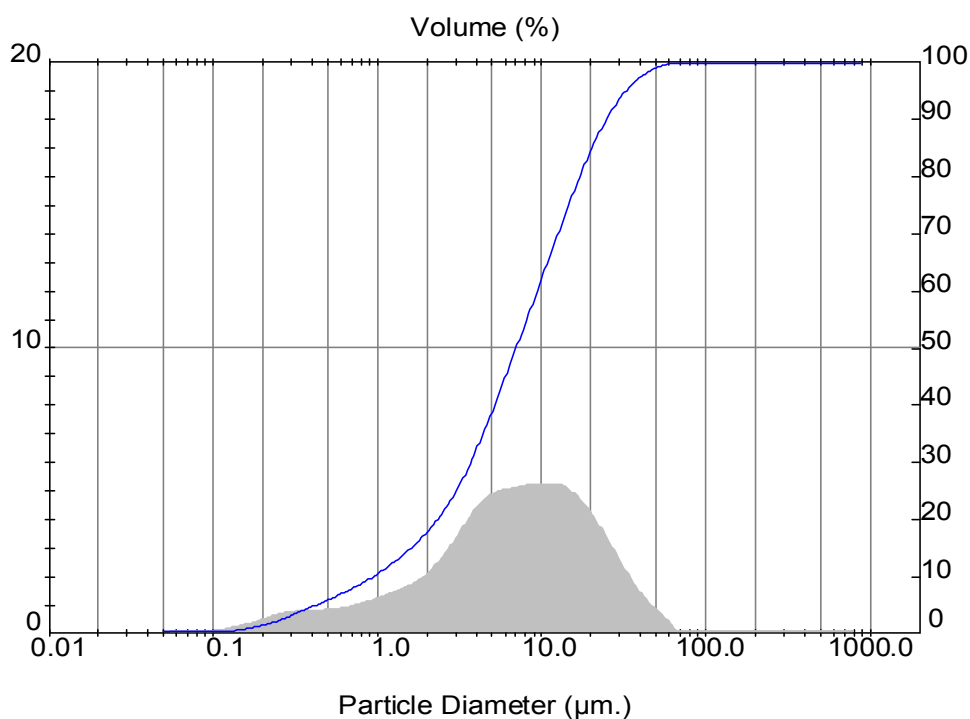
ID:	Run No: 2	Measured: 28/6/06 14:13
File: HAP	Rec. No: 2	Analysed: 28/6/06 14:13
Path: C:\USUARIOS\ALEXAN-1\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 16.4 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.474 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0087 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 2.6540 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 10.42 µm	D[3, 2] = 2.02 µm
D(v, 0.1) = 0.93 µm	D(v, 0.5) = 6.97 µm	D(v, 0.9) = 24.61 µm
Span = 3.395E+00	Uniformity = 1.053E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	7.76	9.00	58.59	120.67	100.00
0.06	0.01	0.78	8.72	10.48	63.82	140.58	100.00
0.07	0.03	0.91	9.80	12.21	69.05	163.77	100.00
0.08	0.08	1.06	11.03	14.22	74.25	190.80	100.00
0.09	0.15	1.24	12.41	16.57	79.22	222.28	100.00
0.11	0.27	1.44	13.97	19.31	83.82	258.95	100.00
0.13	0.44	1.68	15.73	22.49	87.89	301.68	100.00
0.15	0.70	1.95	17.71	26.20	91.34	351.46	100.00
0.17	1.05	2.28	20.01	30.53	94.14	409.45	100.00
0.20	1.52	2.65	22.71	35.56	96.30	477.01	100.00
0.23	2.10	3.09	25.89	41.43	97.91	555.71	100.00
0.27	2.80	3.60	29.61	48.27	99.06	647.41	100.00
0.31	3.58	4.19	33.84	56.23	99.76	754.23	100.00
0.36	4.39	4.88	38.46	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	5.21	5.69	43.33	76.32	100.00		
0.49	6.03	6.63	48.31	88.91	100.00		
0.58	6.88	7.72	53.40	103.58	100.00		

Medida 3



Result: Analysis Table

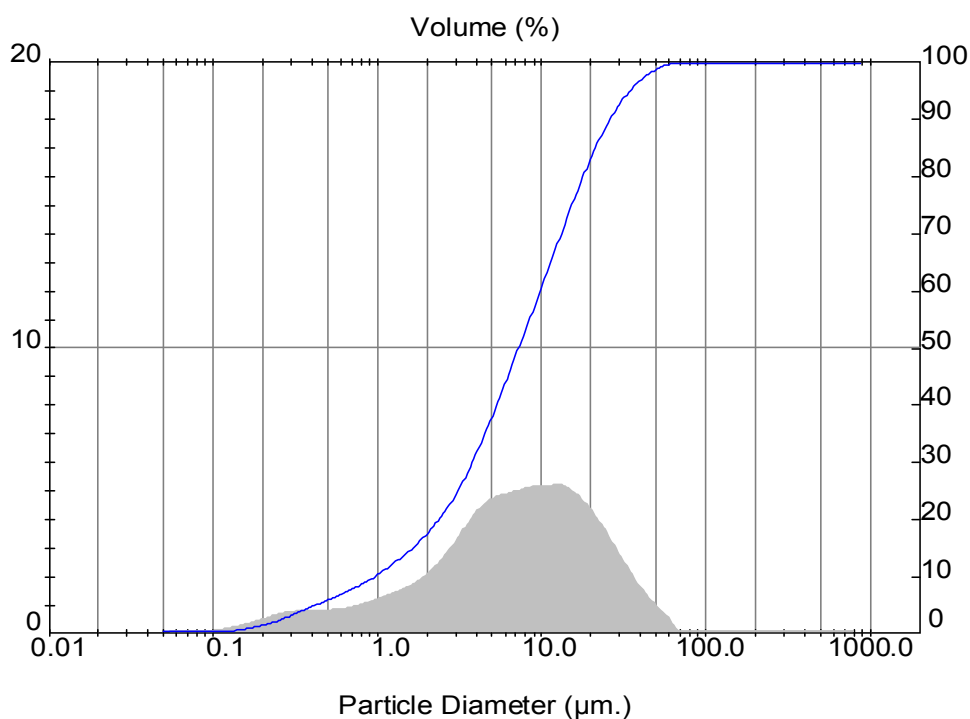
ID:	Run No: 3	Measured: 28/6/06 14:13
File: HAP	Rec. No: 3	Analysed: 28/6/06 14:13
Path: C:\USUARIOS\ALEXAN-1\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 16.4 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.655 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0088 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 2.6031 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 10.51 µm	D[3, 2] = 2.06 µm
D(v, 0.1) = 0.94 µm	D(v, 0.5) = 7.00 µm	D(v, 0.9) = 24.75 µm
Span = 3.400E+00	Uniformity = 1.056E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	7.62	9.00	58.50	120.67	100.00
0.06	0.01	0.78	8.61	10.48	63.72	140.58	100.00
0.07	0.03	0.91	9.71	12.21	68.93	163.77	100.00
0.08	0.07	1.06	10.94	14.22	74.11	190.80	100.00
0.09	0.14	1.24	12.31	16.57	79.07	222.28	100.00
0.11	0.25	1.44	13.84	19.31	83.67	258.95	100.00
0.13	0.42	1.68	15.53	22.49	87.75	301.68	100.00
0.15	0.66	1.95	17.43	26.20	91.23	351.46	100.00
0.17	1.00	2.28	19.64	30.53	94.04	409.45	100.00
0.20	1.44	2.65	22.28	35.56	96.21	477.01	100.00
0.23	2.00	3.09	25.44	41.43	97.79	555.71	100.00
0.27	2.67	3.60	29.18	48.27	98.89	647.41	100.00
0.31	3.42	4.19	33.47	56.23	99.63	754.23	100.00
0.36	4.21	4.88	38.18	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	5.02	5.69	43.14	76.32	100.00		
0.49	5.85	6.63	48.18	88.91	100.00		
0.58	6.71	7.72	53.29	103.58	100.00		

Medida 4



Result: Analysis Table

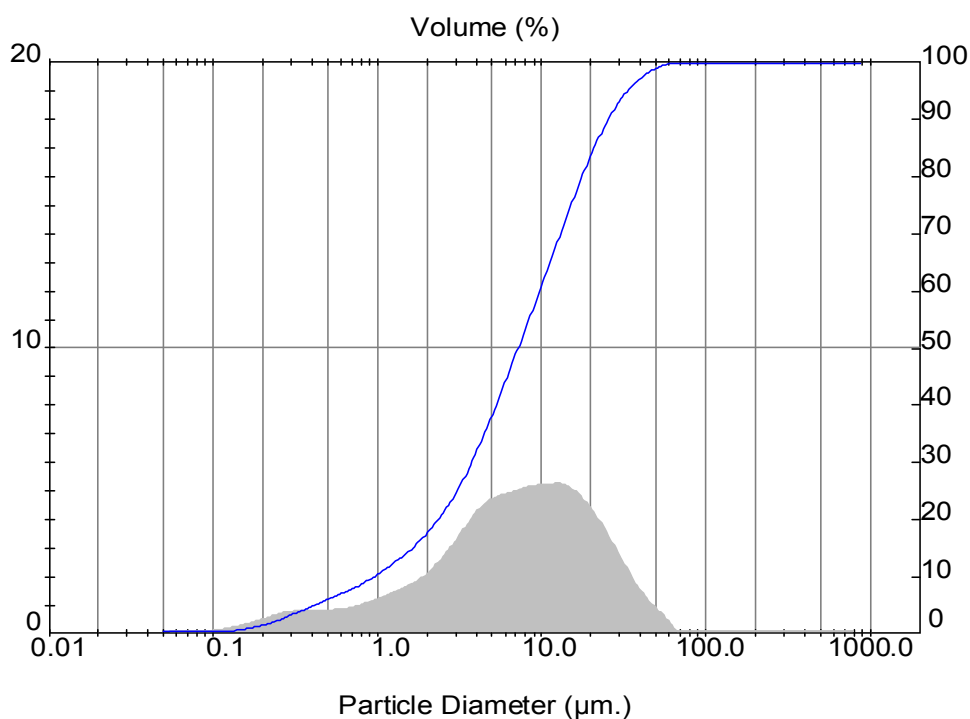
ID:	Run No: 4	Measured: 28/6/06 14:14
File: HAP	Rec. No: 4	Analysed: 28/6/06 14:14
Path: C:\USUARIOS\ALEXAN-1\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 16.5 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.350 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0089 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 2.5791 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 10.98 µm	D[3, 2] = 2.08 µm
D(v, 0.1) = 0.96 µm	D(v, 0.5) = 7.26 µm	D(v, 0.9) = 26.03 µm
Span = 3.452E+00	Uniformity = 1.072E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	7.56	9.00	57.13	120.67	100.00
0.06	0.01	0.78	8.51	10.48	62.29	140.58	100.00
0.07	0.03	0.91	9.59	12.21	67.46	163.77	100.00
0.08	0.07	1.06	10.78	14.22	72.64	190.80	100.00
0.09	0.14	1.24	12.12	16.57	77.64	222.28	100.00
0.11	0.25	1.44	13.62	19.31	82.31	258.95	100.00
0.13	0.42	1.68	15.29	22.49	86.51	301.68	100.00
0.15	0.67	1.95	17.17	26.20	90.14	351.46	100.00
0.17	1.01	2.28	19.35	30.53	93.14	409.45	100.00
0.20	1.45	2.65	21.93	35.56	95.51	477.01	100.00
0.23	2.02	3.09	25.01	41.43	97.29	555.71	100.00
0.27	2.69	3.60	28.64	48.27	98.57	647.41	100.00
0.31	3.44	4.19	32.78	56.23	99.45	754.23	100.00
0.36	4.23	4.88	37.33	65.51	99.92	878.67	100.00
0.42	5.03	5.69	42.13	76.32	100.00		
0.49	5.84	6.63	47.03	88.91	100.00		
0.58	6.68	7.72	52.02	103.58	100.00		

Medida 5



Result: Analysis Table

ID:	Run No: 5	Measured: 28/6/06 14:14
File: HAP	Rec. No: 5	Analysed: 28/6/06 14:14
Path: C:\USUARIOS\ALEXAN-1\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 16.4 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.322 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0089 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 2.5954 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 10.77 µm	D[3, 2] = 2.06 µm
D(v, 0.1) = 0.96 µm	D(v, 0.5) = 7.22 µm	D(v, 0.9) = 25.39 µm
Span = 3.386E+00	Uniformity = 1.052E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	7.59	9.00	57.37	120.67	100.00
0.06	0.01	0.78	8.54	10.48	62.56	140.58	100.00
0.07	0.03	0.91	9.60	12.21	67.78	163.77	100.00
0.08	0.07	1.06	10.80	14.22	73.02	190.80	100.00
0.09	0.14	1.24	12.15	16.57	78.07	222.28	100.00
0.11	0.26	1.44	13.66	19.31	82.80	258.95	100.00
0.13	0.43	1.68	15.36	22.49	87.05	301.68	100.00
0.15	0.67	1.95	17.27	26.20	90.70	351.46	100.00
0.17	1.02	2.28	19.49	30.53	93.68	409.45	100.00
0.20	1.47	2.65	22.11	35.56	95.98	477.01	100.00
0.23	2.04	3.09	25.21	41.43	97.66	555.71	100.00
0.27	2.72	3.60	28.85	48.27	98.83	647.41	100.00
0.31	3.48	4.19	32.99	56.23	99.61	754.23	100.00
0.36	4.28	4.88	37.53	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	5.08	5.69	42.32	76.32	100.00		
0.49	5.89	6.63	47.23	88.91	100.00		
0.58	6.73	7.72	52.24	103.58	100.00		

**Anexo 2 – Medidas de espessura do filme compósito PVDF/HA formado e aderido
na superfície de placas de Ti cp.**

Espessura (mm)		
Medida	Ti/100/00	Ti/60/40
1	0,06	0,10
2	0,08	0,08
3	0,09	0,09
4	0,07	0,15
5	0,09	0,13
6	0,07	0,13
7	0,06	0,14
8	0,10	0,14
9	0,08	0,12
10	0,08	0,12
11	0,08	0,12
12	0,06	0,13
13	0,06	0,15
14	0,06	0,13
15	0,08	0,13
16	0,08	0,12
17	0,08	0,10
18	0,08	0,12
19	0,04	0,12
20	0,07	0,12
21	0,08	0,15
22	0,04	0,14
23	0,07	0,13
24	0,07	0,13
Média	0,07	0,12
Desvio Padrão	±0,01	±0,02

Anexo 3 – Resultados do Ensaio de Flexão em Três Pontos

Sample ID: Ti/PVDF/HA – Ti/100/00

Method: Flex_unesp.msm

Test Date: 3/9/07

Operator: MTS

Sample Results:

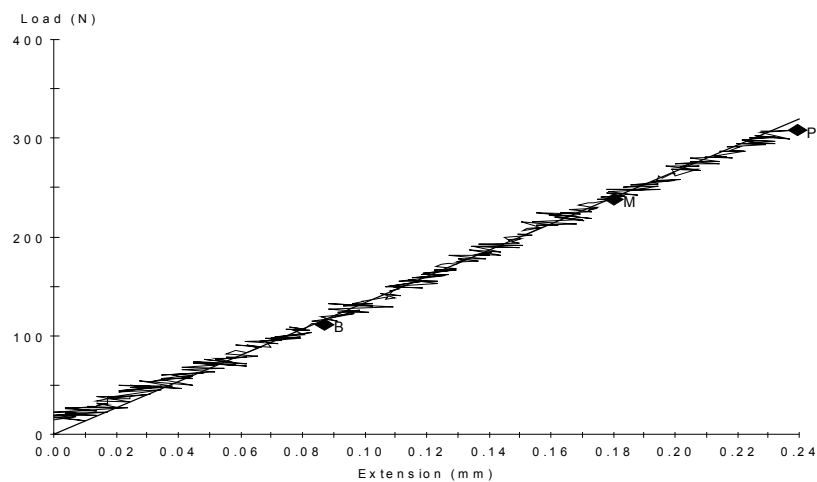
Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. kN	UTS MPa	Carga Rupt kN	Tensao Rupt MPa	Strain Rupt %
1	5.00	2.00	0.522	783.56245	0.493	740.14	15.75
2	5.00	2.00	0.309	463.29473	****	****	****
3	5.00	2.00	0.305	457.36809	****	****	****
4	5.00	2.00	0.304	455.87305	****	****	****
5	5.00	2.00	0.309	463.19225	****	****	****
6	5.00	2.00	0.307	461.22793	****	****	****
7	5.00	2.00	0.304	455.85905	****	****	****
8	5.00	2.00	0.308	462.03842	****	****	****
Mean	5.00	2.00	0.334	500.30200	0.493	740.14	15.75
Std. Dev.	0.00	0.00	0.076	114.49670	****	****	****

Sample ID: Ti/PVDF/HA – Ti/100/00

Specimen Number: 7

Tagged: False



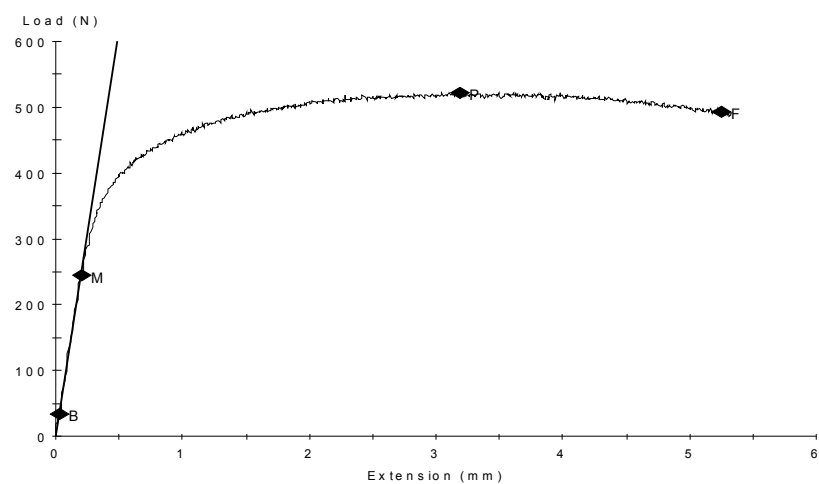
Specimen Results:

Name	Value	Units
Largura	5.00	mm
Espessura	2.00	mm
Carga Max.	0.308	kN
UTS	462.03842	MPa
Carga Rupt	****	kN
Tensao Rupt	****	MPa
Strain Rupt	****	%

Sample ID: Ti/PVDF/HA – Ti/100/00

Specimen Number: 1

Tagged: False



Specimen Results:

Name	Value	Units
Largura	5.00	mm
Espessura	2.00	mm
Carga Max.	0.522	kN
UTS	783.56245	MPa
Carga Rupt	0.493	kN
Tensao Rupt	740.14	MPa
Strain Rupt	15.75	%

Sample ID: Ti/PVDF/HA – Ti/60/40
Method: Flex_unesp.msm

Test Date: 3/9/07
Operator: MTS

Sample Results:

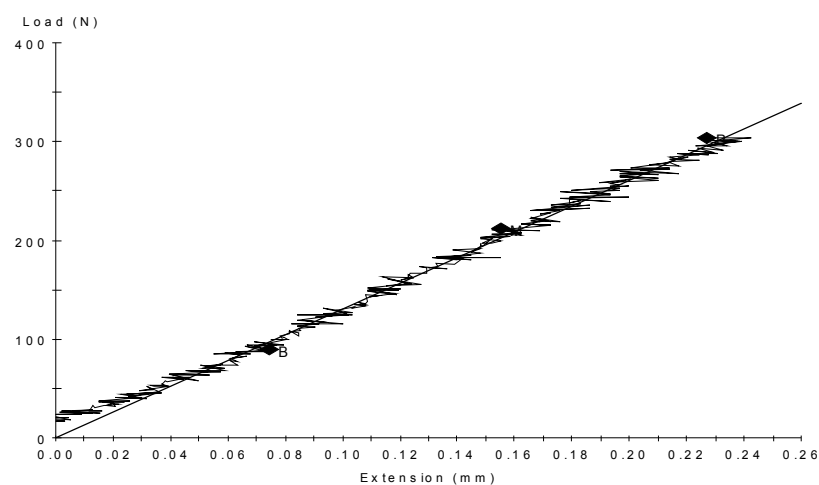
Specimen Results:

Specimen #	Largura mm	Espessura mm	Carga Max. kN	UTS MPa	Carga Rupt kN	Tensao Rupt MPa	Strain Rupt %
1	5.00	2.00	0.534	800.37530	****	****	****
2	5.00	2.00	0.309	463.17898	****	****	****
3	5.00	2.00	0.309	463.91534	****	****	****
4	5.00	2.00	0.302	453.00492	****	****	****
5	5.00	2.00	0.306	459.37914	****	****	****
6	5.00	2.00	0.308	461.98925	****	****	****
7	5.00	2.00	0.305	457.26940	****	****	****
8	5.00	2.00	0.304	455.38478	****	****	****
Mean	5.00	2.00	0.334	501.81214	****	****	****
Std. Dev.	0.00	0.00	0.080	120.69843	****	****	****

Sample ID: Ti/PVDF/HA – Ti/60/40

Specimen Number: 7

Tagged: False



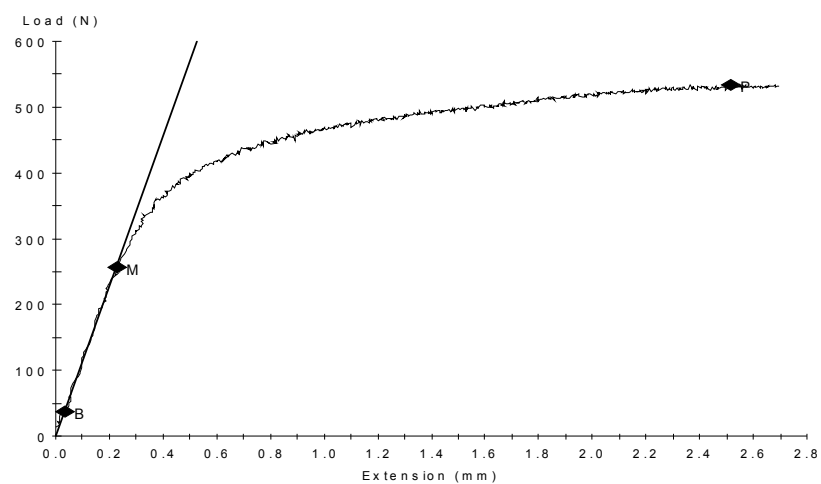
Specimen Results:

Name	Value	Units
Largura	5.00	mm
Espessura	2.00	mm
Carga Max.	0.304	kN
UTS	455.38478	MPa
Carga Rupt	****	kN
Tensao Rupt	****	MPa
Strain Rupt	****	%

Sample ID: Ti/PVDF/HA – Ti/60/40

Specimen Number: 1

Tagged: False



Specimen Results:

Name	Value	Units
Largura	5.00	mm
Espessura	2.00	mm
Carga Max.	0.534	kN
UTS	800.37530	MPa
Carga Rupt	****	kN
Tensao Rupt	****	MPa
Strain Rupt	****	%

Calculation Inputs:

Name	Value	Units
Break Marker Drop	6.0	%
Break Marker Elongation	0.01000	mm
Slack Pre-Load	4.44800	N
Slope Segment Length	40.000	%
Span	20.00	mm
Strain Point 1	0.05000	mm/mm
Strain Point 2	0.02000	mm/mm
Strain Point 3	0.02000	mm/mm
Yield Angle	0.00000	rad
Yield Offset	0.00200	mm/mm
Yield Segment Length	2.0	%

Test Inputs:

Name	Value	Units
Break Sensitivity	40	%
Break Threshold	100.00000	N
DataAcqRate	10.0	Hz
Extension Endpoint	25.40000	mm
Initial Speed	0.50000	mm/min
Load Endpoint	4448.00000	N
Outer Loop Rate	100	Hz
Secondary Speed	0.50000	mm/min
Strain Endpoint	0.10000	mm/mm