

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPORTAMENTO EM FADIGA DE HASTES FEMORAIS PARA
ARTROPLASTIA DE QUADRIL COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS

Bruno José Silva de Oliveira

São Carlos
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

COMPORTAMENTO EM FADIGA DE HASTES FEMORAIS PARA
ARTROPLASTIA DE QUADRIL COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS

Bruno José Silva de Oliveira

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Co-orientador: Dr. Nilson Tadeu Camarinho de Oliveira

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48c Oliveira, Bruno José Silva de
Comportamento em fadiga de hastes femorais para
artroplastia de quadril com superfícies modificadas /
Bruno José Silva de Oliveira. -- São Carlos :
UFSCar, 2015.
109 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

1. Titânio. 2. Fadiga. 3. Ataque químico. 4. Plasma
spray. 5. Modificação superficial. I. Título.

“...E à ciência a temperança, e à temperança a paciência, e à paciência a piedade. ” – (II Pedro, 1: 6)

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2012)

DEDICATÓRIA

À Célia e ao Daniel, com os quais tive a honra de vir viver essa vida.

À Zezinha e Isaura, exemplos de seres humanos lutadores e abnegados.

À Anna, companheira exemplar, fonte de todas as alegrias.

Ao Edison e à Vani, exemplos de fé no futuro.

Ao Délcio, já em outras paragens, exemplo de retidão e bom senso.

Ao meu pai, Paulo Sérgio, que também já se foi. Entre outras coisas foi caldeireiro. Sei que está feliz ao ver o filho aprender um pouco sobre os metais que um dia ele trabalhou.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Bruno José Silva de Oliveira, realizada em 20/07/2015:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Prof. Dr. Celso Roberto Ribeiro
Grupo LAbmat - SGS

AGRADECIMENTOS

A Deus, sobre tudo e todos, pela vida que me concedeu, e aos meus familiares por cada pequena contribuição para formação dos meus valores.

Aos amigos de infância, aos amigos do RPG, aos amigos do centro espírita e aos amigos da República Uva Preta.

Agradeço ao CCDM, à Meta Bio Ind. Ltda. e à DOT Coating GmbH e aos seus funcionários pelas oportunidades de crescimento, os desafios, o suporte, a cooperação técnica e a confiança na minha capacidade.

Agradeço à UFSCar, ao DEMa e ao PPGCEM, pela formação de altíssimo nível e por terem me ensinado a pensar o mundo à minha volta.

Agradeço aos meus orientadores, Claudemiro e Nilson, pela confiança, o coleguismo, as sugestões e colaborações inestimáveis.

Agradeço ao colega Diego, que me ajudou com partes práticas fundamentais e proporcionou ótimos momentos de discussão.

Agradeço à Ana Vieira, do LCE, pela paciência, boa vontade, proatividade, conhecimento e simpatia.

Agradeço ao novo amigo Leonardo, pela cooperação inestimável, genuína e desinteressada nos momentos mais críticos deste trabalho.

Agradeço, por fim, à CAPES, ao CNPq e à FINEP, pela concessão de recursos financeiros fundamentais à boa condução desse projeto.

RESUMO

Atualmente o titânio e suas ligas são os materiais mais usados para a produção de implantes para artroplastia total de quadril, cirurgia que visa a melhoria da qualidade de vida de pacientes com patologias articulares nessa região do corpo. Com o aumento da expectativa de vida, torna-se cada vez mais importante que esses implantes resistam a tempos maiores de implantação, evitando cirurgias de revisão, que representam riscos e custos mais elevados. Essa necessidade é abordada atualmente por vias diferentes, entre elas a funcionalização de superfícies, que permitem melhor osseointegração da prótese no local de implantação e, conseqüentemente, melhores resultados de aplicação dos produtos no longo prazo. Uma das maneiras de se realizar essa funcionalização é através de ataques químicos, um dos quais (H_3PO_4+NaOH) foi escolhido para se realizar modificação de superfícies previamente tratadas por *plasma spray* de titânio (TPS+AQ) em próteses femorais acabadas. Como controle, foi usado um outro grupo de próteses com tecnologia já presente no mercado, recobertas por *plasma spray* de titânio com posterior deposição de duas fases de fosfato de cálcio com solubilidades diferentes (TPS+HA). As próteses foram submetidas a análise topográfica via MEV, análise de perfis de rugosidade e aumento de área de superfície efetiva via microscopia confocal e análise transversal de recobrimentos via MEV, tratadas através de software de análise de imagens para determinação de atributos de camadas porosas segundo a norma ASTM F1854. Depois da caracterização, todas as próteses foram ensaiadas em fadiga de acordo com a norma ISO 7206-4 e testadas via ensaio de líquido penetrante. Todos os corpos de prova sobreviveram ao ensaio de fadiga, refutando a hipótese de que modificação via TPS+AQ reduz a resistência à fadiga de hastes femorais em comparação com o grupo de controle, TPS+HA, sob um protocolo de ensaio normalizado.

FATIGUE BEHAVIOR OF FEMORAL STEMS FOR HIP ARTHROPLASTY WITH MODIFIED SURFACES

ABSTRACT

Nowadays, titanium and its alloys are the materials of choice for the production of implants for hip arthroplasty, a surgery that aims for the improvement of the quality of life of patients that bear articular pathologies of the hip. With the increase of life expectancy, it becomes more and more important that these implants withstand greater times of implantation, avoiding revision surgeries, which represent higher costs and risks. Today, this need is approached by different ways, among them the functionalization of surfaces, that permit better osseointegration of the prosthesis at the site of implantation and, consequently, better results on the application of products in the long term. One of the ways to perform this functionalization is through chemical etching, one of which (H_3PO_4+NaOH) has been chosen to perform modification of surfaces previously treated by titanium plasma spray (TPS+AQ) on finished femoral prostheses. As a control, another group of prostheses was employed, treated with technology already in the market, coated by titanium plasma spray with posterior deposition of two phases of calcium phosphate with different solubility (TPS+HA). The prostheses were submitted to topographical analyses via SEM, analyses of roughness profiles and increase of effective surface area by confocal microscopy and transversal analyses of coatings via SEM, subsequently treated by image analysis software for determination of attributes of porous coatings according to ASTM F1854. After that, all prostheses were tested to evaluate their fatigue behavior according to ISO 7206-4 and the presence of cracks via penetrant liquid testing. All the specimens survived the fatigue test, refuting the hypothesis that the modification via TPS+AQ reduces the fatigue resistance of femoral stems when compared to a control group, TPS+HA, under a normalized test protocol.

PUBLICAÇÕES

OLIVEIRA, B. J. S.; CAMPANELLI, L. C.; OLIVEIRA, D. P.; BOLFARINI, C.
Surface modification and fatigue performance of Ti-6Al-4V femoral stems for hip
arthroplasty. Em submissão: *Materials and Design*, jul/2015.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT..... | vii |
| PUBLICAÇÕES..... | ix |
| SUMÁRIO..... | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xv |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Objetivos | 5 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 7 |
| 2.1 A liga Ti6Al4V e seu comportamento em fadiga..... | 7 |
| 2.2 Modificação superficial por Plasma Spray de Titânio (TPS)..... | 14 |
| 2.2.1 Características do revestimento | 16 |
| 2.2.2 Fluxo do processo de revestimento | 17 |
| 2.3 Modificação superficial por deposição de hidroxiapatita (BONIT®) | 20 |
| 2.3.1 Características do revestimento | 26 |
| 2.3.2 Fluxo do processo de revestimento | 29 |
| 2.4 Modificação superficial por ataque químico | 29 |
| 2.5 Ensaio de resistência à fadiga de hastes femorais | 34 |
| 2.5.1 Mecanismos de falha em implantes | 35 |
| 2.5.2 Mecanismos de falha em implantes com superfície modificada | 38 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 41 |
| 3.1 Fluxograma de atividades | 41 |
| 3.2 Produção das hastes femorais | 42 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.3 | Caracterização das hastes por microscopia confocal..... | 48 |
| 3.3.1 | Medições de rugosidade | 49 |
| 3.3.2 | Medições de superfície efetiva | 51 |
| 3.4 | Preparação de amostras e análise por MEV | 51 |
| 3.4.1 | Análises de topo via MEV..... | 52 |
| 3.4.2 | Análises transversais via MEV pela norma ASTM F1854 | 53 |
| 3.4.2.1 | Espessura média de camada..... | 53 |
| 3.4.2.2 | Porcentagem volumétrica de vazios | 53 |
| 3.4.2.3 | Tamanho médio de intercepto poroso..... | 54 |
| 3.5 | Ensaio mecânicos da norma ABNT NBR ISO 7206-4 | 55 |
| 3.6 | Análises de dados após ensaio e discussão | 58 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 59 |
| 4.1 | Análise de perfis de rugosidade via microscopia confocal..... | 59 |
| 4.2 | Análise de superfície efetiva via microscopia confocal | 68 |
| 4.3 | Análise de imagens de topo via MEV | 70 |
| 4.4 | Análise de espessura média de camada pela ASTM F1854 | 82 |
| 4.5 | Análise de porcentagem volumétrica de vazios pela ASTM F1854..... | 86 |
| 4.6 | Análise do tamanho médio de intercepto poroso pela ASTM F1854..... | 89 |
| 4.7 | Análise do ensaio de fadiga: ABNT NBR ISO 7206-4 | 92 |
| 4.8 | Considerações Finais | 96 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 99 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 101 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 103 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades mecânicas de interesse da liga Ti6Al4V. [17] | 8 |
| Tabela 2 - Razão Ca/P, fórmulas e nomenclaturas para diferentes estequiometrias e alotropias dos fosfatos de cálcio [42]..... | 24 |
| Tabela 3 - Roteiros de ataques químicos utilizados por Oliveira, D.P. (2013) em sua tese de doutorado [56]. | 32 |
| Tabela 4 - Parâmetros do ensaio de fadiga da haste [60]..... | 56 |
| Tabela 5 - Valores de Ra para diferentes recobrimentos..... | 60 |
| Tabela 6 - Valores de Rq para diferentes recobrimentos..... | 63 |
| Tabela 7 - Valores de Rz para diferentes recobrimentos..... | 64 |
| Tabela 8 - Valores de Rsk para diferentes recobrimentos. | 66 |
| Tabela 9 – Aumento de área de superfície para cada recobrimento..... | 69 |
| Tabela 10 - Espessura de camada para diferentes recobrimentos..... | 84 |
| Tabela 11 - Porcentagem de vazios para diferentes recobrimentos. | 87 |
| Tabela 12 – Tamanho médio de intercepto para diferentes recobrimentos. | 91 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura alfa + beta equiaxial a) fina e b) grosseira. [17]..... | 8 |
| Figura 2 - Estrutura alfa + beta a) bimodal e b) lamelar. [17]..... | 9 |
| Figura 3 - Curvas de fadiga do Ti6Al4V para diferentes espessuras de lamela. [17]..... | 10 |
| Figura 4 - Curvas de fadiga do Ti6Al4V para diferentes tamanhos de grãos. [17] | 10 |
| Figura 5 - Trincas iniciais típicas de fadiga, para microestruturas lamelares (a), bimodais (b) e equiaxiais (c). [17] | 11 |
| Figura 6 - Efeitos de tratamentos superficiais na liga Ti6Al4V [17]. | 13 |
| Figura 7 - Copa acetabular recoberta com TPS (esquerda) e micrografia horizontal do recobrimento obtido (direita) [33]. | 17 |
| Figura 8 - Imagens de MEV do recobrimento (sem escala) [33]. | 17 |
| Figura 9 - Esquema do processo de plasma spray à vácuo. [34]. | 18 |
| Figura 10 - Equipamento para aplicação de plasma spray a vácuo [34]. | 19 |
| Figura 11 – Equipamento de plasma spray em funcionamento [34]. | 20 |
| Figura 12 – Trincas em recobrimento aspergido de hidroxiapatita [27]. | 22 |
| Figura 13 - Eventos na interface entre o osso e o implante [45]. | 25 |
| Figura 14 - Copa acetabular bipolar (esquerda) e componente femoral de prótese de joelho (direita) recobertos pelo processo BONIT® [47]. | 26 |
| Figura 15 - Imagem de MEV e as fases constituintes do recobrimento [47] | 27 |
| Figura 16 - Espectro de EDX da bruchita (A) e da hidroxiapatita (B) [47]. | 27 |
| Figura 17 - Imagens de MEV da superfície, com aumentos de 500x (esquerda) e 2000x (direita) [47]. | 28 |
| Figura 18 - Ensaio de capilaridade para sangue. Partindo da esquerda para direita, imagem antes do contato, depois em t = 10s e t = 30s [47]. | 28 |
| Figura 19 - Amostra 5A: 1000x(a), 5000x(b), 10000x(c) e 30000x(d) [56]. | 33 |
| Figura 20 - Amostra 5B: 1000x(a), 5000x(b), 10000x(c) e 30000x(d) [56]. | 34 |
| Figura 21 - Fluxograma ilustrando os motivos mais comuns de falhas de implantes protéticos [3]. | 37 |
| Figura 22 - Trincas na interface recobrimento-substrato [32]. | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 - Trinca nucleada na interface de particulado de coríndon [64]. | 39 |
| Figura 24 – Fluxograma de atividades (u = unidades) | 41 |
| Figura 25 - Haste Femoral TPS+HA – 7 unidades. | 43 |
| Figura 26 - Área recoberta TPS+HA em detalhe. | 43 |
| Figura 27 - Haste Femoral TPS – 14 unidades. | 44 |
| Figura 28 - Área recoberta TPS em detalhe. | 44 |
| Figura 29 - Hastes femorais antes do ataque ácido. | 45 |
| Figura 30 - Próteses após ataque químico 5B de Oliveira, D. P. [56]. | 46 |
| Figura 31 - Haste femoral após ataque químico 5B [56]. | 47 |
| Figura 32 - Área recoberta TPS em detalhe. | 47 |
| Figura 33 - Regiões de onde foram tiradas as fotos utilizando o microscópio confocal, em cada amostra utilizada. | 48 |
| Figura 34 - Indicação das medições lineares de rugosidade. | 49 |
| Figura 35 - Amostras preparadas para análise via MEV | 52 |
| Figura 36 - Montagem do ensaio de fadiga da haste | 55 |
| Figura 37 - Dispositivo de posicionamento das próteses | 56 |
| Figura 38 - Prótese após posicionamento | 57 |
| Figura 39 - Haste femoral pronta para início de ensaio. | 58 |
| Figura 40 - Reconstruções 3D representativas dos resultados dos tratamentos. | 59 |
| Figura 41 - Valor de Ra por tipo de recobrimento. | 61 |
| Figura 42 - Valor de Rq por tipo de recobrimento. | 63 |
| Figura 43 - Valor de Rz por tipo de recobrimento. | 65 |
| Figura 44 - Valor de Rsk por tipo de recobrimento. | 67 |
| Figura 45 – Aumento de área de superfície por tipo de recobrimento. | 69 |
| Figura 46 - Imagens obtidas via MEV para cada recobrimento (parte 1). | 71 |
| Figura 47 - Imagens obtidas via MEV para cada recobrimento (parte 2). | 72 |
| Figura 48 - Imagens obtidas via MEV para cada recobrimento (parte 3). | 73 |
| Figura 49 - Amostra 5C: 1000x(a), 5000x(b), 10000x(c), 30000x(d) e 50000x [56]. | 76 |
| Figura 50 - superfície tratada por Liu et al após 4 semanas imersa em SBF [70]. | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura 51 - Superfície de PSHA sobre Ti-6Al-4V [27]. | 79 |
| Figura 52 - Superfície obtida por TPS sobre substrato de Ti-6Al-4V [39]. | 80 |
| Figura 53 - Superfície obtida por PSHA sobre substrato de Ti-6Al-4V [39]. | 81 |
| Figura 54 - HCl + H ₂ SO ₄ sobre superfícies de titânio puro, por Elias et al [69]. | 82 |
| Figura 55 – Imagem preparada para análise de espessura de camada. | 83 |
| Figura 56 – Espessura de camada por tipo de recobrimento. | 84 |
| Figura 57 - Imagem preparada para análise de porcentagem de vazios. | 86 |
| Figura 58 – Porcentagem de vazios por tipo de recobrimento. | 87 |
| Figura 59 - Canais presentes no recobrimento. | 88 |
| Figura 60 - Imagem preparada para análise de tamanho médio de intercepto poroso. | 90 |
| Figura 61 – Tamanho médio de intercepto por tipo de recobrimento. | 91 |
| Figura 62 – Próteses TPS+AQ logo após término do ensaio. | 93 |
| Figura 63 – Próteses TPS+AQ após ensaio de líquido penetrante. | 93 |
| Figura 64 - Próteses TPS+HA logo após término do ensaio. | 94 |
| Figura 65 - Próteses TPS+HA após ensaio de líquido penetrante. | 94 |

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais compõem um importante segmento de negócios no mundo atual, sendo utilizados no corpo humano para recuperar ou substituir um sem número de funções biológicas. Eles emergiram com a biotecnologia e hoje ocupam fatia de destaque dentro da área de produtos médicos. Em 2010 o setor valia US\$ 690 mi no Brasil, onde se projetou uma taxa de crescimento anual composta de 19,5% que deve elevar o montante dos valores a cerca de US\$ 1,7 bi ao final de 2015, sendo aproximadamente 39% desse valor, cerca de US\$ 660 mi, devido a aplicações cirúrgicas [1]. Dentre essas, apenas atrás da área cardiovascular, a área de produtos para ortopedia domina cerca de 20% dessa fatia de mercado, quase US\$ 135 mi ao ano, trazendo os números para os dias atuais.

Ainda assim, se comparados aos valores mundiais, esses montantes podem ser considerados modestos, tendo esse mercado mundial representado aproximadamente US\$ 24 bi [2] em 2005. Para se ter uma ideia, por serem as desordens musculoesqueléticas o problema de saúde que mais rapidamente se difunde no mundo, esses valores já haviam saltado para cerca de US\$ 254 bi ao longo do ano de 2009 [3]. Estima-se que até o final de 2030 o número total de artroplastias primárias de quadril deve aumentar 174%, sendo as principais razões para esse tipo de cirurgia os casos de osteoporose, osteoartrite e traumas de alta energia [3].

O aumento consecutivo da expectativa de vida, que no Brasil chegou a 74,6 anos ao final de 2012 [4], aliado às campanhas de melhoria da qualidade de vida da população idosa através de atividades físicas tem dois efeitos principais: o primeiro é o aumento da necessidade de cirurgias de substituição parcial ou total de articulações e o segundo é a necessidade de que uma vez realizada, a substituição precisa ter duração cada vez maior, desafiando o limite atual de aproximadamente 15 anos de uso [5], que em muitos casos leva à realização de cirurgias de revisão, geralmente mais perigosas e complicadas. Outro fator que desafia especialmente a durabilidade das próteses são os acidentes nas estradas, principalmente os de motocicletas, envolvendo pessoas

jovens, predominantemente com menos de 40 anos [6]. Pessoas com esse perfil certamente terão que passar por pelo menos duas cirurgias de revisão durante suas vidas, o que representa enormes custos, seja de um ponto de vista pessoal, seja para a sociedade e os serviços públicos de saúde, dado que o maior cliente das empresas do setor é o governo, através do SUS. Além disso, estima-se que praticamente metade dos gastos com ortopedia se refira apenas à artroplastias de quadril, o que denota a importância desse procedimento e desses produtos [2].

A artroplastia de quadril consiste na substituição da articulação formada entre o acetábulo, na pelve, e a cabeça do fêmur. Essa substituição pode ser parcial ou total, sendo o segundo caso o mais comum atualmente. Nele, o cirurgião retira a porção proximal do fêmur, implantando uma haste femoral como a que é objeto de estudo deste trabalho, ao passo que o acetábulo é fresado e preparado para receber uma superfície de suporte, na qual a cabeça protética do fêmur será encaixada. Esse conceito de prótese foi desenvolvido por Charnley em 1960, quando ele aplicou a articulação metal-polímero, o uso de cimento ósseo para evitar movimentos de torção da haste dentro do fêmur e a diminuição do tamanho da cabeça metálica em favor do aumento do acetábulo polimérico [7].

Uma parte importante do desenvolvimento de maiores tempos de vida das próteses, principalmente as de quadril, é a percepção e utilização das próteses de liga de titânio no Brasil, em detrimento daquelas de aço inoxidável e CoCrMo, o que já é realidade em países desenvolvidos, mas que ainda está se consolidando por aqui.

O titânio e suas ligas apresentam ótima resistência mecânica, densidade relativamente baixa, boa resistência ao desgaste e, mais importante, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade mesmo quando comparados aos aços inoxidáveis comumente usados como biomateriais em próteses. Esses fatores combinados tornam as rejeições muito menos comuns.

Além de tudo isso, é importante também seu módulo de elasticidade relativamente baixo (~ 110 GPa) [8], aproximadamente metade do valor encontrado nos aços e muito próximo dos valores encontrados nos ossos (~ 10

GPa a 30 GPa) [9], o que evita o fenômeno conhecido como “stress shielding”, decorrente da diferença de módulos de elasticidade, que leva à divisão desigual de tensões e à reabsorção de tecido ósseo pelo corpo, causando enfraquecimento ósseo, movimentação da prótese, variações nas distribuições de tensão ao redor do implante e, fatalmente, complicações pós operatórias de alta complexidade e grande risco para o paciente.

A liga que será modificada e ensaiada nesse trabalho é a Ti6Al4V ou F136, provavelmente a liga de titânio mais popular e mais utilizada. Além dela, o titânio contribui com outras ligas mais ou menos populares e também com sua versão comercialmente pura, ao lado de alguns aços inoxidáveis, algumas ligas de cobalto-cromo e certos materiais cerâmicos como alumina e zircônia para a produção das partes mais resistentes dos implantes atuais, geralmente em conjunto com as chamadas superfícies de suporte, feitas quase sempre em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE, do inglês), muitas vezes irradiado [10]. Nesse âmbito, os implantes estão em um bom nível de desenvolvimento, com muita tecnologia já estabelecida.

A ciência envolvida na melhoria dos implantes olha agora em outras direções, sendo a principal delas a do caminho para aperfeiçoar o processo conhecido como osseointegração, definido por Branemark no início dos anos 80 como uma ancoragem mecânica no nível histológico entre o osso vivo e um implante carregado mecanicamente, sem a formação de cápsula fibrosa [11].

Essa nova preocupação se deve ao fato de que com o tempo percebeu-se que a compatibilidade inicial do titânio se deve principalmente à ausência de reações negativas por parte do corpo, mas não necessariamente ao aparecimento de reações positivas [11]. Por isso existe grande interesse na funcionalização das superfícies de implantes feitos de titânio e suas ligas, além da necessidade de que sejam realizados testes de desempenho nessas novas superfícies.

O método mais comumente utilizado para colocação de implantes envolve a cementação da prótese com polimetilmetacrilato (PMMA), indicado principalmente para pacientes idosos e/ou com baixa qualidade óssea, enquanto que a fixação não cementada é indicada para pacientes mais jovens e/ou com

melhor qualidade óssea. Como os tempos de revisão são muito parecidos e os métodos apresentam eficiência similar [12], fica clara a necessidade de maiores desenvolvimentos no que tange à fixação e ao tempo de vida das próteses não cimentadas, dado que seus usuários vivem em média muito mais tempo e terão que se submeter às indesejáveis cirurgias de revisão ao longo da vida, em muitos casos mais de uma vez.

Além disso, é interessante de um ponto de vista clínico e mecânico que ocorra a osseointegração da prótese, embora nesse âmbito haja uma série de desafios a serem superados, sendo um dos principais a manutenção da vida em fadiga do implante ortopédico [13]. Por isso é importante procurar o ponto ótimo de conciliação entre essas duas propriedades.

Dentre as possibilidades mais consolidadas encontra-se a técnica já bastante utilizada do *plasma spray*, especialmente para a deposição de camadas de titânio poroso, que será a primeira modificação aplicada aos implantes de quadril nesse trabalho, dada sua boa aceitação no mercado. No entanto, procuram-se sempre por inovações que permitam que o processo de osseointegração ocorra de maneira mais eficaz, explorando principalmente a escala micrométrica junto da escala submicrométrica [14] e também diferentes métodos de obter essas escalas.

A componente nanométrica de alteração de rugosidade e topografia vem sendo estudada já há algum tempo pelo grupo de pesquisa de implantes do DEMa/UFSCar e, dentre os métodos aplicados, um de grande destaque foi o de ataque químico, com etapas de ataque tanto ácido quanto básico, levando a nanoestruturas promissoras para a gênese e diferenciação celular local, mantendo ainda as características micrométricas de superfície do *plasma spray*. No entanto, sabe-se que esse tipo de alteração causa possíveis efeitos deletérios à vida em fadiga do implante, o que pode causar problemas desastrosos na vida dos pacientes e, num grau menos crítico, inviabilizar o registro de produtos da área médica, como os implantes de quadril.

Para averiguação de desempenho e criação de um bom parâmetro de comparação, serão também testadas próteses recobertas com *plasma spray* de titânio, com deposição eletroquímica de camadas de hidroxiapatita, tendo em

vista que é um produto inovador, já presente em alguns mercados, mas é uma grande mudança para o mercado interno, atualmente tentando internalizar e estabilizar essa tecnologia.

1.1 Objetivos

Esse trabalho tem o objetivo de avaliar se o tratamento superficial de próteses com *plasma spray* de titânio seguido de um ataque químico de interesse acarreta em redução da resistência à fadiga de próteses femorais acabadas, comparando-as com um grupo de controle composto por outras próteses cuja tecnologia já é estabelecida no mercado e avaliando-as através de um ensaio normalizado, contribuindo conjuntamente com construção de conhecimento e desenvolvimento tecnológico, tanto para a academia quanto para a indústria brasileiras.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A liga Ti6Al4V e seu comportamento em fadiga

As primeiras tentativas de uso do titânio e de suas ligas como materiais de fabricação de implantes datam do final dos anos 30, quando se percebeu que eles eram tolerados pelo corpo, assim como alguns aços inoxidáveis e as ligas de cobalto [15]. Com a passagem do tempo descobriu-se a capacidade destacada do titânio para a osseointegração, o que, juntamente com suas ótimas propriedades de biocompatibilidade, baixa densidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas, o alavancou rapidamente, principalmente nos países desenvolvidos, à posição de escolha principal no que se refere à produção de implantes [11], [15].

O titânio comercialmente puro sofre uma transformação alotrópica apresentando estrutura HC (α) abaixo dos 882 °C, com transformação para CCC (β) acima dessa temperatura. Sua biocompatibilidade se deve principalmente à formação de uma camada passivadora de óxido na superfície do material [15]. As ligas α , apesar de sua resistência à corrosão elevada, não são indicadas para aplicações estruturais, devido à baixa resistência mecânica. As ligas β , por outro lado, já apresentam propriedades mecânicas muito melhores, além de boa conformabilidade.

Através da manipulação dessas variações cristalográficas, via tratamentos termomecânicos, é que se obtêm as ligas $\alpha + \beta$, de principal interesse na indústria de implantes, por possuir equilíbrio de propriedades com manutenção de bons valores das propriedades mecânicas [8], o suficiente para que a liga de titânio Ti6Al4V seja de longe a mais utilizada na indústria de implantes para todas as partes do corpo. Assim, vanádio é adicionado para estabilizar a fase β , enquanto o alumínio estabiliza a fase α , permitindo que ela seja estável à temperatura ambiente e obtida por precipitação através de tratamentos de envelhecimento adequados caso a caso [15].

No que diz respeito à liga, atualmente sua versão mais utilizada no mercado é a chamada "ELI" (do inglês, *extra-low interstitial*), uma versão de mais

alta pureza, com limites mais restritos para ferro, carbono e oxigênio. Além disso, essa versão possui maior tolerância ao dano quando se fala em tenacidade à fratura e velocidade de crescimento de trinca de fadiga [16].

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas de interesse da liga Ti6Al4V:

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de interesse da liga Ti6Al4V. [17]

| | |
|-----------------------------|------------|
| Tensão de escoamento (MPa) | 800 – 1100 |
| Limite de Resistência (MPa) | 900 – 1200 |
| Alongamento (%) | 13 – 16 |
| Módulo elástico (GPa) | 110 – 140 |

Usualmente, essas propriedades são obtidas através do processamento mecânico seguido de recozimentos controlados, visando estruturas finamente dispersas de $\alpha + \beta$, com morfologia equiaxial, conforme se vê na Figura 1, abaixo, em dois exemplos. A fase α deve ser primária e deve estar contida numa matriz de fase β transformada, sem exibir redes de α ao redor de grãos de β [18]. Nas estruturas que se seguem, os grãos de α são sempre os mais claros, ao passo que os mais escuros são os grãos de fase β .

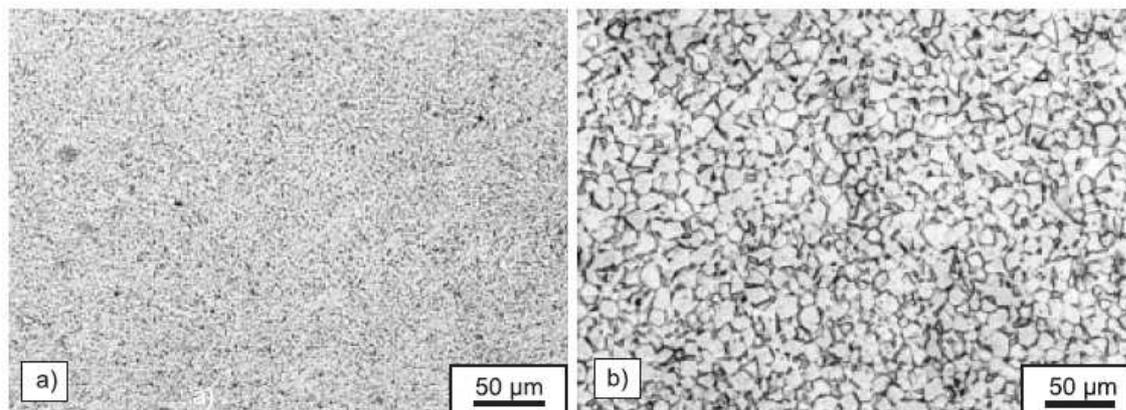


Figura 1 - Estrutura alfa + beta equiaxial a) fina e b) grosseira. [17]

Da mesma maneira, deve-se evitar durante o processamento a formação de plaquetas alongadas de α , que podem constituir as estruturas lamelares ou estruturas bimodais, como as demonstradas abaixo, na Figura 2, dependendo das taxas de resfriamento envolvidas nos processamentos. Essas estruturas possuem desempenho inferior em fadiga, no que diz respeito tanto à resistência mecânica como à resistência à propagação de trincas curtas [17].

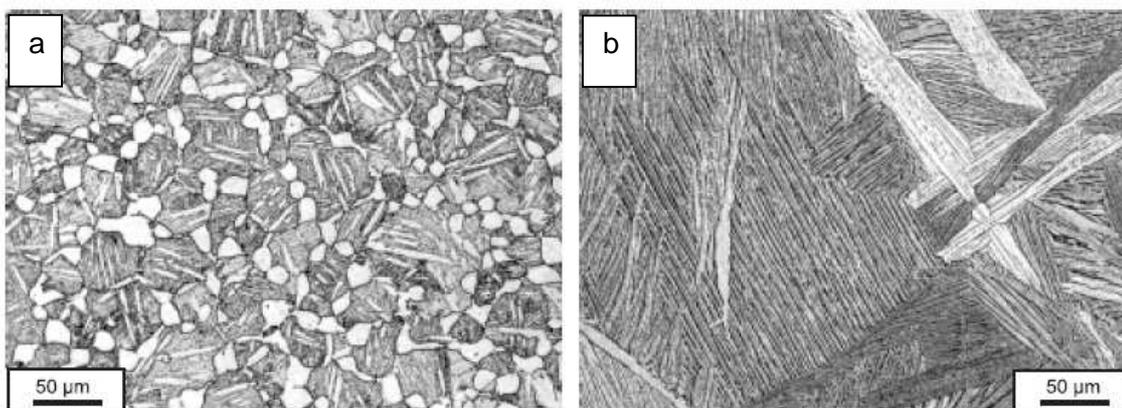


Figura 2 - Estrutura alfa + beta a) bimodal e b) lamelar. [17]

São apresentadas curvas de fadiga para estruturas lamelares (Figura 3) e curvas de fadiga para estruturas equiaxiais (Figura 4), onde se pode observar o desempenho superior das estruturas equiaxiais em fadiga. Apenas as duas são apresentadas, pois são os extremos de desempenho. Em ambas as figuras se apresenta o número de ciclos atingidos para diferentes níveis de amplitude de tensão, dependendo da espessura de lamela (Figura 3) ou tamanho de grão (Figura 4).

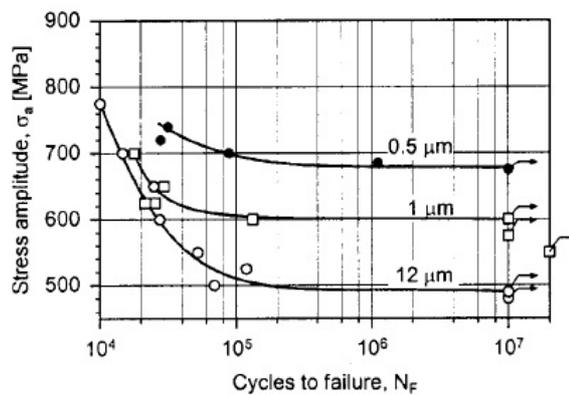


Figura 3 - Curvas de fadiga do Ti6Al4V para diferentes espessuras de lamela. [17]

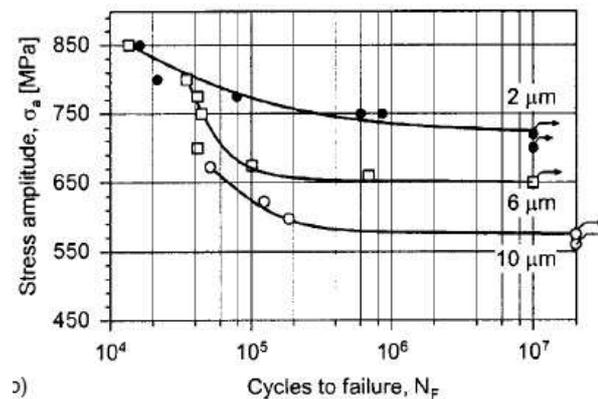


Figura 4 - Curvas de fadiga do Ti6Al4V para diferentes tamanhos de grãos. [17]

Os valores encontrados nos gráficos exibem ótima concordância com outros apresentados em documento técnico comercial, afirmando que os limites de fadiga da liga Ti6Al4V ELI variam entre 400 e 700 MPa [16].

Parâmetros microestruturais importantes incluem tamanho de grão anterior, tamanho das colônias de α e β e espessura de lamelas, para estruturas lamelares. Nas estruturas bimodais a fração volumétrica da fase primária também é bastante importante [17].

A Figura 5, abaixo, apresenta inícios típicos de trincas de fadiga nessas microestruturas, comparando-as com um local típico de início de trinca de fadiga em estruturas equiaxiais, que são o foco dessa dissertação, por serem a única

microestrutura aceita, em diversos níveis de refinamento, pelas normas internacionais de qualidade aplicadas a dispositivos médicos.

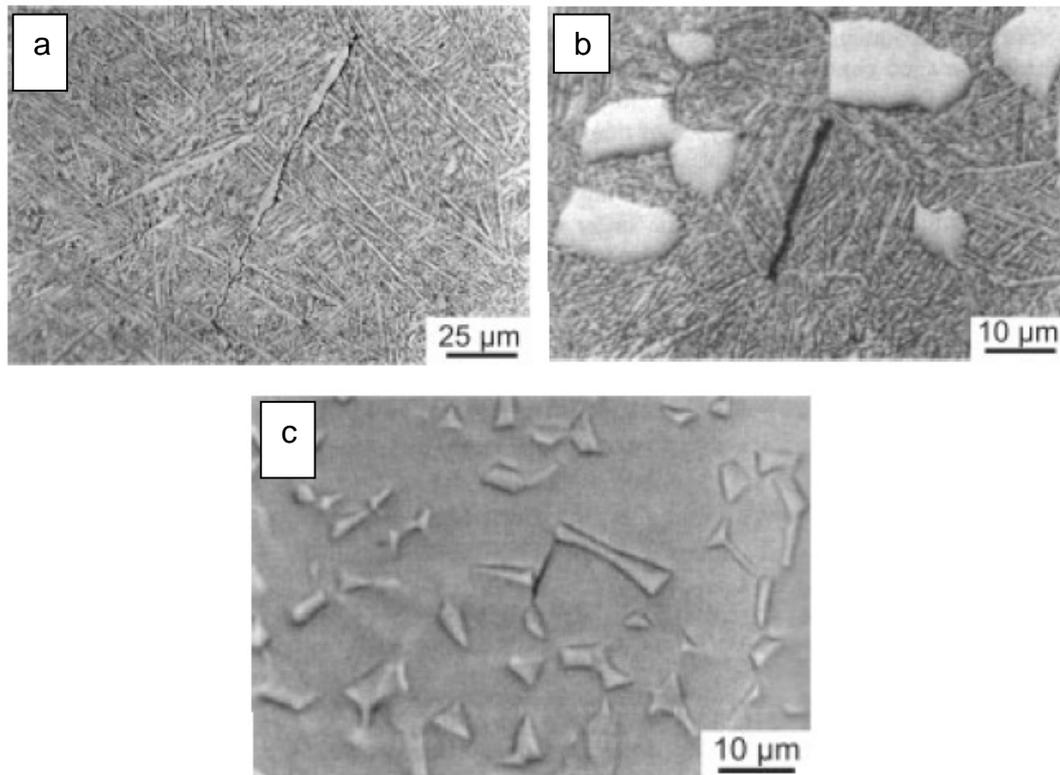


Figura 5 - Trincas iniciais típicas de fadiga, para microestruturas lamelares (a), bimodais (b) e equiaxiais (c). [17]

Em microestruturas lamelares, trincas de fadiga se iniciam em bandas de deslizamento nas lamelas de α ou em α ao longo de antigos contornos de grãos β [17].

Em microestruturas bimodais as trincas podem se iniciar na matriz lamelar, na interface entre ela e a fase α primária, ou dentro da fase α primária, dependendo da taxa de resfriamento, da fração volumétrica e do tamanho médio dos grãos de fase α [17].

Já em microestruturas equiaxiais, as trincas de fadiga nucleiam ao longo de bandas de deslizamento dentro dos grãos de α [17].

Há muito tempo, investigações envolvendo as ligas de titânio já demonstram que para grandes amplitudes de tensão ou deformação, a vida até

iniciação da trinca pode ser muito pequena, se comparada à vida total em fadiga [19]. Logo, em condições de fadiga de baixo ciclo a vida em fadiga de uma amostra é dominada pela resistência à propagação da trinca de fadiga. Com a diminuição da amplitude de carga, a porção atribuída ao início da trinca cresce continuamente [19]. Por isso, para ligas de titânio, geralmente livres de defeitos, a resistência à fadiga de alto ciclo (a maior amplitude de carregamento em fadiga a qual um componente resiste após um alto número de ciclos, da ordem de 10^6 ou 10^7 ciclos) é considerada uma boa maneira de medir resistência ao início de trincas.

Assim, além da influência da microestrutura há uma grande influência da superfície do material, uma vez que defeitos na superfície nucleiam trincas com mais facilidade do que no volume, por motivos geométricos. Os acabamentos superficiais da liga, assim como eventuais tratamentos aplicados posteriormente, se tornam fundamentais para evitar a nucleação de trincas, que no caso de implantes ortopédicos é a principal fonte de preocupação.

Pode-se selecionar então um tratamento superficial que, aliado a uma superfície com rugosidade adequada, forneça uma ótima resistência à nucleação de trincas de fadiga. Um exemplo simples seria a aplicação de tensões residuais compressivas na superfície [17]. A Figura 6 apresenta uma comparação de curvas S-N para uma superfície que passou por *shot peening* (SP), uma que passou por polimento eletrolítico (EP) e outra que passou por *shot peening* seguida de tratamento térmico a 600 °C por 1 hora (SP+SR). Nota-se o desempenho sensivelmente superior do *shot peening*, mas que se torna bastante inferior após o tratamento térmico, evidenciando o alívio de tensões causado por ele, levando às irregularidades e defeitos superficiais maiores do que antes. [17].

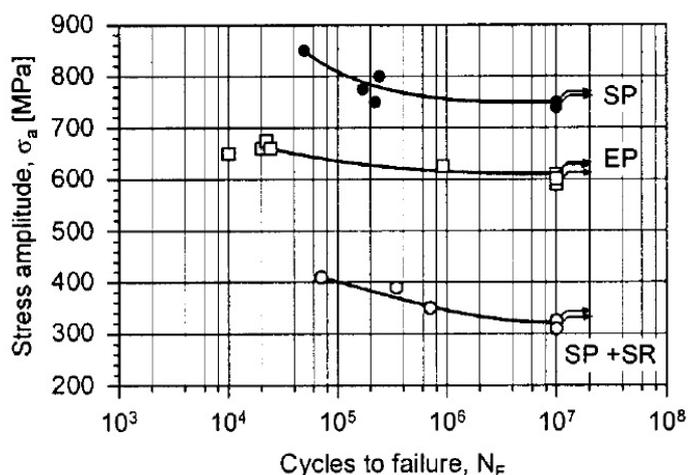


Figura 6 - Efeitos de tratamentos superficiais na liga Ti6Al4V [17].

Há casos também em que aumentos de temperatura não estão necessariamente envolvidos, como um dos abordados por Fleck e Eifler [20], em que o carregamento cíclico libera tensões residuais localizadas, fazendo com que o efeito de rugosidade da superfície passe a ter mais peso na nucleação de trincas, piorando o comportamento do material devido ao grande aumento de irregularidades superficiais. Ainda, a literatura aponta que o tratamento de *shot peening* aumenta a ocorrência de trincas subsuperficiais, a partir do momento em que tensões residuais compressivas estão na superfície [21].

Além disso, sabe-se que o aumento do teor de oxigênio no material piora o desempenho em fadiga, devido à redução de K_{Ic} , principalmente pela fragilização da fase α [22] e indução da fase extremamente deletéria à propriedade, conhecida como α -case, que é muito dura e frágil e surge na superfície, muitas vezes já apresentando micro trincas [20]. Esse pode ser um grande problema, dada a alta reatividade entre titânio e oxigênio. Fica assim evidenciada a grande quantidade de variáveis envolvidas no processo de início de trinca de fadiga da liga em questão.

Existem muitos outros métodos de modificação de superfícies, além do exemplo dado através do *shot peening*, aplicados ao titânio e suas ligas, com intuítos variados, que podem ser divididos em mecânicos (lixamento, jateamento, polimento, entre outros, com intuito de produzir superfícies específicas), químicos (CVD, sol-gel, tratamentos eletroquímicos, entre outros, para promover

biocompatibilidade, resistência à corrosão e/ou desgaste, passivação, etc) e físicos (PVD, aspersão térmica, laser, entre outros, para produzir topografias específicas) [23], cada um com suas particularidades que poderiam ser exploradas a fundo, mas isso foge ao escopo dessa dissertação.

O foco principal, nas seções que se seguem, será dado aos recobrimentos que serão utilizados sobre as hastes de liga de titânio F136, visando caracterização superficial e averiguação de uma possível queda de desempenho em fadiga, em face de uma norma ISO de interesse regulatório.

2.2 Modificação superficial por Plasma Spray de Titânio (TPS)

Sabe-se que a boa integração da prótese de quadril não cimentada, inclusive no que diz respeito à fixação de longo prazo do produto, é função direta da superfície de contato entre o implante e o osso [24], uma vez que o que se busca é principalmente maximizar essa superfície. A experimentação demonstra que superfícies estruturadas com os tamanhos corretos de poros e rugosidade controlada tendem a estimular o crescimento ósseo para dentro da superfície do implante [25], [26], condições que podem ser obtidas pelo processo de plasma spray de titânio, aproveitando-se também a biocompatibilidade do material. Park et al, apesar de terem estudado o processo voltado para camadas aspergidas de fosfato de cálcio, afirmam em seu trabalho que macro poros maiores que 100 µm melhoram a capacidade dos ossos crescerem para dentro da estrutura do recobrimento, mas indicam o cuidado para que a área próxima da interface com o substrato seja densa, evitando que os poros sejam conectados entre si [27].

No processo de plasma spray, uma mistura de gases, como argônio, hidrogênio e hélio, é aquecida através de um arco elétrico de alta energia que pode atingir até 20.000 °C, sendo ionizada. Os gases altamente aquecidos sofrem expansão e, ao saírem do bocal de aplicação, podem alcançar velocidades maiores que a do som. O pó do material a ser depositado (no caso titânio) é fundido em meio ao jato de plasma de alta energia e depositado sobre o substrato de interesse (no caso o implante) [28]. A microestrutura e densidade do recobrimento, além de sua porosidade, são definidas pela granulometria do

pó utilizado, pela temperatura e pela velocidade das partículas ejetadas (comercialmente chamadas pelo seu nome em inglês: *droplets*) [29]. Muitas vezes, depois de serem limpas e antes do processo, as superfícies passam por um processo de jateamento para que sejam ativadas por tensões residuais e a região de deposição do plasma spray tenha rugosidade aumentada [30].

Dependendo de alguns fatores ambientais, há grandes diferenças entre a aplicação em atmosfera ou a vácuo, caso no qual o processo é chamado de VPS (do inglês, *vacuum plasma spray*). A principal vantagem do último é eliminar a contaminação do ar, melhorando o acabamento dos recobrimentos pela redução brusca do nível de oxidação das partículas derretidas no processo [30], [31], além de submeter o substrato a cargas térmicas relativamente baixas considerando as temperaturas alcançadas, preservando melhor suas propriedades [28].

Por outro lado, conforme estudado por Park et al, uma investigação da interface revelou uma microestrutura consistindo de fase α (HCP), com tamanho de grão consideravelmente mais refinado do que o volume do material, cerca de 20 nm na interface contra 5 μm no volume [27]. Segundo o autor, essa redução indica que a temperatura deve ter passado da temperatura β -transus [27], cerca de 980 °C, no caso da liga em estudo. [16]. Park et al discutem ainda que essa temperatura veio dos droplets derretidos durante o processo, cujo calor foi rapidamente extraído pela estrutura metálica do substrato, fazendo com que os grãos de α ficassem mais refinados após a queda de temperatura através da região de transformação sólida $\beta \rightarrow \alpha$ [27].

Lynn e DuQuesnay também investigaram o processo de plasma-spray e seu efeito sobre a liga de titânio estudada nesse trabalho. Sua contribuição principal foi no sentido de correlacionar a alteração de microestrutura na interface com a espessura do recobrimento depositado; uma vez que os droplets derretidos funcionam como fonte de calor, fica claro que para recobrimentos mais grossos haverá mais calor disponível ao substrato metálico [32]. Assim, segundo os autores, uma espessura de recobrimento de até 100 μm não chega a alterar propriedades, mas acima disso o calor disponível ao substrato eleva as temperaturas até regiões para as quais ocorre um alívio superficial de tensões

rápido e acentuado, no mínimo 400 °C a 500 °C, causando perda das tensões residuais benéficas produzidas por processos anteriores de forjamento e tratamento superficial, deixando a liga mais exposta a processos de fadiga [32].

Superfícies recobertas com titânio poroso através de *plasma spray* têm sido empregadas clinicamente por mais de 25 anos com sucesso [28]. A Figura 7 apresenta imagens de um exemplo de calota acetabular metálica recoberta com TPS e uma micrografia transversal do tipo de recobrimento obtido através da técnica.

2.2.1 Características do recobrimento

O recobrimento por *plasma spray*, quando realizado, apresenta algumas características resumidas abaixo, conforme descrito pelo fornecedor do serviço de recobrimento:

1 – Macroscopicamente, apresenta textura porosa, com coloração acinzentada, variando entre tons claros e escuros, dependendo de algumas variáveis de processo (Figura 8, à esquerda) [33].

2 – A fusão do pó de titânio e o posterior contato com o substrato criam uma superfície polimórfica, com muitos poros e cavidades (Figura 8).

3 – Espessuras de recobrimento entre 30 µm e 800 µm [33].

4 – Porosidade entre 20% e 40%. Diâmetro médio de poros entre 75 µm e 350 µm (Figura 8, à direita) [33].

5 – Resistência adesiva (medida de acordo com a ASTM F1147) da ordem de 40 MPa a 100 MPa [33].

6 – Rugosidade típica aproximada de 50 µm para Ra, podendo variar entre 3,5 µm e 80 µm [33].

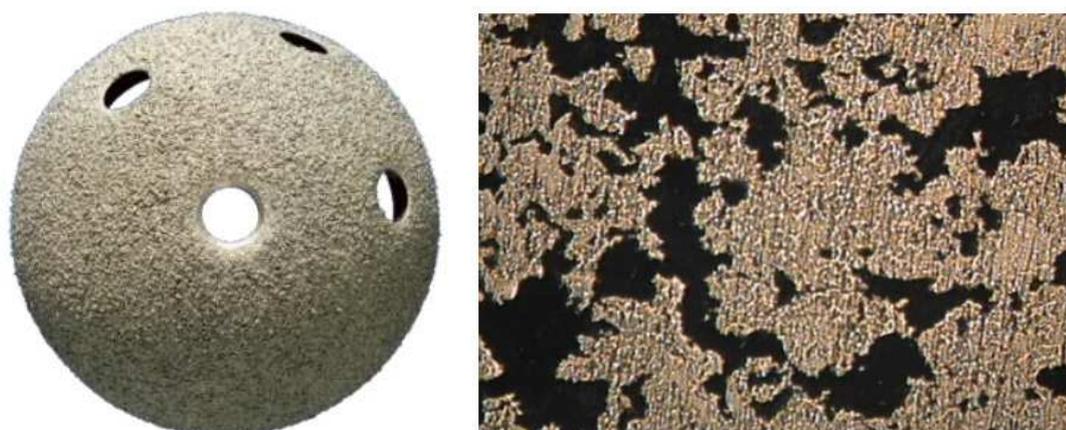


Figura 7 - Calota acetabular metálica recoberta com TPS (esquerda) e micrografia transversal do recobrimento obtido (direita) [33].

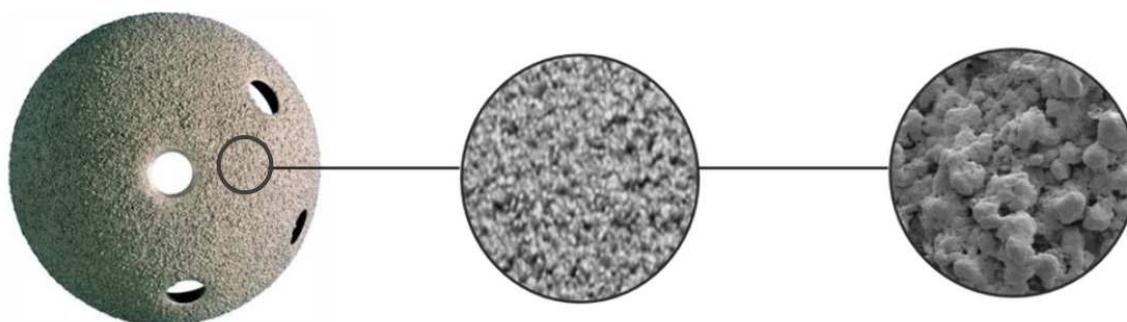


Figura 8 - Imagens de MEV do recobrimento (sem escala) [33].

2.2.2 Fluxo do processo de recobrimento

O processo de *plasma spray* dessa dissertação é realizado com um arco elétrico servindo como fonte de energia. Esse arco surge entre o ânodo em forma de bocal e o cátodo em forma de bastão. Uma mistura de gases inertes é introduzida pelo bocal para dentro da câmara de vácuo para gerar e manter o arco. A chama do plasma sofre ignição a partir de uma faísca de alta voltagem (observar a Figura 9 para um esquema com mais detalhes) [33].

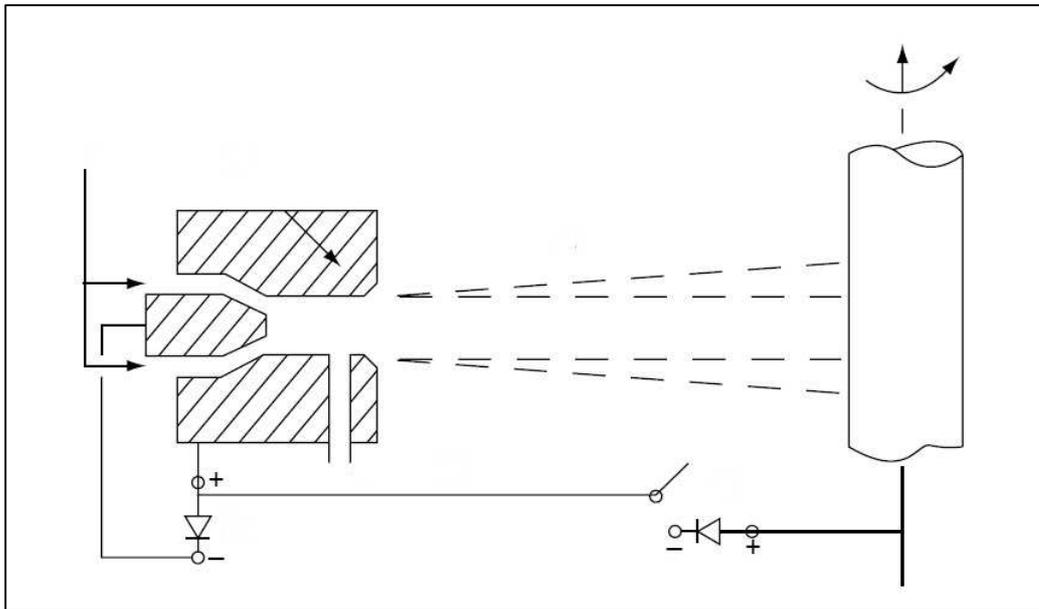


Figura 9 - Esquema do processo de plasma spray à vácuo. [34]

A ionização primária individual dos gases ocorre como resultado da grande magnitude do campo elétrico gerado. Os elétrons ionizam o gás no caminho até o ânodo através de ionização de impacto. Os íons formados a partir do bocal são acelerados por repulsão eletrostática, enquanto os elétrons liberados produzem o fluxo de corrente através do arco. [33].

Os íons do plasma se recombinam no orifício do bocal com elétrons espalhados pelas paredes da câmara, a energia de ionização é liberada novamente e surgem temperaturas próximas dos 20.000 °C em meio à chama do plasma, expandindo e acelerando o gás. O pó de titânio é injetado radialmente sendo carregado por um gás inerte até a chama do plasma, tendo suas partículas aceleradas e fundidas no jato, colidindo com alta energia contra a superfície do substrato ou outro material já aspergido e resfriado anteriormente [33].

Primeiro é depositada uma camada fina, uniforme e adesiva, seguindo-se para a deposição de uma segunda camada mais porosa, usando um pó de titânio mais grosseiro. Como nem todas as partículas atingem o substrato no estado fluido, solidificando parcialmente muitas vezes ainda no ar, são formados poros de diferentes tamanhos. Variação no ângulo de incidência também altera a estrutura de poros. O processo, no entanto, submete o substrato a temperaturas

de 270 °C a 300 °C [33], o que permite manutenção de propriedades. Essa percepção é contraposta por autores citados em artigos comentados em seção anterior, que reportaram temperaturas mais altas, embora ambos estivessem se referindo à aspersão de hidroxiapatita [27], [32]. No entanto, como o processo é o mesmo e o substrato também, considera-se pertinente apontar essa discrepância.

Abaixo, as Figuras 10 e 11 apresentam, respectivamente, um equipamento como o utilizado nos recobrimentos porosos de titânio e uma imagem mais detalhada dele em funcionamento.



Figura 10 - Equipamento para aplicação de plasma spray a vácuo [34].

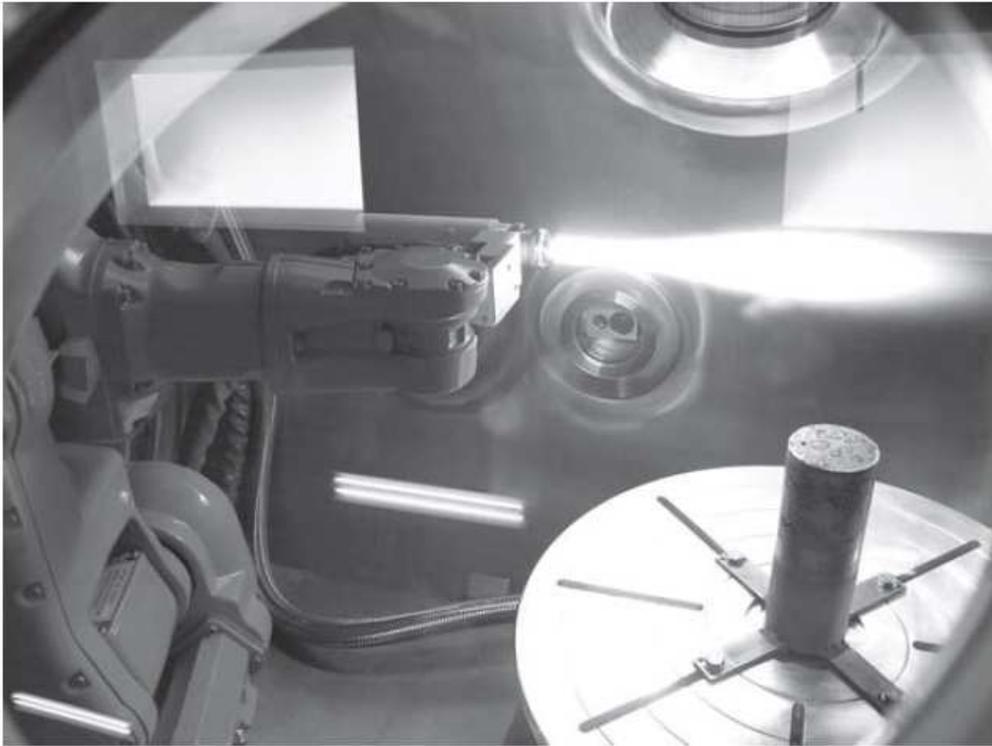


Figura 11 – Equipamento de plasma spray em funcionamento [34].

2.3 Modificação superficial por deposição de hidroxiapatita (BONIT®)

Superfícies inovadoras em implantes não cimentados têm sido obtidas através da combinação de uma camada porosa de titânio sobre a qual é depositado um recobrimento fino de fosfatos de cálcio bioativos. Esses fosfatos são utilizados, pois estimulam crescimento rápido do tecido ósseo e promovem uma forte conexão entre o implante e o tecido vivo, diminuindo o tempo do pós-operatório [35]. Enquanto o titânio poroso aspergido é responsável pela ancoragem mecânica do osso, o recobrimento de fosfato de cálcio objetiva uma osteogênese rápida de contato. Até poucos anos atrás, a tendência dominante era a aspersão térmica direta dos fosfatos de cálcio em sua forma “definitiva” e mais estável no que diz respeito à semelhança com a estrutura dos ossos, a hidroxiapatita, ou HA [36].

Ainda hoje o método é bastante utilizado e possui boa aceitação, como se pode ver no trabalho de Mittal et al, que demonstrou que além da boa capacidade

de ancoragem para osseointegração, o recobrimento ainda consegue melhorar a resistência à corrosão dos substratos sobre os quais é aspergido [37]. A osteocondutividade dos implantes consiste na habilidade do recobrimento de agir como uma rede ao longo da qual os osteoblastos possam se interconectar, através de suas descontinuidades [38]. Strnad et al expuseram corpos de prova de titânio comercialmente puro recobertos com hidroxiapatita aspergida por plasma spray a um meio no qual havia fluido corporal simulado (do inglês, SBF), tendo observada ao longo de 10 dias a formação de uma camada fina de apatita na superfície da amostra, o que segundo os autores demonstra a bioatividade do recobrimento, em contraponto a uma amostra de controle [38]. Essa camada de apatita é um sinal claro de que os processos acelerados de osseointegração foram disparados com sucesso, o que incrementa as chances de bons resultados clínicos [39].

Por outro lado, o processo possui desvantagens conhecidas, como os níveis às vezes muito elevados de porosidade, as tensões residuais de interface, assim como mudanças drásticas de composição e cristalinidade das muitas fases de fosfato de cálcio que se formam durante a deposição do recobrimento [39]. Esses fatores juntos alimentam as preocupações quanto à facilidade de delaminação da camada em relação ao substrato, ainda que por vezes ela esteja presa aos ossos adjacentes, causando falha da cirurgia [39]. A respeito do enfraquecimento da interface entre substrato e as camadas de hidroxiapatita aspergidas por plasma, Park et al encontraram trincas superficiais em recobrimentos aspergidos sobre uma amostra da liga Ti-6Al-4V [27], como as aparentes na Figura 12.

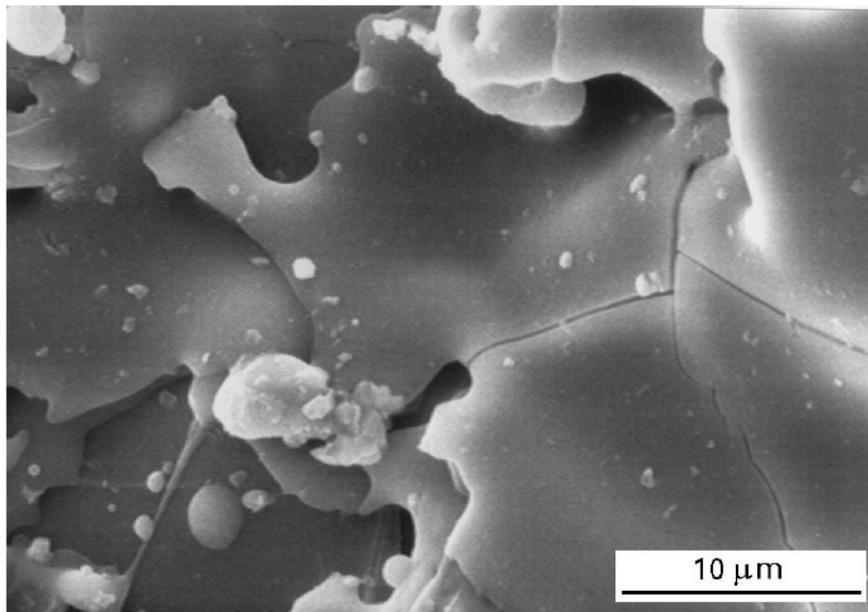


Figura 12 – Trincas em revestimento aspergido de hidroxiapatita [27].

Os autores discutem que muito provavelmente as trincas surgiram devido a tensões térmicas decorrentes do resfriamento, pois a superfície de revestimento resfriou mais rápido que o volume. Além disso, o pouco controle obtido na aspersão da camada faz com que por vezes surjam grandes porções volumétricas de fosfato de cálcio amorfo, em detrimento da adesão entre revestimento e substrato, pois essa fase é um caminho preferencial para o crescimento de trincas, favorecendo também a soltura da camada [27].

Esse método demonstra ter alguns outros pontos negativos, primeiro pela baixa solubilidade da HA, levando a uma reação não tão efetiva no estímulo à osteogênese local [36] e apresentando desvantagens decorrentes do processo de aspersão, que frequentemente causa decomposição térmica da hidroxiapatita, gerando diferenças localizadas de solubilidade, o que facilita infiltrações ou descolamento do revestimento, na forma de delaminação ou descamação. Uma consequência direta e grave desse processo é a formação de cápsulas de tecido conjuntivo nos vãos resultantes, culminando em soltura asséptica da prótese [40], uma das situações mais temidas no pós-operatório de próteses de substituição de articulações.

Nos últimos anos a comunidade científica passou a concordar e comprovar que a mudança para outras formas dos fosfatos de cálcio seria muito interessante, como bruchita, monetita, entre outras estequiometrias cuja solubilidade e cristalinidade podem ser controladas, fatores fundamentais para estimular o crescimento ósseo no local de implantação de uma prótese à medida que a camada é dissolvida [41]. Além disso, o objetivo de se obter camadas muito finas limita o uso de aspersão térmica, favorecendo outros processos, como a deposição eletroquímica, que é o processo através do qual foram depositadas as camadas de fosfato de cálcio utilizadas nas próteses dessa dissertação.

Uma maneira bastante usual de classificar as diferentes estequiometrias e alotropias dos fosfatos de cálcio de maior interesse é sua relação Ca/P, com valores entre 0,5 e 2,0, conforme se pode observar na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2 - Razão Ca/P, fórmulas e nomenclaturas para diferentes estequiometrias e alotropias dos fosfatos de cálcio [42]

| Ca/P | Fórmula | Nome | Abreviação |
|------|---------------------------------|---|------------|
| 2,0 | $Ca_4O(PO_4)_2$ | Fosfato tetracálcico | TeCP |
| 1,67 | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | Hidroxiapatita | HA |
| | $Ca_{10-x}H_{2x}(PO_4)_6(OH)_2$ | Fosfato de cálcio amorfo | ACP |
| 1,50 | $Ca_3(PO_4)_2$ | Fosfato tricálcico (α e β) | TCP |
| 1,33 | $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot H_2O$ | Fosfato octacálcico | OCP |
| 1,0 | $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ | Fosfato dicálcico dihidratado | DCPD |
| 1,0 | $CaHPO_4$ | Fosfato dicálcico | DCP |
| 1,0 | $Ca_2P_2O_7$ | Pirofosfato de cálcio | CPP |
| 1,0 | $Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ | Pirofosfato de cálcio dihidratado | CPPD |
| 0,7 | $Ca_7(P_5O_{16})_2$ | Fosfato heptacálcico | HCP |
| 0,67 | $Ca_4H_2P_6O_{20}$ | Fosfato tetracálcico dihidrogenado | TDHP |
| 0,50 | $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ | Fosfato monocálcico monohidratado | MCPM |
| 0,50 | $Ca(PO_3)_2$ | Metafosfato de cálcio (α , β e γ) | CMP |

Entre os compostos acima, a hidroxiapatita apresentou um destaque inicial por ser o composto mais presente nas fases minerais de ossos e dentes, porém, justamente por isso ela apresenta baixas taxas de absorção, causando pouco estímulo à osteogênese, comparativamente a outros compostos da Tabela 2 [43].

O recobrimento realizado pelo fornecedor envolvido no presente trabalho é uma composição de bruchita (fosfato dicálcico dihidratado na Tabela 2) e hidroxiapatita, conforme destaque na tabela acima. A bruchita é reconhecida por sua excelente biocompatibilidade e fácil solubilização [44].

De um ponto de vista biológico, a bruchita, por ser muito solúvel, forma um reservatório de íons de cálcio e fosfatos, usados para a aposição óssea, pois o processo regenerativo do tecido é iniciado por fases precursoras com quantidades baixas de cálcio e, com o avanço da mineralização localizada, essas fases mais solúveis são convertidas na hidroxiapatita [39], cuja solubilidade é mais baixa, estimulando o processo desejável de osseointegração no decorrer das reações.

A efetividade do processo de reabsorção é dependente do local de implantação, solubilidade das fases formadas, pH dos fluidos locais, além da presença ou não e quantidades diferenciadas de células brancas de diferentes tipos. De maneira geral, a velocidade das reações dependerá também da cristalinidade local e da taxa de substituição dos carbonatos por fosfatos e do cálcio ter seus sítios substituídos por magnésio e estrôncio [42].

De maneira resumida, o processo desde a implantação até o ancoramento das superfícies se dá conforme a Figura 13 [45], a seguir.

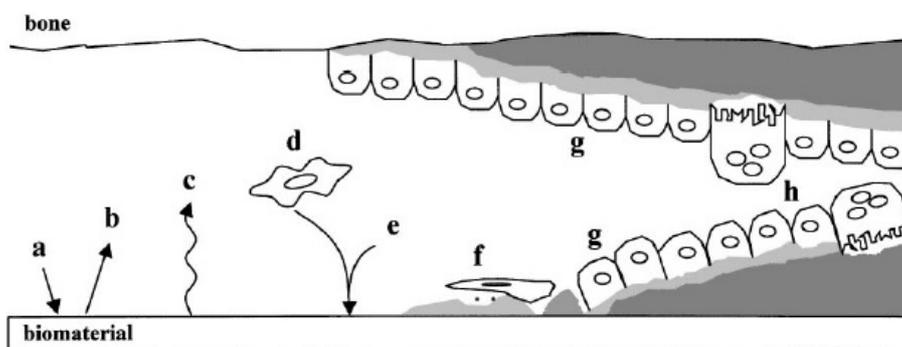


Figura 13 - Eventos na interface entre o osso e o implante [45].

As etapas apresentadas na Figura 13 podem ser descritas como:

- a – adsorção de proteínas provenientes do sangue e tecidos adjacentes.
- b – dessorção de proteínas.
- c – alterações superficiais e liberação de material.
- d – células inflamatórias e conjuntivas se aproximam do implante.
- e – provável liberação direcionada de proteínas da matriz e adsorção seletiva de proteínas.

- f – formação de zona interfacial afibrilar e adesão de células osteogênicas.
- g – aposição óssea tanto no osso exposto como na superfície do implante.
- h – Remodelamento ósseo local em atividade.

Através de um processo similar a bruchita sofre dissolução, liberando íons de cálcio e fosfato em alta quantidade, aumentando a taxa de mineralização, estimulando o corpo a sintetizar novo tecido ósseo no curto prazo e acelerando a osseointegração primária [46].

2.3.1 Características do recobrimento

O recobrimento por deposição eletroquímica de fosfatos de cálcio, quando realizado, apresenta algumas características sumarizadas abaixo, conforme descrito pelo fornecedor do serviço de recobrimento:

1 – Macroscopicamente, apresenta textura porosa muito fina, com coloração entre branco e acinzentado muito claro, dependendo de variáveis de processo (Figura 14) [47].



Figura 14 - Copa acetabular bipolar (esquerda) e componente femoral de prótese de joelho (direita) recobertos pelo processo BONIT® [47].

2 – A composição das fases é definida pelas razões Ca/P de cada região, com predominância da fase bruchita no recobrimento [$\text{CaH}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$] e uma menor proporção da fase hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], como é apresentado na Figura 15. Além disso, a Figura 16 apresenta espectros de EDX das fases constituintes dos recobrimentos, com suas razões Ca/P. A razão do

recobrimento, como um todo, é de $1,1 \pm 0,1$, calculada pela avaliação quantitativa dos espectros [47].

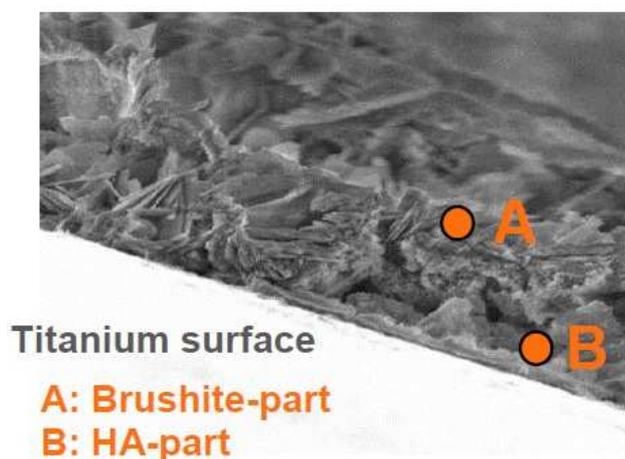


Figura 15 - Imagem de MEV e as fases constituintes do recobrimento [47]

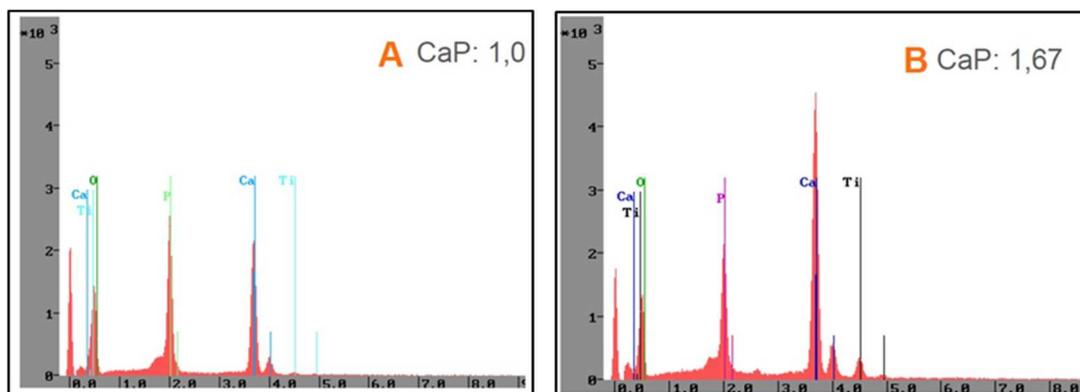


Figura 16 - Espectro de EDX da bruchita (A) e da hidroxiapatita (B) [47].

3 – A superfície formada consiste de plaquetas com formatos variados e micro cristais em forma de agulha, alinhados aproximadamente de maneira vertical e firmemente ancorados à superfície do substrato. Essa morfologia é apresentada nas imagens da Figura 17, abaixo [47].

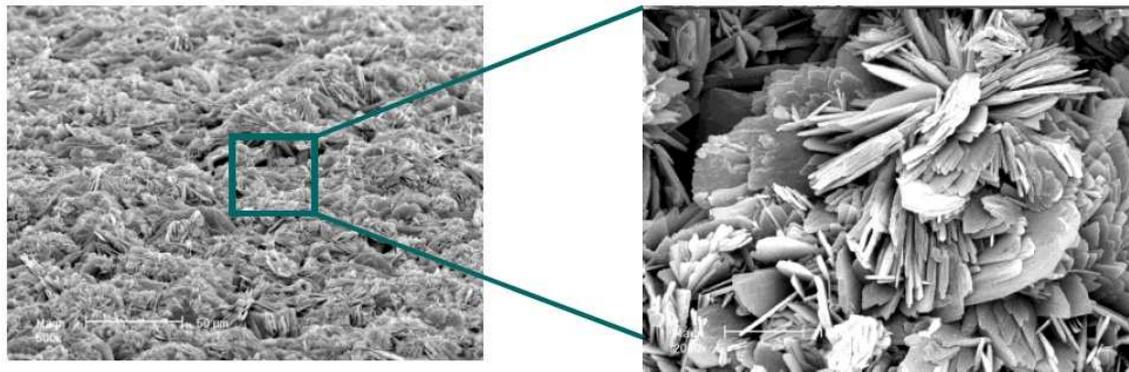


Figura 17 - Imagens de MEV da superfície, com aumentos de 500x (esquerda) e 2000x (direita) [47].

4 – O processo a partir de fase líquida, num banho eletrolítico, permite a deposição de camadas muito finas, da ordem de $20 \pm 10 \mu\text{m}$ e com recobrimento uniforme da microestrutura logo abaixo, evitando a redução da porosidade desejada, presente no *plasma spray* de titânio [47].

5 – A estrutura da superfície proporciona ótima molhabilidade, com ângulo de contato de 0° com a água, levando a um alto grau de capilaridade para o sangue, como pode ser visto nas imagens da Figura 18 [47].

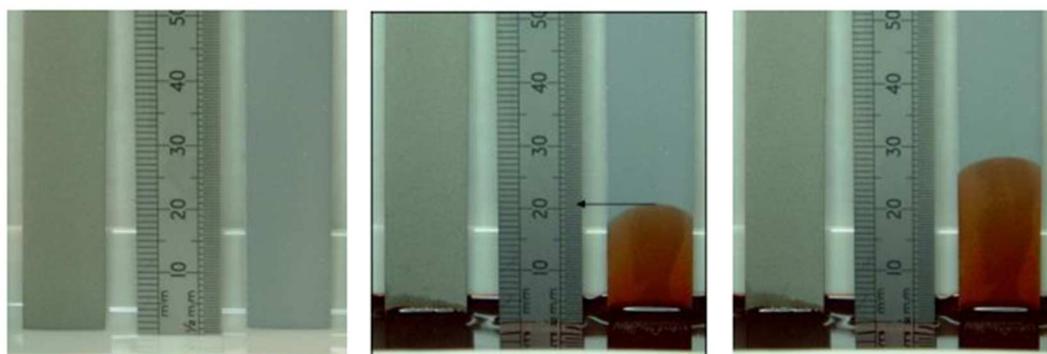


Figura 18 - Ensaio de capilaridade para sangue. Partindo da esquerda para direita, imagem antes do contato, depois em $t = 10\text{s}$ e $t = 30\text{s}$ [47].

Com a ajuda do efeito de capilaridade, fatores de crescimento são transportados do sangue para o recobrimento e, indiretamente, para o material metálico no substrato. Com o ambiente química e fisicamente favorável, células-

tronco são estimuladas a formar osteoblastos, iniciando a formação de tecido ósseo [47].

6 – Resistência adesiva (medida de acordo com a ASTM F1147) da ordem de 15 MPa [47].

2.3.2 Fluxo do processo de recobrimento

Primeiramente, os implantes passam por limpeza em banho de ultrassom seguido de secagem. Antes de iniciar o processo, caso não seja desejado recobrir todo o implante, as regiões onde o recobrimento não pode atingir são protegidas [47]. O processo é uma combinação de reação eletroquímica, reação ácido-base e uma reação de precipitação [48].

O recobrimento é precipitado eletroliticamente sobre o implante a partir de uma solução de fosfato de cálcio. O processo é conduzido à temperatura ambiente, com o banho simulando condições fisiológicas. Por ser em meio líquido, as reações propiciam recobrimento completo sobre superfícies porosas ou que apresentam complexidade geométrica superficial por outros motivos, mantendo a porosidade desejada com mais facilidade [47].

Depois são realizadas etapas para retirar os materiais protetores das superfícies que não deveriam ser recobertas, partindo então para o acabamento, limpeza final em novo banho de ultrassom, secagem e inspeção final [47].

2.4 Modificação superficial por ataque químico

Como já foi discutido, a taxa e a qualidade de osseointegração em implantes de titânio se relacionam com propriedades de superfície. Composição, hidrofília e rugosidade são todos parâmetros de importância e os métodos de alteração superficial são muitos [39].

Nos últimos anos, pesquisadores têm estudado as relações entre os três parâmetros citados e tentado entender cada um deles mais a fundo, tanto no modo como se relacionam entre si como no modo com que podem contribuir com a osseointegração.

Talvez o mais investigado, e que também está no foco deste trabalho, é a rugosidade, que pode ser abordada em três escalas diferentes, dependendo do nível de alteração topográfica superficial almejada.

O primeiro é o nível micrométrico, que vindo de valores mais altos compreende até os 10 μm de rugosidade, sendo responsável direto tanto pela fixação precoce quanto estabilidade mecânica de longo termo [39].

O nível submicrométrico se encontra aproximadamente na faixa entre 10 μm e 100 nm, sendo o nível de alteração topográfica responsável por maximizar a interligação entre o implante e o osso que se mineraliza [39].

Já o nível nanométrico de alteração de superfície é aquele abaixo de 100 nm, bastante difícil de se atingir via ataques químicos, que afeta a adsorção de proteínas e a adesão de osteoblastos [39].

Aparentemente, os osteoblastos conseguem distinguir também as diferentes topografias e morfologias dentre rugosidades semelhantes [49], que sabidamente podem ser obtidos através de um sem-número de perfis diferentes.

Essa percepção tem despertado interesse da comunidade científica em investigar as escalas submicrométrica e nanométrica, entendendo que elas são o “ajuste fino” que pode fazer diferença no que diz respeito ao aumento da velocidade de recuperação dos ossos ao redor dos implantes. Dentre os muitos métodos passíveis de uso, os ataques químicos têm sido bastante explorados no que diz respeito à sua capacidade de atingir essas escalas topográficas e estimular a aposição celular, mimetizando características superficiais que regulem os processos osteogênicos [50], [51], [52], [53].

Nesse âmbito, mais comuns são os ataques ácidos, geralmente utilizando ácidos fortes, como HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HF [39], pois apenas ácidos fortes conseguem penetrar a barreira de óxido formada pelo titânio e suas ligas [54][54]. Geralmente os ataques são realizados via imersão em soluções aquosas não oxidantes (exceto pela solução HF/HNO₃) [54] ou mesmo em mais de uma etapa, com um banho servindo de predecessor ao outro, método que apresenta também bons resultados pelo aumento do contato osso-implante e diminuição das taxas de reabsorção óssea localizada [39]. Outra maneira

interessante de se obter aumento do contato osso-implante, mantendo a estrutura homogênea, é o ataque ácido em altas temperaturas [39].

No entanto, as reações, geralmente de redução, envolvidas nos ataques ácidos causam a liberação de hidrogênio gasoso, que adere facilmente ao titânio e suas ligas [54], o que pode levar à fragilização do metal e redução de suas propriedades mecânicas [39]. Esses aspectos devem ser levados em consideração quando da realização desse tipo de procedimento.

Também existem ataques básicos, geralmente realizados com NaOH ou outras soluções alcalinas concentradas. Nesses casos o alto pH estimula a formação de grupos OH^- nas superfícies protegidas de TiO_2 . Sais de titanato se formam e dissolvem, cobrindo progressivamente a superfície com um hidro gel que precipita localmente, modificando a topografia do metal abaixo. Esse processo se acelera quando realizado acima da temperatura ambiente, alterando geralmente a topografia submicrométrica da superfície [54].

Recentemente, surgiram indicativos interessantes a respeito desses ataques e sua capacidade de estimular o comportamento osteogênico dentro do grupo de pesquisas em implantes do DEMa/UFSCar [55], [56]. Esses ataques químicos são realizados através de etapas de tratamento, utilizando geralmente os ácidos e bases citados nos parágrafos anteriores, por vezes com pequenas adições de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [54], [55], [56], [57].

Abaixo, são apresentados na Tabela 3 os diferentes roteiros de ataques químicos utilizados na tese de doutorado de Oliveira, D.P. (2013), cujos resultados motivaram o objetivo dessa dissertação. A Tabela 3 apresenta também o tempo e temperatura de ataque em cada etapa, dentro de cada roteiro.

Tabela 3 - Roteiros de ataques químicos utilizados por Oliveira, D.P. (2013) em sua tese de doutorado [56].

| Amostra | Material | Lixa Mesh | Reagente ácido | T [°C] | t [min] | Reagente alcalino | T [°C] | t [horas] |
|---------|------------|-----------|--|--------|---------|-------------------|--------|-----------|
| 1A | Ti- CP | 1500 | - | - | - | - | - | - |
| 1B | Ti-6Al-4V | 1500 | - | - | - | - | - | - |
| 1C | Ti-6Al-7Nb | 1500 | - | - | - | - | - | - |
| 2A | Ti-CP | 1500 | HCl | 60 | 30 | - | - | - |
| 2B | Ti-6Al-4V | 1500 | HCl | 60 | 30 | - | - | - |
| 2C | Ti-6Al-7Nb | 1500 | HCl | 60 | 30 | - | - | - |
| 3A | Ti- CP | 1500 | HCl | 60 | 30 | NaOH | 60 | 24 |
| 3B | Ti-6Al-4V | 1500 | HCl | 60 | 30 | NaOH | 60 | 24 |
| 3C | Ti-6Al-7Nb | 1500 | HCl | 60 | 30 | NaOH | 60 | 24 |
| 4A | Ti- CP | 1500 | H ₃ P ₀ ₄ | 80 | 30 | - | - | - |
| 4B | Ti-6Al-4V | 1500 | H ₃ P ₀ ₄ | 80 | 30 | - | - | - |
| 4C | Ti-6Al-7Nb | 1500 | H ₃ P ₀ ₄ | 80 | 30 | - | - | - |
| 5A | Ti- CP | 1500 | H ₃ P ₀ ₄ | 80 | 30 | NaOH | 60 | 24 |
| 5B | Ti-6Al-4V | 1500 | H ₃ P ₀ ₄ | 80 | 30 | NaOH | 60 | 24 |
| 5C | Ti-6Al-7Nb | 1500 | H ₃ P ₀ ₄ | 80 | 30 | NaOH | 60 | 24 |

Dentre as metodologias, com as amostras 1A, 1B e 1C sendo o grupo de controle, as melhores expressões indicativas de osteogênese, para um acompanhamento de até 15 dias, decorreram das amostras 3A e 5A, para o titânio puro, e 3B e 5B, para a liga de titânio Ti6Al4V [56]. Como o pó do primeiro é utilizado no processo TPS e a segunda é o material do qual é feita a haste femoral a ser testada, foram considerados nessa avaliação os grupos de amostras A e B.

Em investigação posterior, Oliveira et al notaram que o roteiro de ataque 5A/5B levou à deposição de fósforo na superfície, o que aparentemente induziu a expressão de osteopontina, proteína relacionada à adesão celular, levando a resultados melhores nos primeiros sete dias de acompanhamento [58]. Essa decisão é corroborada pelo estudo de Park et al, no qual identifica-se que superfícies de titânio com fósforo incorporado aumentam significativamente as porcentagens de contato superficial entre implantes e ossos, além de terem aumentado os torques necessários para sua remoção de tíbias de coelhos [59].

Além desses pontos, considerou-se mais prudente realizar o teste com um ataque de ácido fosfórico, por esse ser um elemento menos agressivo no corpo humano, muito menos agressivo que o cloro, de forma que, em havendo resíduos dos ataques, eles sejam fosfatos, íons muito mais amigáveis ao ambiente do corpo humano do que íons cloreto. Essa decisão, por sua vez, pode ter um impacto regulatório positivo, caso haja possibilidade futura de uma tentativa de registro de produto junto à ANVISA para essa haste femoral.

Imagens obtidas para os ataques 5A e 5B são apresentadas abaixo, respectivamente nas Figuras 19 e 20 (cortesia de Oliveira, D.P.). É de se notar a semelhança entre as superfícies, com aparência de esponja, especialmente nas maiores magnificações. A aparência final é atribuída ao titanato de sódio, que se forma durante o tratamento alcalino com NaOH [56]. São obtidas apenas estruturas micrométricas e submicrométricas, pois a aparência de estruturas menores só ocorrem devido à sobreposição das “camadas de esponjas” submicrométricas [56].

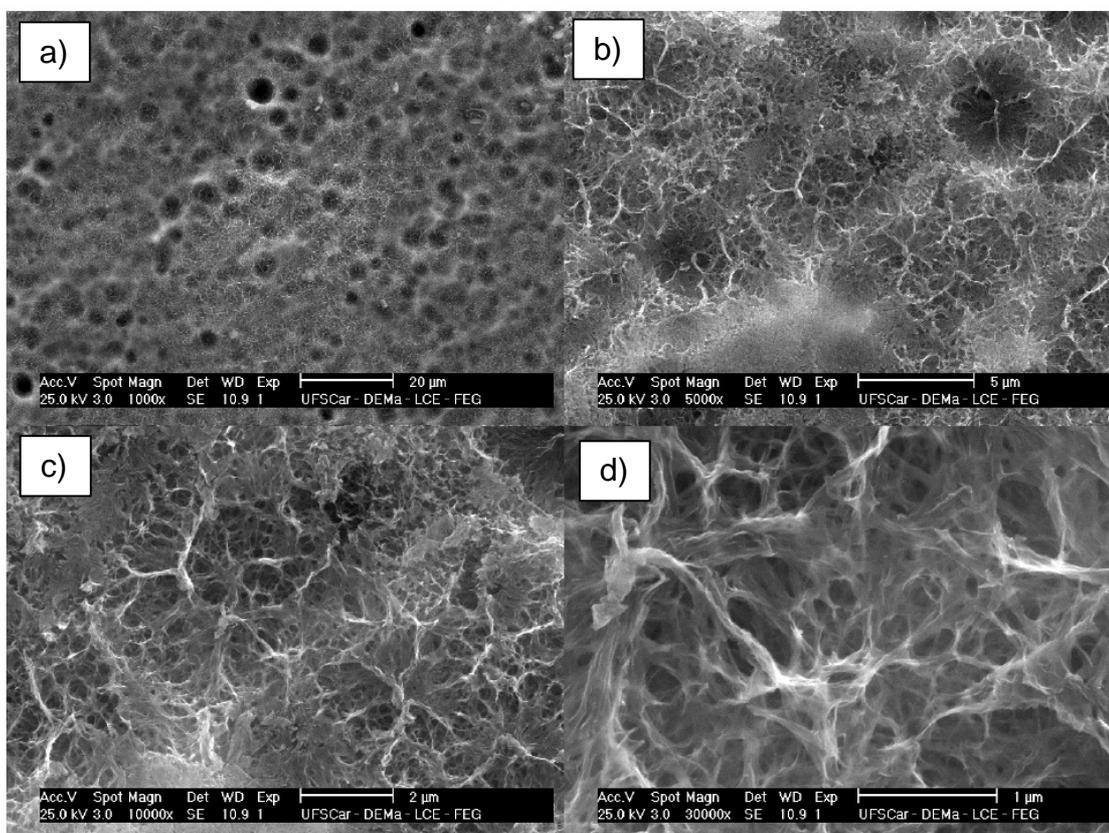


Figura 19 - Amostra 5A: 1000x(a), 5000x(b), 10000x(c) e 30000x(d) [56].

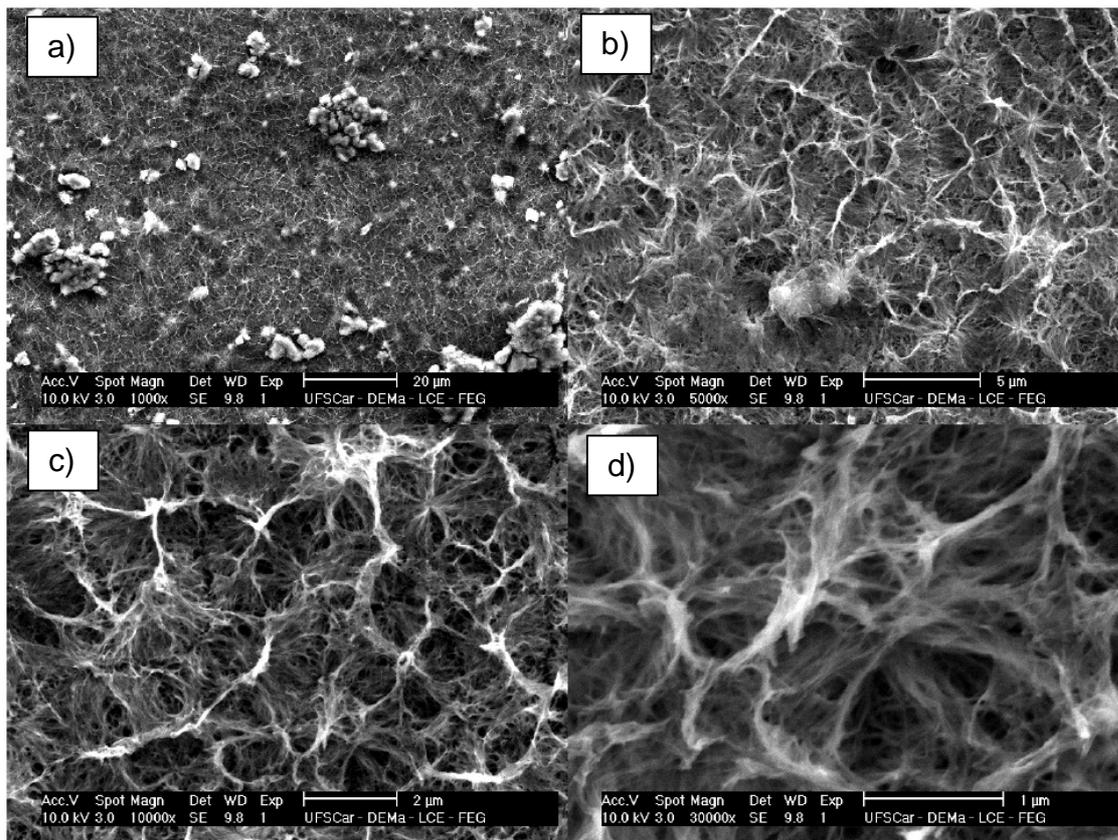


Figura 20 - Amostra 5B: 1000x(a), 5000x(b), 10000x(c) e 30000x(d) [56].

2.5 Ensaio de resistência à fadiga de hastes femorais

A norma ISO 7206-4 especifica um procedimento padrão para o ensaio dinâmico de hastes femorais, que são classificadas como componentes de sistemas de próteses para substituição total ou parcial de quadril [60].

Nesse tipo de ensaio, para além da preocupação com o material, apresenta-se também preocupação com a geometria do produto, as condições de carregamento e o método de montagem do sistema como um todo. A ideia principal é se aproximar, através de um erro conhecido e que envolva um risco controlado, das condições de uso reais. De maneira geral, são utilizados ciclos senoidais de forças sobre os produtos, que ficam cimentados por cimento ósseo, simulando o meio de implantação.

Há ensaios de fadiga de naturezas diferentes, mas o foco da presente dissertação recai sobre o ensaio normalizado descrito na ISO 7206-4, em que a

ideia é testar as hastes do conjunto, uma vez que é nelas que serão feitas as alterações superficiais. Esse ensaio apresenta valores de força fixados e nível mínimo de desempenho das hastes [60], sendo usado muitas vezes como um dos ensaios mandatórios entre os que precisam ser apresentados à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) quando da tentativa de registro de um novo produto deste tipo no país. Também devido a essa importância ele foi escolhido para compor a parte experimental do projeto.

O ensaio também especifica o posicionamento dos corpos de prova em todas as direções, de maneira a produzir compressão axial, flexão em dois planos anatômicos e torção [60], simulando uma situação bastante crítica na qual o suporte proximal foi perdido [61], ou seja, é como se o fêmur houvesse rompido ao redor da haste.

Os detalhes do ensaio e as configurações adotadas para os produtos que serão testados serão apresentados oportunamente, no próximo capítulo desse projeto de dissertação.

Antes disso, no entanto, é importante apresentar e discutir alguns mecanismos de falha em implantes ortopédicos e em suas versões modificadas nas regiões de superfície.

2.5.1 Mecanismos de falha em implantes

Quando uma prótese é implantada, ela pode gerar dois tipos de respostas ósseas. A primeira envolve a formação de uma cápsula tissular mole ao redor do implante, o que impede a fixação correta e levará à falha do implante, enquanto a segunda resposta possível é a conexão entre o osso e o implante, sem o surgimento de tecido conjuntivo, levando à osseointegração, que é pré-requisito para o sucesso da cirurgia no longo prazo [39].

Olhando com mais profundidade sobre o primeiro tipo de resposta do corpo, nota-se que é daí que vem a preocupação com os processos de fadiga, pois a partir do momento em que o implante estiver encapsulado ele apresentará micro movimentações, levando a alterações importantes no sistema biomecânico local e a processos de fretting, que levam à fadiga [62].

Entre os motivos mais comuns de falhas em hastes femorais de implantes ortopédicos estão infecção e micro movimentação. De maneira geral, se nenhum desses eventos ocorre, a osseointegração tende a caminhar com sucesso [63], [3].

Ainda que seja mais comum em artroplastias de joelho, a possibilidade de infecção durante uma substituição de articulação de quadril é considerável, por volta de 1% a 5%, pois se sabe que algumas bactérias, especialmente a *Staphylococcus epidermidis*, tem muita facilidade em se instalar e se proteger ao formar biofilme nos materiais classicamente utilizados pela indústria de implantes. Obviamente, os números acima são reforçados pela própria saúde e resistência da população formada pela maioria dos pacientes, cuja idade média é elevada. Algumas doenças que costumam atingir essa população, como diabetes e artrite, tendem também a aumentar os índices de infecção. O processo tende a causar reabsorção óssea periprotética e reação infecciosa do periósteo local, levando a muitas dores e podendo causar também as micro movimentações [63].

Micro movimentação do implante, de maneira geral, serão originadas por alguns fatores diferentes, além das infecções. A reabsorção óssea pode acontecer pelo processo, já explicado anteriormente, de *stress shielding*, no qual a solicitação mecânica baixa faz o cérebro entender que o osso ao redor do implante já não é necessário [3]. Além disso, pode ocorrer um processo de fadiga envolvendo cisalhamento entre a superfície do implante e a superfície óssea quando a fixação primária não é eficiente e os pontos de contato ficam espaçados, causando tensões interfaciais de alta magnitude que, repetidas, podem levar à falha do recobrimento e à nucleação de micro trincas, o que desperta preocupações principalmente no caso de próteses não cimentadas e no controle de espessura de seus recobrimentos [63].

O processo de micro movimentação também pode ser disparado quando a ancoragem secundária não acontece, por falta de afinidade entre as superfícies, e o corpo reconhece a haste como um antígeno, isolando-a com uma cápsula fibrosa e impedindo que ocorra uma fixação definitiva, o que fará que com no uso surjam movimentações do implante, causando a falha do implante

em quase todas as situações [63]. Implantes com modificações superficiais dificilmente falham através desse mecanismo.

Abaixo, um fluxograma ilustra as diferentes situações que levam às falhas em implantes e às cirurgias de revisão.

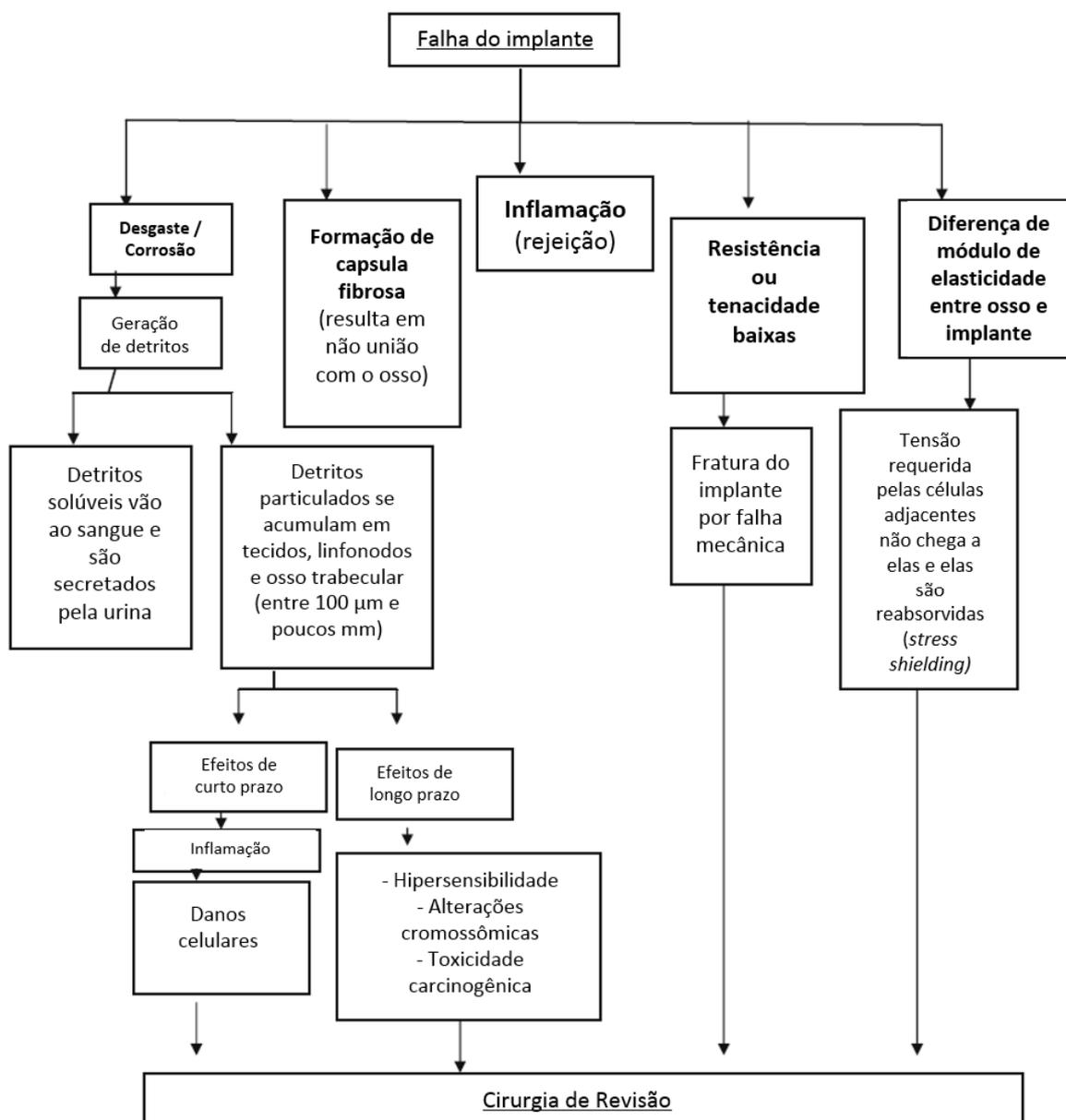


Figura 21 - Fluxograma ilustrando os motivos mais comuns de falhas de implantes protéticos [3].

2.5.2 Mecanismos de falha em implantes com superfície modificada

A comunidade científica já voltou seus olhos para a piora da resistência de fadiga em implantes modificados há algum tempo, seja devido a partículas depositadas que podem agir como sítios de nucleação de trincas, seja pelo aumento considerável de áreas de contato, reforçando a probabilidade de eventos ligados à corrosão [64], [65], [66].

No que diz respeito ao coalescimento e propagação de trincas, o trabalho de Lynn et al [32] fala sobre a propagação de trincas do recobrimento para dentro do substrato, dependendo de espessura de camada aspergida por spray e tempo de exposição ao processo, correlacionando a habilidade de uma trinca atravessar a interface entre recobrimento e substrato com a resistência adesiva dessa interface [32], efeito que provavelmente é mais agudo na aspensão de HA do que na aspensão de Ti, dadas as respectivas diferenças de coeficiente de expansão térmica e os efeitos de contração no resfriamento logo após a aspensão da camada. Os autores argumentam que as trincas se originam no recobrimento, mas sempre muito perto da interface com o substrato e se acumulam nessa interface, causando mais danos ao substrato de acordo com o aumento de sua espessura, por terem mais espaço para coalescer [32]. A Figura abaixo demonstra uma das muitas microtrincas que se acumulam na interface e o efeito de sua coalescência no substrato

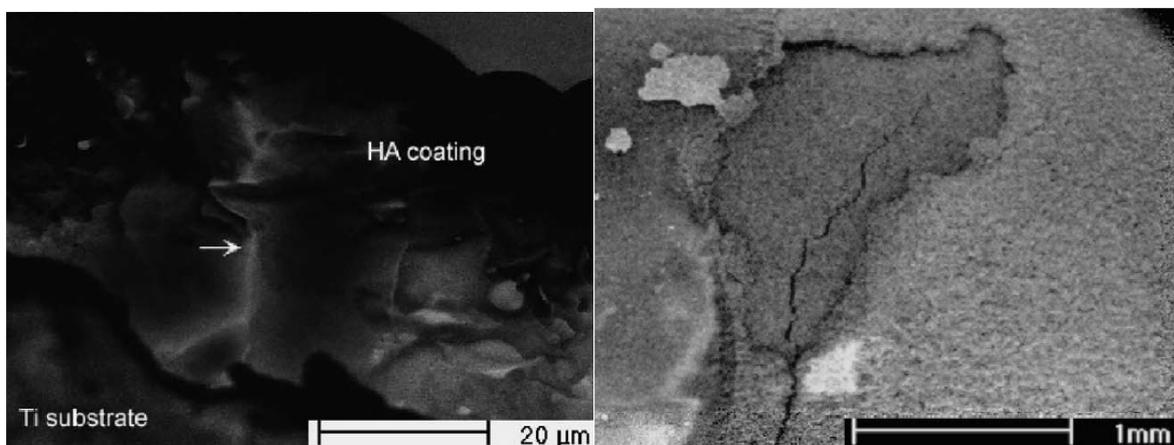


Figura 22 - Trincas na interface recobrimento-substrato [32].

Quando se fala em partículas depositadas agindo como sítio de nucleação, o estudo desenvolvido por Leinenbach e Eifler em corpos de prova [64] corrobora a análise de falha realizada por Cícero et al [67] em uma prótese de quadril que falhou após 9 meses, demonstrando a interdependência desse tipo de causa com fatores geométricos, principalmente se for observado que o primeiro estudo se deu apenas com o jateamento superficial com coríndon (Al_2O_3), ao passo que o segundo se deu numa prótese com uma camada de TiO_2 poroso junto de outra camada de HA, bastante similar ao grupo de controle do presente trabalho [67]. O ponto, no entanto, é que no segundo estudo o ponto de nucleação da trinca também se deu ao redor de uma interfase de coríndon, provavelmente depositada durante a etapa de “ativação” da superfície, como descrito no caderno técnico da Sulzer anteriormente [30]. A Figura abaixo demonstra bem o exposto no parágrafo.

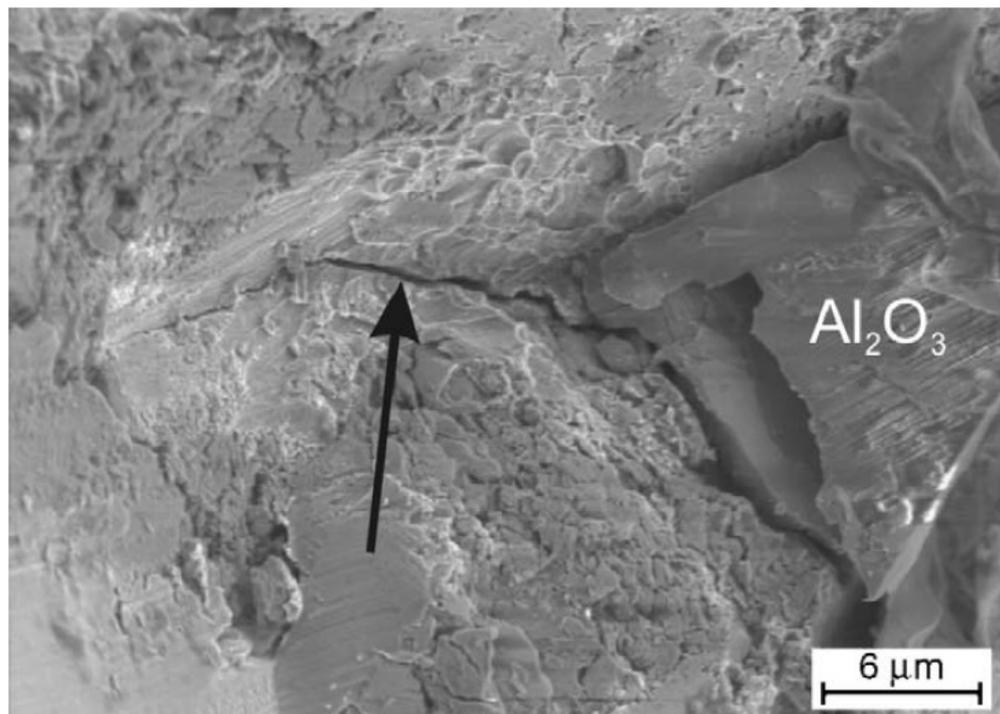


Figura 23 - Trinca nucleada na interface de particulado de coríndon [64].

No entanto, os motivos de falha geralmente envolvem muitos fatores simultâneos, apresentando por vezes resultados contraditórios, como no que diz

respeito à anodização, um processo de alteração menos agressivo que os outros abordados no foco desse trabalho: ao passo que Leinenbach e Eifler encontraram propriedades de fadiga até melhores para corpos de prova anodizados [64], Apachitei et al encontraram desempenho piorado para a liga Ti-6Al-4V anodizada, devido à fragilidade da fase TiO_2 , de microtrincas formadas no filme de óxido e das tensões internas geradas e acumuladas durante o processo de oxidação [65].

Outros inúmeros tratamentos podem influenciar no desempenho dos produtos, especialmente no que diz respeito ao comportamento em fadiga: Pazos et al, por exemplo, estudaram o efeito de um ataque com ácido sulfúrico e uma combinação desse ataque com jateamento utilizando coríndons sobre corpos de prova de fadiga rotativa em titânio puro, através de análise de geometria de defeitos de superfície, endurecimento superficial e tensões residuais compressivas [66]. O ataque ácido causou a maior queda de desempenho em fadiga, ao passo que quando houve o jateamento o desempenho foi melhor, devido à deformação plástica severa superficial, que introduziu tensões residuais compressivas no sistema [66].

Em contraponto, Fleck e Eifler observaram, em outro estudo, que essas mesmas tensões compressivas residuais apresentaram relaxação durante os ciclos de deformação decorrentes de uma aplicação dinâmica de forças, que afetarão um produto em uso, criando defeitos superficiais concentradores de tensão e facilitando a nucleação de trincas de fadiga [20].

Seria possível estender os tratamentos e observações para muitos casos, geralmente multifatoriais, mas isso foge ao escopo do trabalho. É de interesse, sim, apresentar outros trabalhos similares ao longo das discussões dos resultados mais a frente neste documento, principalmente considerando-se que o grupo de pesquisa de implantes do DEMa/UFSCar realizou outros experimentos envolvendo alterações superficiais e desempenho em fadiga para o titânio e suas ligas, tendo em vista a aplicação na área médica. Essas comparações serão realizadas mais adiante, em face dos resultados obtidos e de acordo com resultados obtidos e aplicabilidade caso a caso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fluxograma de atividades

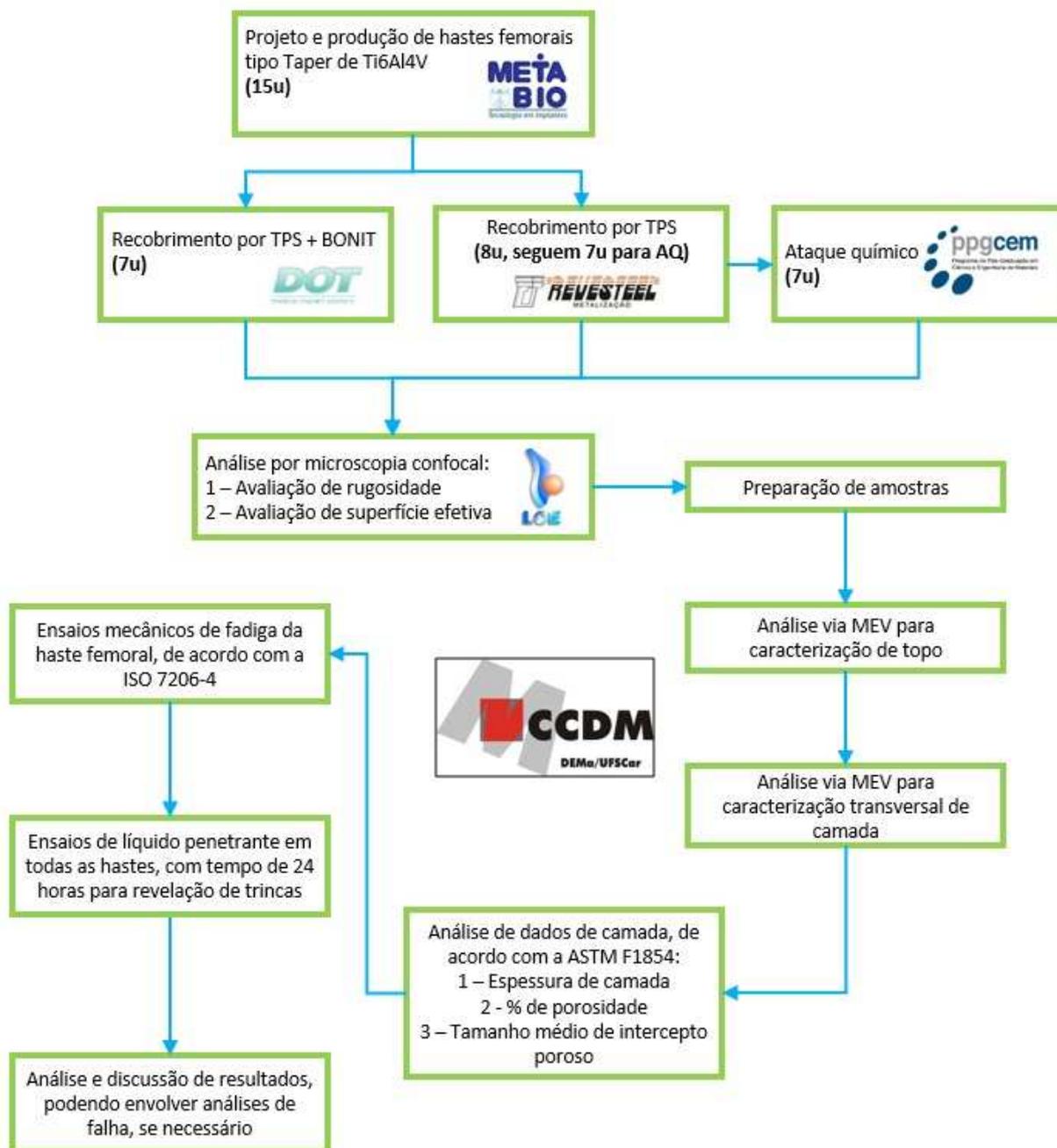


Figura 24 – Fluxograma de atividades (u = unidades).

3.2 Produção das hastes femorais

A matéria prima das hastes ensaiadas é a liga de titânio Ti6Al4V, conhecida como ASTM F136, nomenclatura da norma que especifica suas características, como quantidade nominal de impurezas e propriedades mecânicas mínimas. As 15 hastes femorais modelo Taper foram produzidas nas dependências da empresa Meta Bio Industrial Ltda, em Rio Claro, de acordo com os projetos e processos produtivos regulares da empresa.

A denominação Taper se refere principalmente ao perfil retangular da prótese quando olhada transversalmente, que permite melhoras na fixação primária não cimentada, principalmente no sentido medial – lateral, melhorando bastante a estabilidade torsional do construto prótese – fêmur, nomeadamente a principal preocupação no que diz respeito à fixação do implante durante o uso. O formato do pescoço, logo abaixo do cone, também é característico e permite maior amplitude angular, sem que ocorra travamento entre haste e componente acetabular.

Das hastes produzidas, 7 foram enviadas à Alemanha, para a empresa DOT Coating GmbH, onde passaram pelo processo de *titanium plasma spray* à vácuo (VTPS), que utiliza um pó de titânio comercialmente puro, cujas características e propriedades são especificadas pela norma ASTM F1580, passando depois pelo processo BONIT[®] de recobrimento eletroquímico, gerando e depositando em meio líquido duas fases distintas de fosfato de cálcio, a bruchita e a hidroxiapatita. Todos os procedimentos ocorreram utilizando os projetos e processos produtivos regulares da empresa e depois as hastes foram enviadas de volta ao CCDM.

As outras 8 hastes foram enviadas à Curitiba, onde passaram pelo processo de TPS em meio atmosférico (ATPS) na empresa Revesteel Indústria e Comércio Metalização Ltda.; utilizando também pó de titânio comercialmente puro, cujas características e propriedades são especificadas pela norma ASTM F1580. As hastes foram então devolvidas ao CCDM.

Abaixo, são apresentadas fotos das hastes nas duas condições citadas nos parágrafos anteriores, com fotos mais detalhadas para as áreas recobertas.



Figura 25 - Haste Femoral TPS+HA – 7 unidades.



Figura 26 - Área recoberta TPS+HA em detalhe.



Figura 27 - Haste Femoral TPS – 14 unidades.



Figura 28 - Área recoberta TPS em detalhe.

Das 8 hastes TPS, 7 passaram por um dos protocolos de ataque químico aplicado por Oliveira, D. P. em sua tese de doutorado (2013) [56], que teve sua escolha (5A e 5B) explicitada na revisão bibliográfica. A sequência de procedimentos, cujos detalhes foram buscados na tese de doutorado de Oliveira, D. P. seguem conforme abaixo [56]. As fotos apresentam sempre 6 hastes, pois uma delas foi atacada anteriormente, em separado, para testar a viabilidade das montagens realizadas:

1 – As hastes foram protegidas por uma fita de teflon nos locais em que não se desejava que o ataque químico agisse.

2 – Elas foram então submergidas em solução de ácido fosfórico concentrado (85%) e mantidas a $80 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ por 30 minutos com a ajuda de uma placa de aquecimento, medindo-se a temperatura com um termômetro. Adicionou-se a solução até que ela cobrisse a área de interesse das próteses, dentro de béqueres de 300 ml, depois cobrindo-os cada um com um vidro de relógio. Abaixo, uma imagem antes do ataque ácido.



Figura 29 - Hastes femorais antes do ataque ácido.

3 – Depois do ataque inicial, outras soluções, de NaOH 10 mols/L, foram preparadas a partir de NaOH sólido em outros béqueres. As próteses foram então mergulhadas nessa nova solução e os recipientes foram colocados dentro de uma estufa com ajuste de temperatura digital para 60°C e mantidas ali por 24 horas.

4 – As hastes foram então retiradas do tratamento alcalino e postas para secar ao ar por outras 24 horas.

As fotos abaixo apresentam parte das amostras durante a secagem, depois uma haste após a secagem e, por fim, uma foto detalhada da região atacada.



Figura 30 - Próteses após ataque químico 5B de Oliveira, D. P. [56].



Figura 31 - Haste femoral após ataque químico 5B [56].



Figura 32 - Área recoberta TPS em detalhe.

Daqui em diante as próteses que passaram apenas pelo *plasma spray* de titânio serão chamadas de TPS, enquanto que aquelas que passaram também pela deposição de bruchita/hidroxiapatita serão chamadas de TPS+HA e as

outras, que passaram por ataque químico após *plasma spray* serão chamadas de TPS+AQ.

3.3 Caracterização das hastes por microscopia confocal

Utilizou-se um microscópio confocal a laser da marca OLYMPUS – LEXT OLS 4000 com lentes objetivas MPLFLN para a obtenção de imagens, com ampliação de 10x, das superfícies recobertas de uma haste acabada em cada condição de tratamento, em 5 diferentes regiões de um lado aleatoriamente determinado para cada recobrimento, sem definição rigorosa de posição, nomeadamente “vértice inferior direito” (1), “vértice inferior esquerdo” (2), “vértice superior direito” (3), “vértice superior esquerdo” (4) e “centro” (5). Uma foto esquemática apresenta essas regiões abaixo. Os números relacionados serão utilizados quando houver necessidade de indicar de onde veio uma dada foto.



Figura 33 - Regiões de onde foram tiradas as fotos utilizando o microscópio confocal, em cada amostra utilizada.

Assim, cada condição de tratamento ficou com 5 imagens, sendo que para todas elas foram feitas reconstruções 3D das superfícies estudadas. Essas reconstruções foram utilizadas para comparações qualitativas iniciais nos resultados, seguindo-se então às outras etapas.

3.3.1 Medições de rugosidade

As medições de rugosidade foram realizadas em 6 perfis lineares, 3 paralelos ao eixo x da imagem e outros 3 paralelos ao eixo y, sempre equidistantes entre si, conforme se pode ver na Figura 34, abaixo. Isso conduz a um total de 30 perfis lineares medidos para cada tratamento testado.

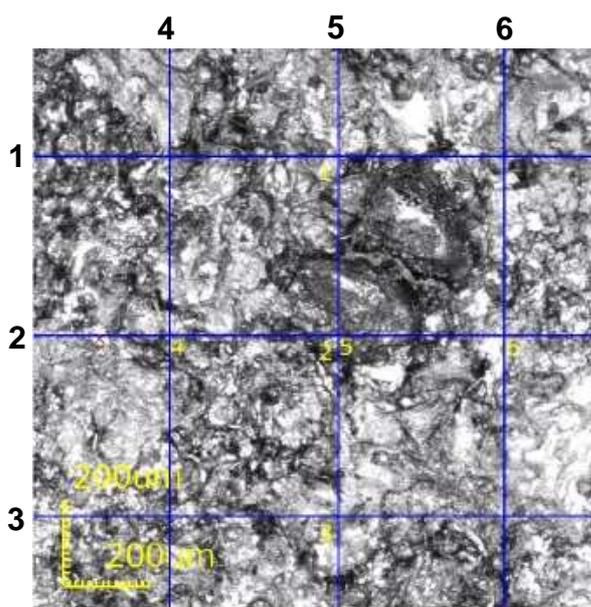


Figura 34 - Indicação das medições lineares de rugosidade.

Nos resultados, as medições estarão apresentadas usando os números da Figura 34. Para as medições não foram aplicados filtros de perfil (λ). As laterais das imagens obtidas possuem $1280 \mu\text{m} \times 1280 \mu\text{m}$, ou seja, representa uma área de pouco mais de $1,6 \text{ mm}^2$, somando, portanto 8 mm^2 cobertos pelas medições na face aleatoriamente determinada de cada prótese.

Para cada perfil linear foram avaliados 4 parâmetros de rugosidade, conforme descrito abaixo.

R_a : média aritmética dos valores absolutos dos desvios de altura do perfil. Ou seja, se R_a fosse zero, o perfil seria perfeitamente liso. Esse perfil é o indicador mais utilizado de rugosidade e foi escolhido principalmente por fornecer uma ideia geral do perfil. Sua aplicabilidade, no entanto, fica restrita sem o uso de outros parâmetros em conjunto. A equação 1, abaixo, apresenta o método de cálculo de R_a .

$$R_a = \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L |Z(x)| dx$$

Equação 1 – Fórmula para o cálculo de R_a .

Onde L é o comprimento total de medição e $Z(x)$ é a função que descreve os desvios da linha média do perfil ao longo desse L .

R_q : raiz da média quadrática dos valores dos desvios de altura do perfil. Consiste numa maneira de descrever as médias dos desvios, como R_a , mas é um parâmetro mais sensível a esses desvios. Pode, portanto, indicar homogeneidade das variações ao redor da linha média, quando seu valor se aproxima de R_a , ou heterogeneidade, quando se mostra muito diferente. A equação 2, abaixo, apresenta o método de cálculo de R_q .

$$R_q = \left[\left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L Z(x)^2 dx \right]^{1/2}$$

Equação 2 – Fórmula para o cálculo de R_q .

Onde L é o comprimento total de medição e $Z(x)$ é a função que descreve os desvios da linha média do perfil ao longo desse L .

R_z : média de altura máxima do perfil. Os parâmetros R_p e R_v medem, respectivamente, o maior pico e o maior vale, avaliados a partir da linha média do perfil, para uma partição do comprimento L . A soma desses parâmetros dá o parâmetro R_t . Quando se faz uma média dos valores R_t das partições, é obtido o parâmetro R_z . Esse parâmetro, acompanhado dos outros, demonstra se os valores extremos de diferença de altura entre picos e vales, ao longo do

comprimento de medição, são muito destoantes dos desvios médios, dando uma ideia de sua dispersão de valores pela comparação entre $R_z/2$ e R_q ou R_a .

R_{sk} : medida de assimetria do perfil ao redor da linha média. Ou seja, se a distribuição de picos e vales ao redor da linha média do perfil fosse idêntica, esse valor seria zero. Quando o parâmetro dá acima de zero, ele está indicando que há mais picos do que vales no perfil, ao passo que se der abaixo, indica mais vales do que picos. Junto com os outros, é um parâmetro valioso para entender se há mais picos indo em direção ao tecido ósseo que inicia sua regeneração, potencializando o efeito de capilaridade, ou se ocorre predominância de vales, exigindo mais da capacidade regenerativa dos tecidos.

Para todos os parâmetros foram calculados a média dos valores medidos, seus desvios-padrão, suas variâncias e respectivos intervalos de confiança de 95% para as médias.

3.3.2 Medições de superfície efetiva

Os valores de superfície efetiva foram também retirados das imagens obtidas por microscopia confocal. Assim, para cada condição de tratamento foram obtidos cinco valores de superfície efetiva e, conseqüentemente, o aumento relativo de superfície representado pela razão entre essa superfície efetiva e a superfície representada pela área de cada foto, $1,6 \text{ mm}^2$, no caso.

Para cada condição de tratamento, foram calculados a média dos valores medidos, seus desvios-padrão, suas variâncias e respectivos intervalos de confiança de 95% para as médias.

3.4 Preparação de amostras e análise por MEV

Nessa etapa, as próteses utilizadas para microscopia confocal foram cortadas com disco de diamante. Para as próteses TPS+AQ e TPS+HA, foram retirados dois corpos de prova de dentro da região recoberta, ao passo que para a prótese de TPS apenas um corpo de prova foi retirado.

O primeiro corpo de prova de cada tipo de haste foi recoberto com ouro via *sputtering* para observações de topo em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O corpo de prova de TPS foi utilizado nesse procedimento.

O segundo corpo de prova, nesse caso apenas para as hastes TPS+HA e TPS+AQ, foi embutido em resina, lixado com lixa de granulometria 1500 e recoberto também com ouro via *sputtering* para observações transversais de camada no MEV.

A Figura 35 apresenta, como exemplo, um par de amostras preparadas para observação transversal.

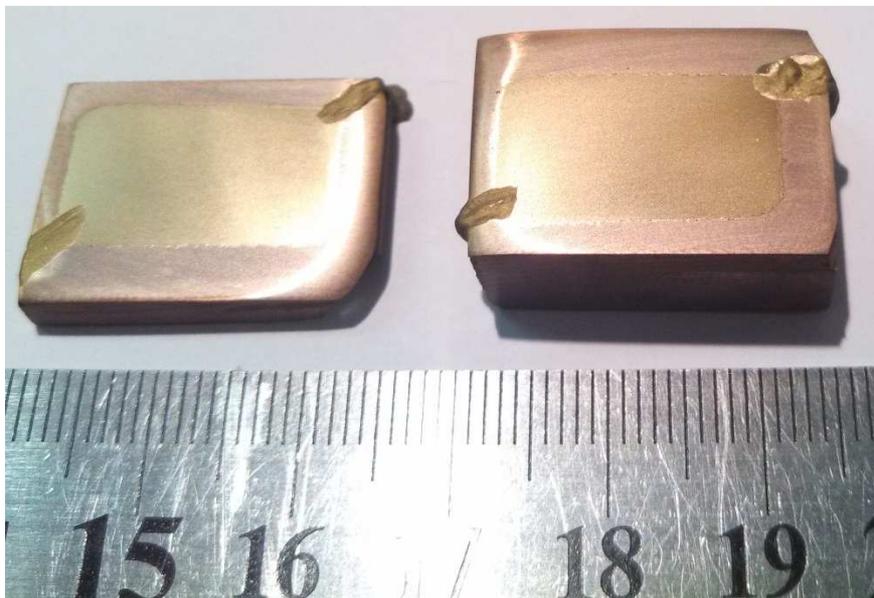


Figura 35 - Amostras preparadas para análise via MEV

3.4.1 Análises de topo via MEV

Os corpos de prova foram levados ao MEV, observados e fotografados em diferentes regiões, sob as ampliações de 120x, 600x, 2000x, 5000x, 10000x e 30000x. As fotos de 120x a 10000x foram tiradas em um microscópio FEI Quanta 400 FEG, ao passo que as fotos de 30000x foram obtidas em um outro microscópio, um Leica Stereoscan 440.

As fotos foram posteriormente comparadas entre si para observações qualitativas sobre a morfologia e topografia dos diferentes recobrimentos.

3.4.2 Análises transversais via MEV pela norma ASTM F1854

Os corpos de prova de TPS+AQ e TPS+HA tiveram suas camadas observadas transversalmente e fotografadas, sempre com aumento de 200x. Foram tiradas 10 fotos de cada camada, ao longo de seu perímetro.

Todo o método foi baseado na norma ASTM F1854 [68], que lida com a avaliação estereológica de camadas porosas em dispositivos médicos. A norma compreende quatro ensaios, três dos quais foram usados na caracterização das camadas, conforme segue.

3.4.2.1 Espessura média de camada

Para cada uma das 10 fotos de cada recobrimento, uma grade de linhas verticais foi sobreposta às imagens, com uma separação de 100 μm entre linhas, determinada a partir das escalas das imagens. Para cada linha, mediu-se a distância da interface com o substrato até o último contato com qualquer parte sólida do recobrimento com a ajuda do programa Photoshop CC, realizando-se conversões entre números de pixels e distâncias em μm .

Assim, foram realizadas no total 170 medições de espessura em cada amostra de recobrimento. A partir dessas 170 medições, foi calculada a média, o desvio padrão, a variância e o intervalo de confiança de 95% da média. Na seção de resultados será apresentada uma foto de exemplo das medições.

3.4.2.2 Porcentagem volumétrica de vazios

Para cada uma das 10 fotos de cada recobrimento, foi realizada uma contagem de pixels no programa Photoshop CC, com a ajuda de um sistema de análise de imagens por diferença de tonalidade, que realiza seleção automática de pixels dentro de um certo espectro determinado de cores.

A primeira seleção, feita manualmente no programa, disse respeito à quantidade total de pixels na região de recobrimento, que foi então anotada para cada imagem.

Depois, usou-se o ajuste de contraste do programa para uma melhor diferenciação das regiões de porosidade dos recobrimentos, seguindo-se então de uma verificação da seleção feita pelo programa, para o ajuste fino das imagens e eliminação de falsos positivos e negativos deixados por ele.

Considerou-se, para efeito de análise, todos os poros fechados do sistema, inclusive aqueles que exibissem conexão indireta com a superfície, geralmente através de túneis estreitos no perfil obtido.

Feitas e ajustadas as seleções, contou-se o número de pixels pertencentes às regiões de vazios, dividindo-se então esse valor pelo do total de pixels na região de recobrimento dentro da imagem, levando à porcentagem volumétrica de vazios nos recobrimentos. Depois de feito isso para as 10 fotos de cada recobrimento, foi calculada a média, o desvio padrão, a variância e o intervalo de confiança de 95% da média. Na seção de resultados será apresentada uma foto de exemplo das medições.

3.4.2.3 Tamanho médio de intercepto poroso

Com as imagens já tratadas para a última análise, foi utilizado o Photoshop CC para sobrepor à cada imagem uma grade de linhas horizontais espaçadas a cada 10 μm , que deveria ocupar no mínimo 50% da área de recobrimento.

De acordo com a metodologia, depois de sobrepostas as grades, toda vez que uma linha cruzou um espaço vazio, mediu-se a distância entre as duas regiões sólidas de recobrimento mais próximas pelas quais essa linha passou para entrar e sair da área de vazio. De posse de todas as medidas realizadas para cada grupo de 10 imagens, calculou-se a média, o desvio padrão, a variância e o intervalo de confiança de 95% para cada conjunto de dados. Na seção de resultados será apresentada uma foto de exemplo das medições.

A quantidade de medições para cada recobrimento foi altamente variável, devido à possibilidade de nem sempre a grade fixa de linhas atingir todos os vazios de cada imagem de cada grupo. Ainda assim, todos os dados de TPS+AQ e TPS+HA obtidos ao longo da análise de cada foto foram trabalhados juntamente para se determinar os valores utilizados mais a frente, na seção de resultados e discussões.

3.5 Ensaios mecânicos da norma ABNT NBR ISO 7206-4

Os ensaios mecânicos de fadiga das hastes TPS+AQ e TPS+HA foram realizados no CCDM, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 7206-4: 2011. Foram ensaiados os outros 6 corpos de prova produzidos para cada recobrimento, através de montagem das hastes, junto com cabeças modulares que foram produzidas pela Meta Bio Industrial Ltda, usando seus projetos e processos regulares. Essa montagem foi realizada em copos metálicos, utilizando cimento ósseo para fixação das próteses, tendo os ensaios sido realizados em meio seco e temperatura ambiente [60]. A montagem é apresentada esquematicamente na Figura 36, abaixo.

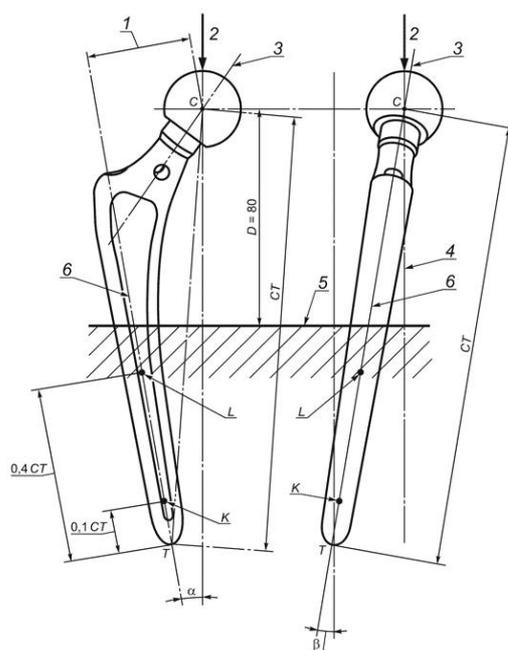


Figura 36 - Montagem do ensaio de fadiga da haste

A Tabela 4 apresenta os valores que foram utilizados para a realização dos ensaios, de acordo com o tamanho e classificação das hastes. As 12 próteses foram ensaiadas utilizando esses parâmetros. A Figura 37, logo depois da Tabela 4, apresenta o dispositivo de posicionamento das próteses.

Tabela 4 - Parâmetros do ensaio de fadiga da haste [60]

| | |
|--|-------------------|
| Distância D | 80 mm |
| Ângulo α | 10° |
| Ângulo β | 9° |
| Força Máxima | 2300 N |
| R | 0,1 |
| Frequência | 15 Hz |
| Número de ciclos (<i>run out</i>) | 5x10 ⁶ |
| Limite de deflexão da haste para interrupção de ensaio | 5 mm |

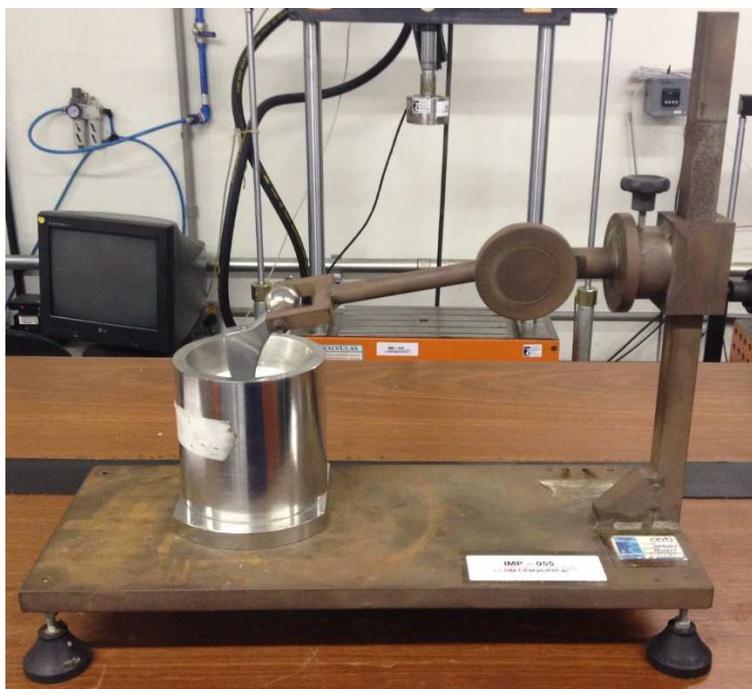


Figura 37 - Dispositivo de posicionamento das próteses

Depois de posicionada, a prótese passa 24 horas segregada, enquanto o cimento ósseo atinge o término de sua reação. Depois disso, as próteses são ensaiadas e, para que haja aprovação, todos os corpos de prova devem sobreviver aos 5 milhões de ciclos. Esse valor de ciclos representa aproximadamente 2 anos de uso da prótese de quadril, que é o tempo máximo para ocorrência de osseointegração total, segundo a literatura [63].

A Figura abaixo demonstra uma das próteses já posicionada no copo, antes do ensaio.



Figura 38 - Prótese após posicionamento

Logo depois, a última Figura apresenta uma haste preparada para o início do ensaio. As hastes foram paralelamente ensaiadas em máquinas Instron e Brasválvulas no laboratório de implantes do CCDM.



Figura 39 - Haste femoral pronta para início de ensaio

Após os ensaios, todas as próteses passaram por ensaio de líquido penetrante, tendo sido segregadas por 24 horas para tempo de revelação de trincas, caso houvesse alguma.

3.6 Análises de dados após ensaio e discussão

Com os ensaios terminados e as superfícies caracterizadas, foram desenvolvidas as discussões, para que se refutasse ou não a hipótese de que o recobrimento TPS+AQ diminuiria a vida em fadiga da haste, diante de um método normalizado de ensaio mecânico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise de perfis de rugosidade via microscopia confocal

Primeiramente são apresentadas reconstruções 3D representativas dos três diferentes tipos de modificação testados no trabalho, de acordo com as regiões fotografadas via microscopia confocal. As imagens utilizadas foram as retiradas da região 5 apresentada na Figura 33.

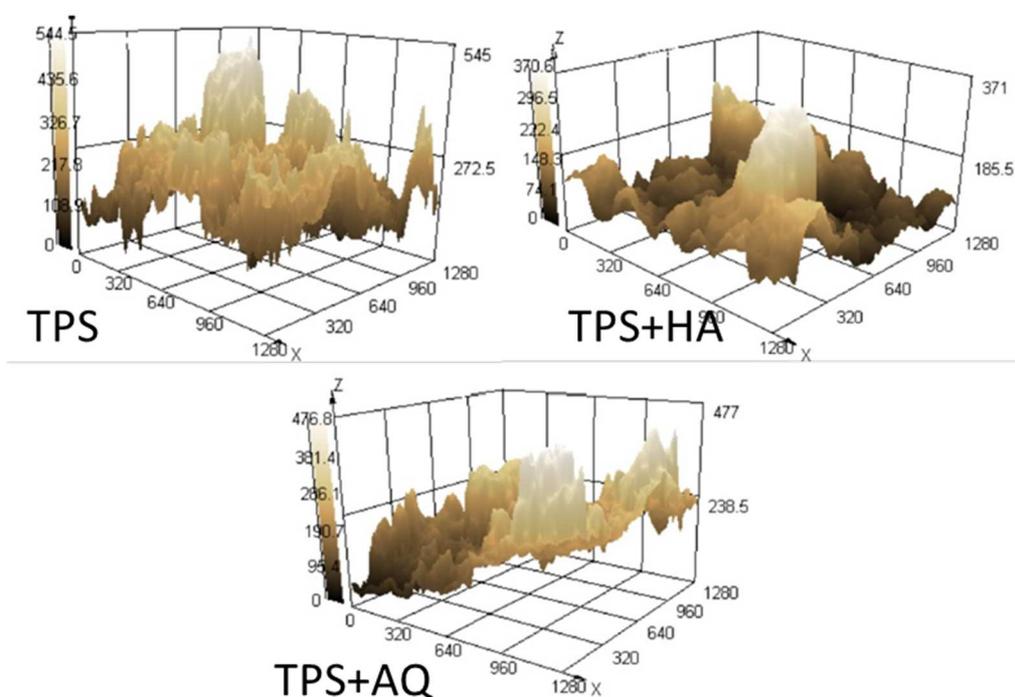


Figura 40 - Reconstruções 3D representativas dos resultados dos tratamentos.

Comparando as imagens, nota-se que, aparentemente a superfície mais rugosa pertence ao tratamento TPS, o que não seria intuitivo no início. Há uma tendência ao achatamento das superfícies e suavização dos picos e vales após tanto o recobrimento com HA quanto o ataque químico.

Da mesma maneira que os picos são mais agudos para o tratamento por TPS apenas, também se nota vales mais agudos. Por sinal, a estrutura que passou por ataque químico sugere ter poucos vales e demonstra uma ondulação significativa na região fotografada, denotada pelo plano inclinado.

Essa característica de plano inclinado apareceu em 4 das 5 fotos de TPS+AQ, contra 1 foto de TPS e nenhuma foto de TPS+HA, o que parece indicar um estímulo do ataque químico à criação de maiores ondulações nos perfis de rugosidade.

Para se obter mais informações quantitativas, são apresentados os resultados das análises de rugosidade para cada um dos parâmetros citados nos métodos, incluindo os tratamentos estatísticos pertinentes. Deve-se lembrar que foram efetuadas 30 medidas para cada parâmetro analisado, para cada tratamento superficial.

Os resultados são inicialmente apresentados na forma de tabelas, passando depois para a forma gráfica. As barras de erro nas médias representam o intervalo de confiança de 95%, que indica um intervalo de valores dentro dos quais há 95% de probabilidade de que esteja o valor da média populacional para a grandeza medida.

Seguem-se os resultados para Ra.

Tabela 5 - Valores de Ra para diferentes recobrimentos.

| Ra | Intervalo de confiança 95% (μm) | | | D.P. (μm) | Var. (%) | IC 95% (μm) |
|--------|--|-------|------|------------------------|----------|--------------------------|
| | LIIC | Média | LSIC | | | |
| TPS | 38,5 | 46,3 | 54,1 | 21,4 | 46,1% | 7,8 |
| TPS+HA | 40,4 | 46,0 | 51,5 | 15,1 | 32,8% | 5,5 |
| TPS+AQ | 35,7 | 41,5 | 47,4 | 16,1 | 38,8% | 5,9 |

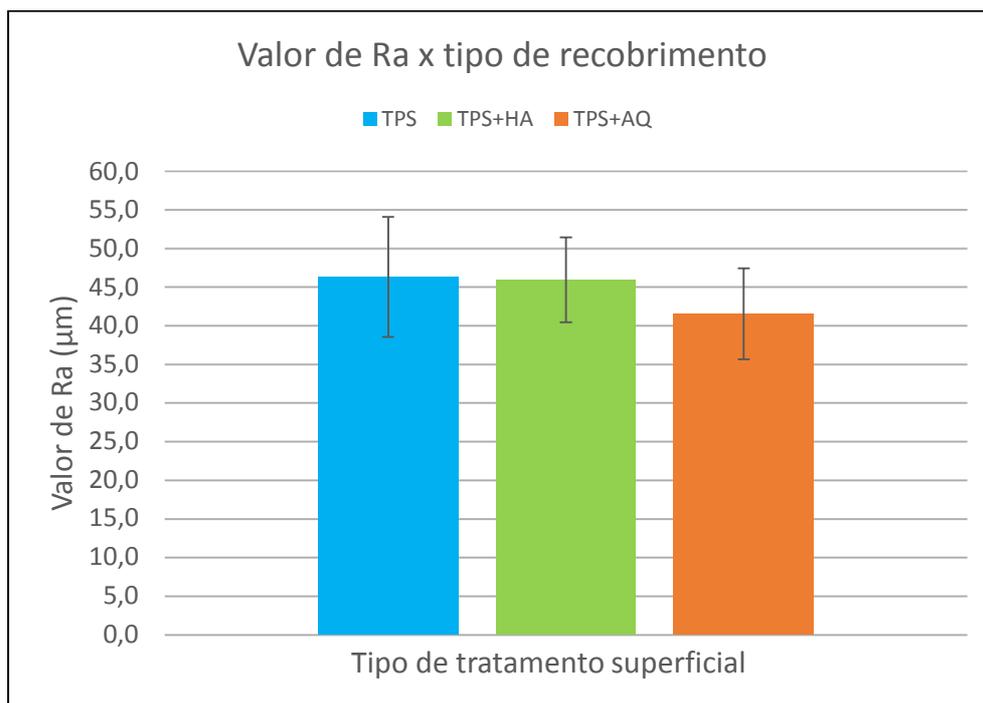


Figura 41 - Valor de Ra por tipo de recobrimento.

A análise de Ra para os diferentes recobrimentos mostra que ao se observar os desvios médios com os intervalos de confiança, de fato o tratamento por TPS é o que leva à superfície mais desigual. Essa impressão é mantida, mesmo em face dos valores de TPS+HA estarem muito próximos, pois a variância do TPS é a maior, enquanto a variância do TPS+HA é a menor, o que faz muito sentido ao se observar os perfis 3D construídos.

Vale lembrar que a variância representa uma medida da dispersão de aproximadamente 2/3 dos valores unitários da população ao redor da média obtida. Assim, enquanto o TPS é o mais desigual dos perfis e apresenta a maior variação de valores ao redor da média, o tratamento TPS+HA se manteve com perfil de rugosidade próximo, mas com variância consideravelmente menor ao redor da média, ou seja, o recobrimento por deposição eletroquímica de HA indica ter um efeito suavizador nas superfícies.

Por fim, o tratamento com ataque químico parece ter sido o que mais achatou as superfícies, mas denota menor controle ao fazê-lo, com variância entre os outros dois tratamentos. Ainda assim, a variação de valores entre os três tratamentos pode ser considerada leve, o que indica que tanto o

recobrimento eletroquímico por HA quanto o ataque químico parecem não afetar muito a rugosidade média, principalmente determinada pelo primeiro recobrimento via TPS.

Em seu trabalho, Strnad et al encontraram um valor de Ra de 8,3 μm para amostras de titânio puro recobertas com hidroxiapatita aspergida por plasma spray [38]. Já Mittal et al, encontraram um valor de Ra de $5,52 \pm 0,45 \mu\text{m}$ para suas 20 medições em amostras de titânio puro recobertas com hidroxiapatita aspergida por plasma spray [37].

Guéhenneq et al, em sua revisão a respeito de métodos para aumento de rugosidade em superfície de implantes dentários citam o método de plasma spray de titânio sobre substratos da liga Ti-6Al-4V, que leva a rugosidades com valores de Ra de aproximadamente 7 μm [39].

Elias et al realizaram um ataque ácido envolvendo HCl + H₂SO₄ sobre superfícies de titânio puro e observaram um valor de Ra de $0,51 \pm 0,10 \mu\text{m}$ contra um valor de $0,65 \pm 0,11 \mu\text{m}$ de amostras apenas usinadas [69]. Apesar de não terem aplicado recobrimentos anteriores, como TPS, parece que o ataque possui algum efeito leve de achatamento de superfície, parecido com o que se observou no presente trabalho.

Chama a atenção a baixa concordância de valores encontrados com os observados no presente trabalho, mas deve-se lembrar que, via de regra, os autores utilizam rugosímetros ou perfilômetros para as medidas, ao passo que esse trabalho utilizou um microscópio confocal. Ao contrário de um instrumento de toque, que não conseguirá acessar os detalhes da superfície, a imagem gerada no microscópio fica limitada apenas por sua resolução e ampliação para distinguir características dessa superfície.

Além disso, não se sabe que tipos de filtros de perfil outros autores utilizaram, mas no presente trabalho não se utilizou tais filtros, o que talvez tenha gerado as ondulações nas reconstruções 3D de TPS+AQ. Considera-se, no entanto, a falta de uso de filtros como uma possibilidade de melhor caracterização e comparação entre as superfícies estudadas, pois entende-se que os filtros possuem mais valor em medições normalizadas para demonstrações de conformidade.

Por fim, não há como saber os parâmetros utilizados nos processos de plasma spray sendo comparados, o que adiciona mais um grupo de variáveis. Mesmo o trabalho mais comparável, citado por Guéhenec, apresentou valores consideravelmente dissimilares dos encontrados no presente trabalho.

Seguem-se os resultados para Rq.

Tabela 6 - Valores de Rq para diferentes recobrimentos.

| Rq | Intervalo de confiança 95% (μm) | | | D.P. (μm) | Var. (%) | IC 95% (μm) |
|--------|--|-------|------|------------------------|----------|--------------------------|
| | LIIC | Média | LSIC | | | |
| TPS | 47,1 | 56,5 | 66,0 | 25,9 | 45,9% | 9,5 |
| TPS+HA | 48,0 | 54,7 | 61,3 | 18,1 | 33,1% | 6,6 |
| TPS+AQ | 43,2 | 49,9 | 56,7 | 18,5 | 37,1% | 6,8 |

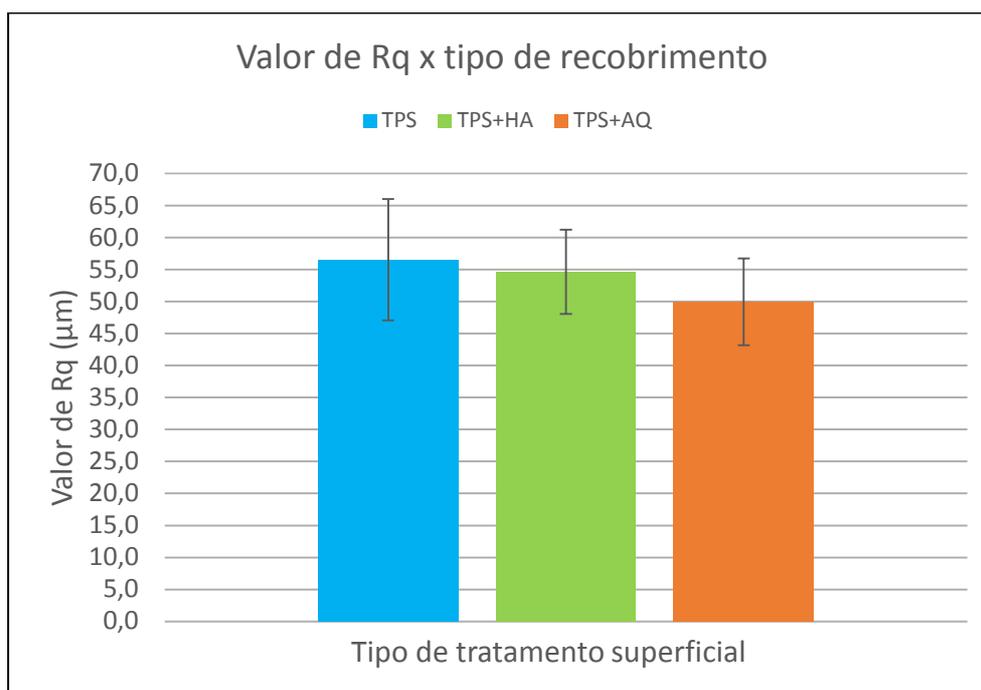


Figura 42 - Valor de Rq por tipo de recobrimento.

A análise dos dados de Rq, por sua vez, é bastante concordante com o observado para Ra, com a esperada acentuação da leitura das variações ao redor do perfil médio, levando a valores numéricos maiores. O tratamento apenas por TPS apresenta maiores valores médios, com intervalo de confiança

mais expandido e maior espalhamento de dados, TPS+HA no meio do caminho, mas apresentando a menor variância dos dados ao redor da média, o que confirma o efeito de suavização dos picos e vales, ao passo que TPS+AQ apresenta menos desigualdades nos perfis, na média, mas um espalhamento pouco maior dos dados ao redor da média, indicado pela menor variância e indicando um nível menor de controle no tratamento do que o oferecido pela deposição eletroquímica de HA.

De maneira geral, o modo como as diferenças entre tratamentos se comportam de maneira proporcional, quando se compara Ra e Rq, indica que o espalhamento de desvios ao redor do perfil médio é bastante homogêneo, além de muito semelhante, ao se comparar os diferentes tratamentos.

Elias et al realizaram um ataque ácido envolvendo HCl + H₂SO₄ sobre superfícies de titânio puro e observaram um valor de Rq de $0,71 \pm 0,07 \mu\text{m}$ contra um valor de $0,81 \pm 0,17 \mu\text{m}$ de amostras apenas usinadas [69]. Apesar de não terem aplicado recobrimentos anteriores, como TPS, o ataque repetiu o efeito leve de achatamento de superfície, parecido com o que se observou para Ra. Atribui-se a diferença brusca de valores ao tratamento anterior por TPS utilizado no presente trabalho e à outras variáveis de medição, conforme já discutido na subseção dedicada à Ra.

Seguem-se os resultados para Rz.

Tabela 7 - Valores de Rz para diferentes recobrimentos.

| Rz | Intervalo de confiança 95% (μm) | | | D.P. (μm) | Var. (%) | IC 95% (μm) |
|--------|--|-------|-------|------------------------|----------|--------------------------|
| | LIIC | Média | LSIC | | | |
| TPS | 197,5 | 228,3 | 259,2 | 84,5 | 37,0% | 30,9 |
| TPS+HA | 182,6 | 207,4 | 232,1 | 67,8 | 32,7% | 24,8 |
| TPS+AQ | 168,6 | 188,6 | 208,5 | 54,7 | 29,0% | 20,0 |

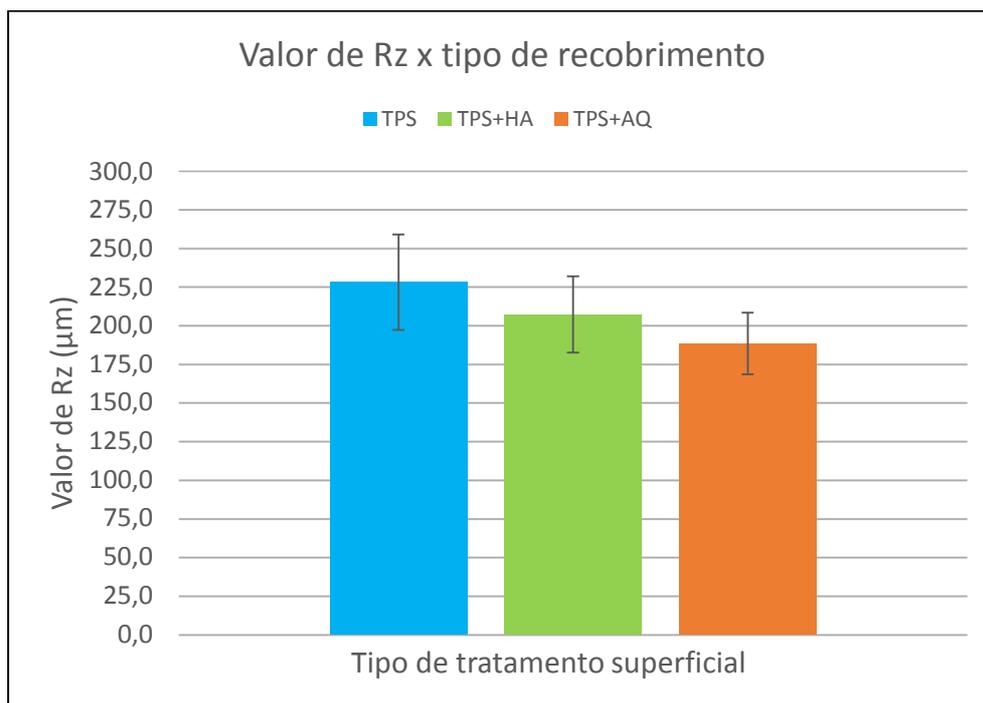


Figura 43 - Valor de Rz por tipo de recobrimento

Observando os dados de Rz, ou seja, a média dos valores de Rt ao longo dos perfis lineares percorridos, conforme explicado nos materiais e métodos do presente trabalho, é possível observar que, no que diz respeito às diferenças entre extremos, a superfície criada via TPS apresentou os maiores desvios mais distantes da linha média, assim como o maior espalhamento de dados ao redor da média desses desvios, o que já era esperado pelas imagens em 3D, ao passo que para o parâmetro Rz o recobrimento por TPS+HA apresentou a 2ª média, como nos outros, mas também a 2ª maior variação de valores ao redor da média, indicando nesse caso menos capacidade de suavização desses valores mais extremos de rugosidade dentro dos perfis medidos.

Por fim, o tratamento de TPS+AQ demonstrou mais acentuadamente o efeito de achatamento, manifestado pelas menores distâncias médias entre os extremos de medição, demonstrando aproximação de fundos de vales e topos de picos, o que é muito interessante do ponto de vista de comportamento em fadiga, pois leva, em média, a descontinuidades menos bruscas e menor potencial de concentração de tensão durante o serviço.

Interessante também notar como os valores de variância estão próximos, indicando dispersão parecida de valores ao redor das médias obtidas para as distâncias extremas da linha média do perfil.

Elias et al realizaram um ataque ácido envolvendo HCl + H₂SO₄ sobre superfícies de titânio puro e observaram um valor de Rz de 5,09 ± 0,46 µm contra um valor de 6,09 ± 0,37 µm de amostras apenas usinadas [69]. Apesar de não terem aplicado recobrimentos anteriores, como TPS, o ataque repetiu o efeito leve de achatamento de superfície, parecido com o que se observou para Ra e Rq. Atribui-se a diferença brusca de valores ao tratamento anterior por TPS utilizado no presente trabalho e à outras variáveis de medição, conforme já discutido na subseção dedicada à Ra.

Seguem-se os resultados para Rsk.

Tabela 8 - Valores de Rsk para diferentes recobrimentos.

| Rsk | Intervalo de confiança 95% (µm) | | | D.P. (µm) | Var. (%) | IC 95% (µm) |
|--------|---------------------------------|-------|-------|-----------|----------|-------------|
| | LIIC | Média | LSIC | | | |
| TPS | -0,040 | 0,122 | 0,284 | 0,443 | 362,5% | 0,162 |
| TPS+HA | -0,052 | 0,134 | 0,320 | 0,510 | 380,5% | 0,186 |
| TPS+AQ | 0,162 | 0,319 | 0,476 | 0,430 | 134,6% | 0,157 |

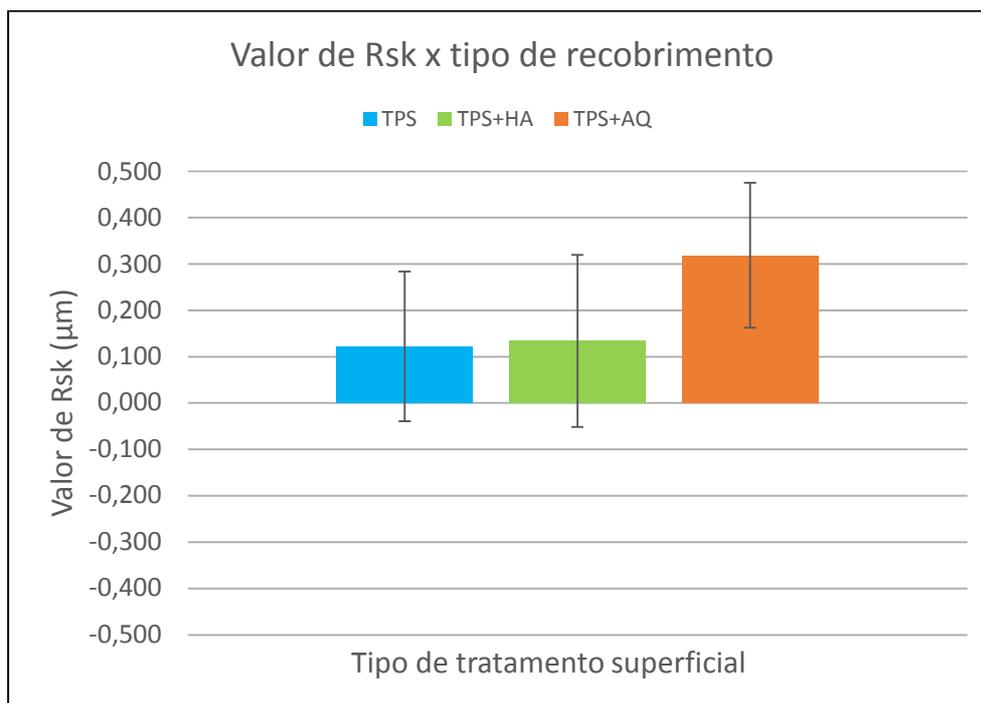


Figura 44 - Valor de Rsk por tipo de recobrimento.

Fechando as interpretações para dados de rugosidade, a medida de assimetria dos perfis revela uma mudança interessante: por um lado, tratamentos de TPS e TPS+HA continuam bastante proporcionais entre si, com a medição de assimetria demonstrando que a distribuição de ocorrência entre picos e vales é bastante equilibrada, com uma leve tendência à maior formação de picos.

Por outro lado, a capacidade do tratamento de TPS+AQ para produzir muito mais picos do que vales é muito interessante, pois pode potencializar a alta molhabilidade obtida no trabalho de Oliveira [56], a 2ª maior molhabilidade entre os ataques químicos testados, melhorando a oferta de superfície para o carreamento, por via sanguínea através do contato com osso trabecular, de fatores de regeneração que aceleram os processos de osseointegração.

O fato de o limite inferior do intervalo de confiança para TPS+AQ estar acima das médias dos outros dois tratamentos, aliado ao fato de ter de longe a menor variância dos três casos estudados, demonstra a predominância consistente de picos na superfície, o que é muito positivo para o melhor aproveitamento do aumento efetivo de área de contato, que é estudado adiante,

fornecendo uma maior e melhor interface para a deposição e o remodelamento ósseo ao redor do implante.

De maneira geral, pode-se afirmar que a superfície de TPS+AQ é a mais achatada, mas não necessariamente a de desvios mais suaves, o que se vê pelas comparações de Ra, Rq e Rz, além das construções 3D. Além disso, ela é projetada para fora, o que é muito positivo para estimular a osseointegração ao redor do implante.

Por fim, o estímulo à osteogênese induzido pelo ataque químico, conforme observado no trabalho de Oliveira [56] indica claramente que apenas rugosidade não é o único determinante principal no sucesso da osseointegração, mas também seu conjunto com a topografia superficial, que pode ser expressa de diversas maneiras através das relações entre os diferentes parâmetros de rugosidade existentes.

Mais adiante serão apresentados os resultados das imagens realizadas por MEV, para aumentar a robustez e coesão das análises decorrentes dos valores de parâmetros de rugosidade, que são também concernentes aos aspectos topográficos das superfícies analisadas.

4.2 Análise de superfície efetiva via microscopia confocal

Foram realizados os cálculos para definir a razão entre a área de superfície efetiva dos recobrimentos, medida pelo microscópio confocal, e a área de imagem, de aproximadamente 1,6 mm². Essa razão levou a um aumento percentual de área superficial, que representa o aumento potencial de área de contato entre osso e implante. Para cada recobrimento foram feitas 5 medições no microscópio confocal.

O resultado é inicialmente apresentado na forma de tabela, passando depois para a forma gráfica. As barras nas médias representam o intervalo de confiança de 95%. São também apresentados o desvio-padrão, a variância e a representação dos intervalos de confiança na forma de tabela.

Tabela 9 – Aumento de área de superfície para cada recobrimento.

| | Aumento efetivo de área superficial | | | | | |
|--------|-------------------------------------|-------|-------|----------|----------|------------|
| | Intervalo de confiança 95% (%) | | | | | |
| | LIIC | Média | LSIC | D.P. (%) | Var. (%) | IC 95% (%) |
| TPS | 65,6 | 88,4 | 111,2 | 25,5 | 28,9 | 22,8 |
| TPS+HA | 37,7 | 52,1 | 66,6 | 16,2 | 31,0 | 14,5 |
| TPS+AQ | 61,0 | 68,3 | 75,6 | 8,2 | 12,0 | 7,3 |

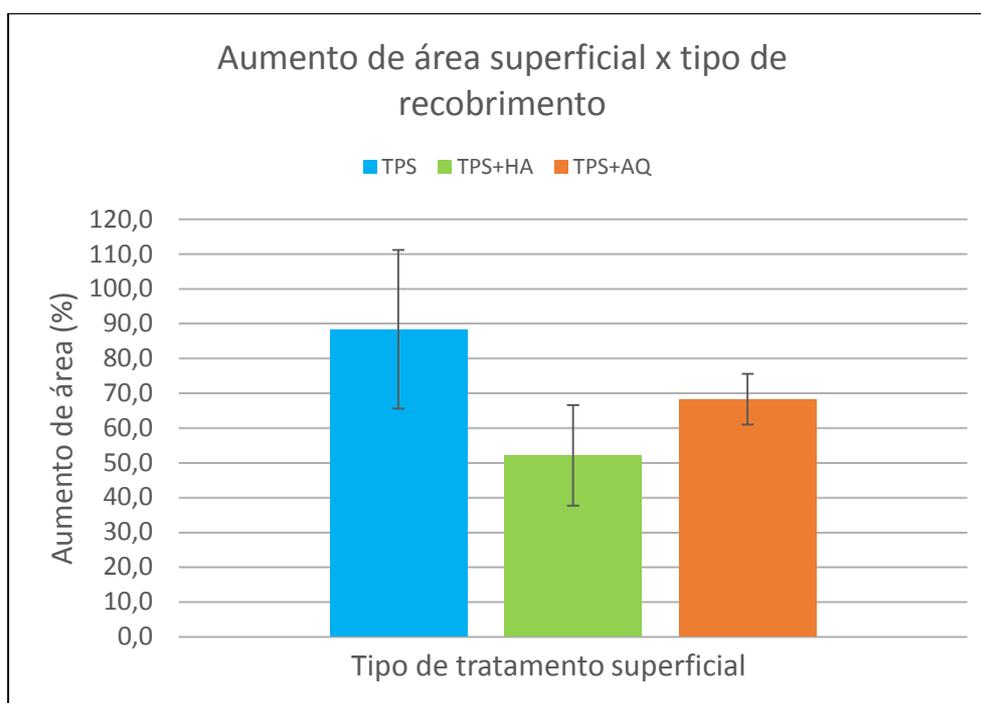


Figura 45 – Aumento de área de superfície por tipo de recobrimento.

A partir da análise dos resultados, nota-se que o recobrimento apenas com TPS obteve o maior aumento de área efetiva, ao passo que, indo na contramão dos resultados de rugosidade, o recobrimento de TPS+AQ obteve maior aumento de área do que o recobrimento de TPS+HA.

Assim, apesar do ataque com TPS+HA possuir uma característica maior de controle sobre as mudanças de superfície, os ataques químicos apresentam desempenho superior na criação de área extra de contato para os ossos ao redor do implante. Como já exposto algumas vezes ao longo do trabalho, essa característica é de extremo interesse.

O fato de o ataque químico ter diminuído a área efetiva, se forem considerados os resultados para TPS, decorre do processo de achatamento discutido na seção sobre rugosidade, que acaba por ocorrer à medida que os ataques consomem regiões da superfície e criam outras topografias, como poderá ser melhor observado pelas imagens de MEV. Entende-se, inclusive com base nos resultados de Oliveira [56], que essa troca moderada de rugosidade/área por topografias específicas é benéfica no quadro geral do processo de osseointegração e ancoragem das próteses.

Outro ponto de destaque, que indica um ótimo nível de controle do ataque químico, é a variância muito baixa obtida para TPS+AQ, menos da metade encontrada para o processo TPS, assim como o intervalo de confiança consideravelmente mais restrito, o que indica alto nível de repetitividade, sem um grande refinamento ou elaboração do processo.

Portanto, esses resultados são um ótimo indicador do ponto de vista da aplicação futura dessa tecnologia em meio produtivo de escala. Com ganhos de área constantes e pouco variáveis entre si, é provável que a estrutura topográfica alterada pelos ataques químicos também exiba alta repetitividade, o que será checado na seção a seguir.

Por fim, os valores de rugosidade obtidos também são consideravelmente mais altos do que os encontrados por Oliveira [56], no entanto ele não utilizou o recobrimento por TPS anteriormente aos tratamentos. Mais do que isso, é interessante notar que especificamente em seus tratamentos sobre superfícies de Ti-6Al-4V com o protocolo 5B, foram obtidas as maiores rugosidades.

4.3 Análise de imagens de topo via MEV

Seguem as imagens obtidas via MEV. As fotos foram rotacionadas para facilitar comparações. As imagens foram divididas em três figuras, nas quais são comparados três a três os resultados obtidos em cada nível de ampliação para cada um dos recobrimentos testados. Na última figura, número 48, não há imagens de TPS+HA, pois não havia mais detalhes de interesse na superfície.

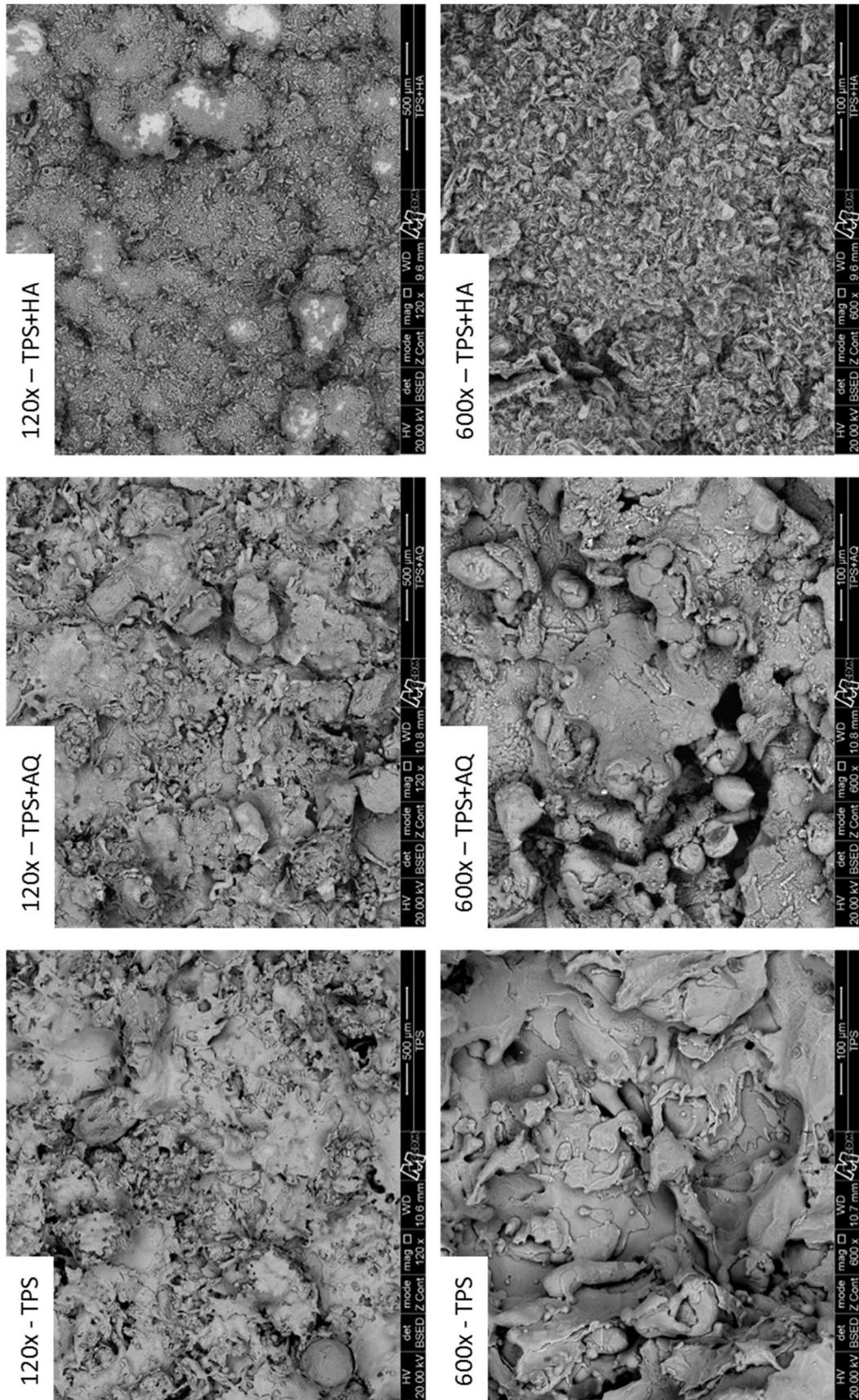


Figura 46 - Imagens obtidas via MEV para cada recobrimento (parte 1).

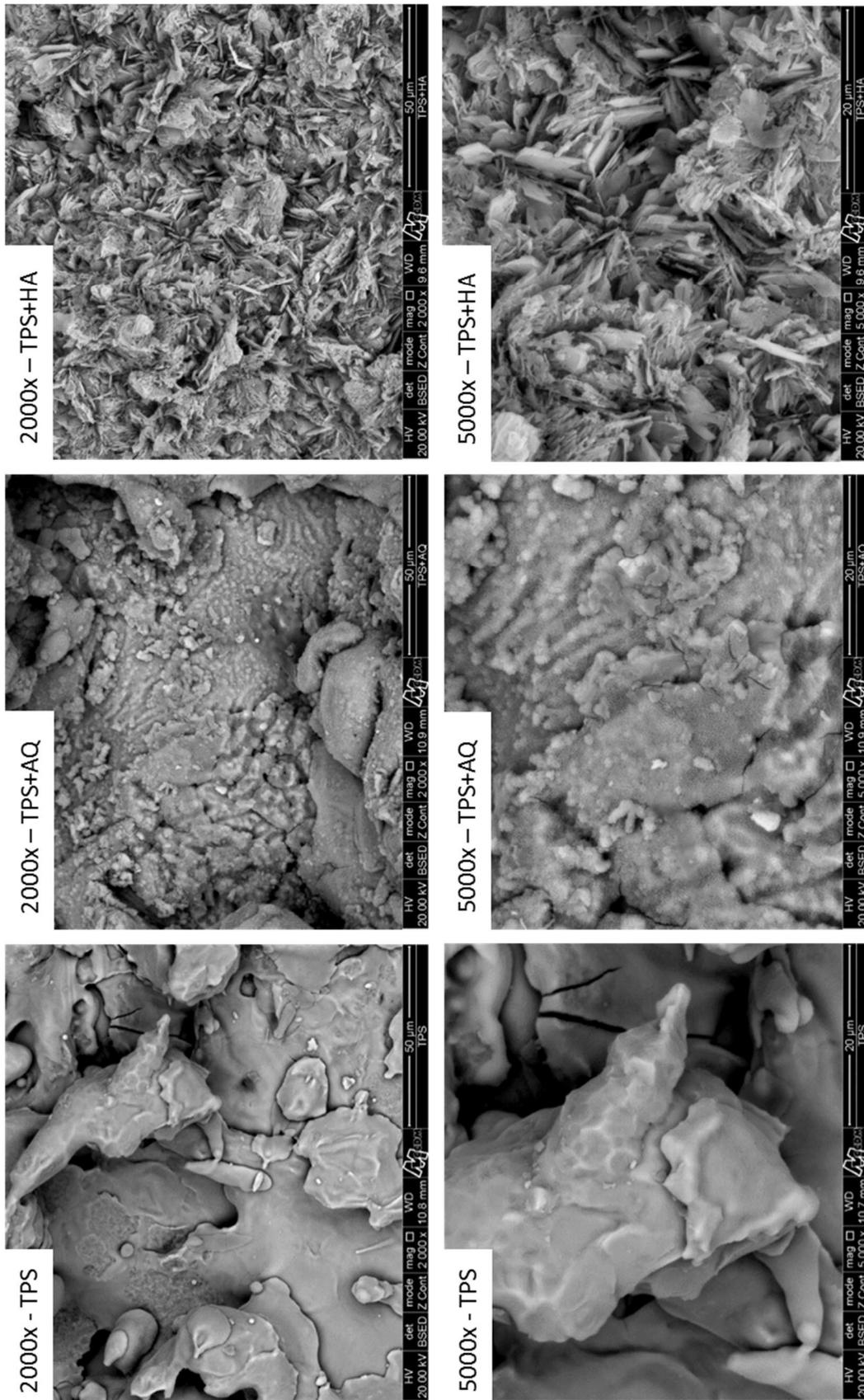


Figura 47 - Imagens obtidas via MEV para cada recobrimento (parte 2).

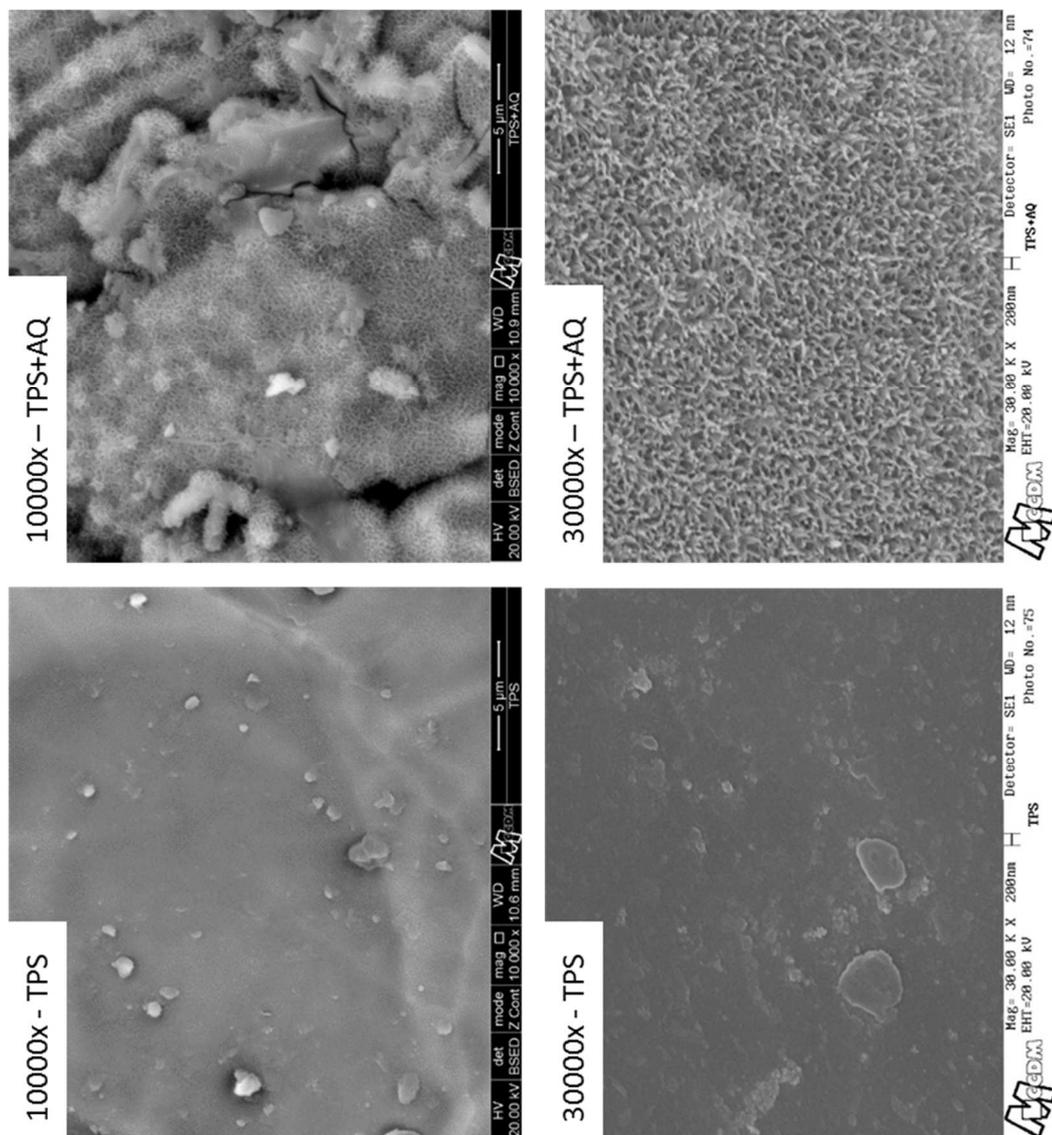


Figura 48 - Imagens obtidas via MEV para cada recobrimento (parte 3).

Analisando as imagens para o recobrimento de TPS, pode-se notar claramente a estrutura formada por partículas lançadas sob alta velocidade e temperatura contra o substrato, os chamados *droplets*. Pode-se divisar com facilidade seu posicionamento e também notar que cada um deles atingiu a superfície a uma temperatura diferente, devido ao estado de deformação altamente variado sob os quais sua temperatura abaixa, fazendo com que possuam uma miríade de formatos, se empilhando de maneira aleatória. Essa

disposição e o método pelo qual ela é obtida criam as topografias alternantes da superfície, assim como inúmeras regiões de porosidade.

No entanto, é fácil notar que a alteração topográfica causada pelo TPS atinge praticamente apenas a escala micrométrica, entrando muito pouco na escala submicrométrica, como se percebe na figura 47 para a ampliação de 5000x, não indo abaixo de valores por volta de 5 μm . Trincas, por sua vez, são perceptíveis entre 600x e 5000x de ampliação, indicando um provável impacto da extração de calor em taxas diferentes durante o resfriamento, após o processo TPS, como discutido por Park et al [27]. Além disso, para as ampliações da figura 48, já não há características topográficas de importância a serem identificadas nas imagens.

Pela análise das superfícies de TPS+HA, a partir das ampliações de 120x e 600x, pode-se notar o motivo da diminuição dos desvios da linha média na medição de rugosidade, devido à deposição das camadas de fosfato de cálcio, principalmente a bruchita, que forma as inúmeras agulhas vistas nas imagens, que se deposita sobre as estruturas abaixo. A dispersão dessas agulhas, que são multidirecionais, recobre várias descontinuidades da superfície e suaviza muitas estruturas porosas, inclusive diminuindo sua quantidade. De acordo com a revisão bibliográfica, a maior parte da camada de fosfato de cálcio é formada por bruchita, cujo objetivo é ser consumida ao longo do processo de osseointegração, doando íons cálcio e íons fosfato para a formação de ossos.

Quando as ampliações são aumentadas, em 2000x e 5000x, nota-se que nem todas as estruturas são apenas agulhas. Há também outras estruturas achatadas, algumas com formas geométricas, principalmente quadrados, outras disformes. A maioria das estruturas são alterações topográficas submicrométricas, com espessuras nas faixas de algumas centenas de nm. Nessas ampliações maiores, nota-se a formação de poros devido às reentrâncias decorrentes do posicionamento das estruturas da bruchita, mas não são notados sinais de trincas.

No caso dos ataques químicos, as imagens com aumentos de 120x e 600x revelam poucas mudanças em relação à estrutura TPS, com manutenção da aparência geral das descontinuidades e nível de porosidade. A diferença mais

sensível são algumas regiões em que há alguns pontos brancos, ao redor dos quais parece haver um enrugamento da estrutura. Nota-se também um aparente aumento da densidade de trincas, a maioria de tamanho pequeno, talvez pelo oferecimento de hidrogênio à estrutura de TPS logo abaixo, que por sinal fica bastante visível, ao contrário do que aconteceu com a deposição de HA. Até então, sob maiores escalas, não se observa grandes alterações topográficas.

O aumento da ampliação para 2000x, deixa mais claro o enrugamento da superfície ao redor dos pontos brancos e revela várias trincas pequenas, porém mais espalhadas. Há o que parece ser um novo nível de tamanho de poros e reentrâncias, em meio às estruturas esbranquiçadas e enrugadas. A imagem com ampliação de 5000x revela a maioria das regiões com a presença de estruturas rugosas muito pequenas e repetidas ao longo dos espaços que antes, apenas com TPS, estavam planificados. Essas pequenas estruturas parecem ter se espalhado sobre a superfície dos *droplets* do TPS.

A imagem com 10000x de ampliação mostra que há regiões sobre as quais essas estruturas rugosas não cresceram e que os pontos esbranquiçados, antes vistos de longe, parecem ser partículas depositadas anteriormente, pois elas podem ser vistas também nas imagens do TPS, que não passaram por reações de superfície durante o ataque químico em duas etapas.

Aumentando a ampliação para 30000x nota-se estruturas em forma de coral, que representam claramente alterações de superfície em escala nanométrica e curiosamente são muito parecidas com as obtidas por Oliveira em aumentos de 30000x e 50000x, ao realizar o mesmo protocolo de ataque químico sobre discos de Ti-6Al-7Nb, que não passaram por TPS antes [56]. Essas estruturas estão demonstradas na figura abaixo.

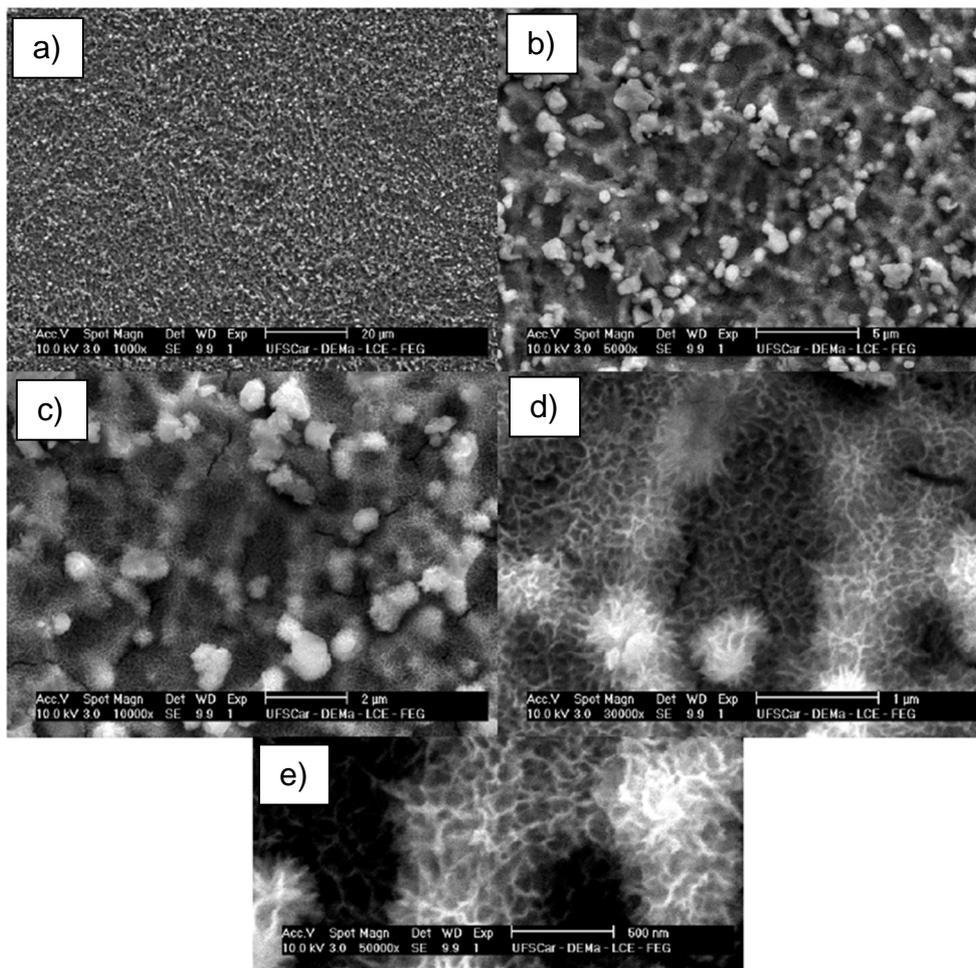


Figura 49 - Amostra 5C: 1000x(a), 5000x(b), 10000x(c), 30000x(d) e 50000x [56].

Deve-se notar que as estruturas se mantêm similares às do presente trabalho em 10000x, mas em ampliações menores, a macro topografia é dissimilar. Aparentemente, o ataque químico teve efeitos parecidos em escalas nano e submicrométrica, mas não em escala micrométrica, na qual a principal diferença certamente fica por conta de se ter realizado uma deposição via TPS antes ou não.

A respeito do que se observa nas imagens, principalmente nas imagens envolvendo o tratamento TPS+AQ, Liu et al explicam que geralmente os ataques ácidos terminam deixando uma fina camada de óxidos, com cerca de 10 nm de espessura, predominantemente TiO_2 , mas resíduos da solução de ataque são frequentemente observados [70], o que reforça a validade de se escolher

ataques envolvendo H_3PO_4 ao invés dos ataques por HCl para o presente trabalho, segundo revisão bibliográfica já apresentada.

Liu et al abordam também o ataque alcalino via $NaOH$, como foi realizado posteriormente ao ataque ácido no presente trabalho, dizendo que ele induz estruturas porosas [70]. No entanto, em seu trabalho os autores realizaram um tratamento térmico de 1 hora entre $600^\circ C$ e $800^\circ C$, o que não aconteceu nesse trabalho, até por que provavelmente afetaria as propriedades do produto a ser testado.

Liu et al mantiveram suas amostras após tratamento em solução SBF por 4 semanas e notaram a formação de apatitas na superfície conforme figura 49.

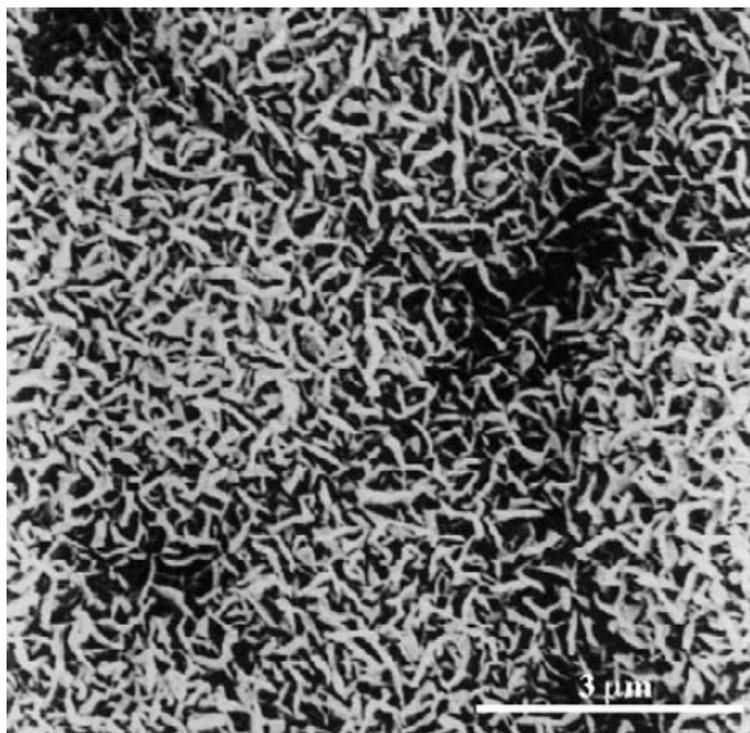
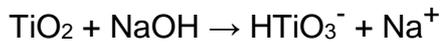


Figura 50 - superfície tratada por Liu et al após 4 semanas imersa em SBF [70].

É muito interessante notar que, guardadas as devidas proporções de escala, a figura 50 parece uma base no formato da estrutura de “corais” encontrada na imagem TPS+AQ com aumento de 30000x, sobre a qual se depositaram as “agulhas” encontradas em TPS+HA com aumento de 5000x.

Liu et al também exploraram o ataque químico alcalino, realizando uma descrição pormenorizada, que será aqui reproduzida [70]:

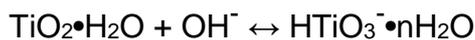
Primeiro, a camada de TiO_2 se dissolve parcialmente devido ao ataque por grupos hidroxila:



Essa reação ocorre simultaneamente com a hidratação do titânio:



Um ataque hidroxila posterior no TiO_2 hidratado produz hidratos negativamente carregados na superfície do substrato, como a seguir:



Os grupos negativamente carregados se combinam com íons alcalinos na solução para formar uma camada em forma de hidrogel de titanato alcalino, no caso, uma camada hidrogel de titanato de sódio amorfo ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [70].

De acordo com os autores, o tratamento térmico posterior desidrata a camada, deixando para trás o titanato de sódio amorfo densificado ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) na superfície, esse sim responsável pela atração dos íons necessários ao remodelamento ósseo acelerado [70]. A expressão osteogênica encontrada na tese de Oliveira, no entanto, mostra que talvez o tratamento térmico não seja indispensável [56], ao contrário do que argumentam Liu et al [70], pois a secagem das próteses foi feita ao ar, à temperatura ambiente.

Há, é claro, uma diferença entre este trabalho e o de Oliveira, nomeadamente a camada de TPS anterior ao ataque, porém, dado que ela consiste apenas no oferecimento de mais TiO_2 para a reação inicial, a obtenção do titanato de sódio não será diminuída ao final das reações. Dessa forma, é provável que o mecanismo descrito por Liu et al [70] seja o responsável por levar à estrutura superficial de corais, já em escala topográfica nanométrica, obtida na figura 48 para TPS+AQ com aumento de 30000x.

Também é possível notar algumas trincas visíveis nas imagens de recobrimentos TPS+AQ para ampliações de 600x, 5000x e 10000x, em

concentração um pouco maior do que nas respectivas imagens de recobrimento TPS. De acordo com a discussão de Guéhenneq et al, um dos pontos negativos do tratamento via ataque ácido é a possível fragilização da camada por hidrogênio, que pode ocorrer na superfície após o ataque [39]. Essa é uma explicação plausível para o maior número de trincas observado, mas, conforme será exposto adiante, parece não ter levado à nucleação de trincas de tamanho crítico que afetassem de maneira apreciável o desempenho mecânico da prótese ou mesmo a adesão da camada de recobrimento. Também pode ser efeito do plasma spray ao ar, que oxida as partículas e facilita a formação de trincas na camada, pois os óxidos são mais frágeis do que o metal puro.

Park et al, ao recobrirem um substrato de Ti-6Al-4V com hidroxiapatita aspergida via *plasma spray*, obtiveram a estrutura apresentada na Figura 51 abaixo, com ampliação desconhecida e barra de escala de 10 μm [27]. Pode-se comparar a imagem obtida por eles com as imagens TPS e TPS+HA do presente trabalho (Figura 47, ampliação 5000x), no intuito de comparar os resultados do método de aplicação da camada (TPS), assim como o efeito desse método na morfologia de um dado material (TPS+HA).

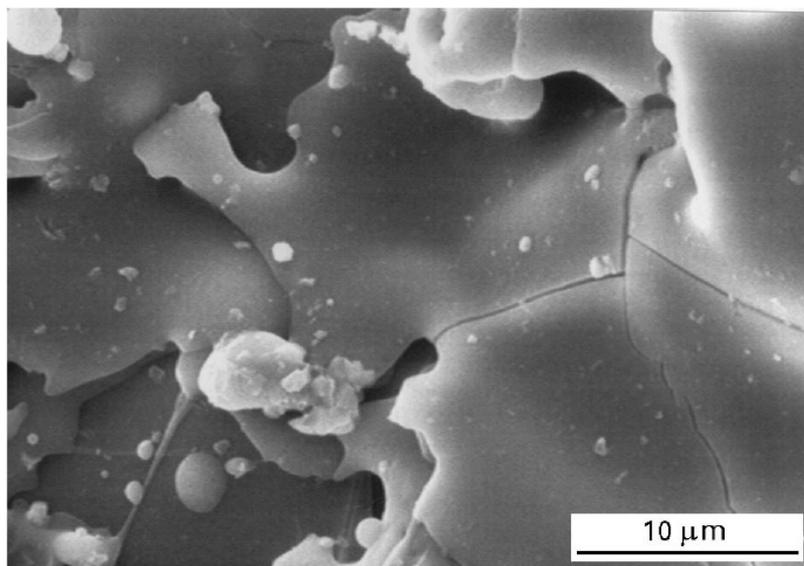


Figura 51 - Superfície de PSHA sobre Ti-6Al-4V [27].

De acordo com Park et al as trincas observadas provavelmente se devem às tensões térmicas geradas no sistema durante o resfriamento, pois o

recobrimento se resfriou mais rápido do que o substrato [27]. Para a hidroxiapatita depositada por vias eletroquímicas, esse problema já não ocorre, assim como também não se observa qualquer soltura de camada.

Já na foto da amostra recoberta apenas por TPS com aumento de 5000x, figura 47, é possível notar duas trincas no canto superior direito da imagem, por trás da estrutura que está em primeiro plano, ou seja, o resfriamento após o processo afetou a estrutura. Por fim, a diferença entre morfologias de HA para os dois métodos comparados é muito sensível e os indícios observados ao longo da revisão bibliográfica mostram que a estrutura de agulhas da bruchita/hidroxiapatita é mais desejável.

Já Guéhenec et al, em sua revisão a respeito de métodos para aumento de rugosidade em superfície de implantes dentários citam o método de plasma spray para substratos da liga Ti-6Al-4V, que leva a recobrimentos com a aparência variada, dependendo do material aspergido [39]. Abaixo, seguem imagens de recobrimentos utilizando esse método, mas com materiais diferentes. A primeira figura se refere à aspensão de titânio em pó, enquanto a segunda se refere à aspensão de hidroxiapatita [39].

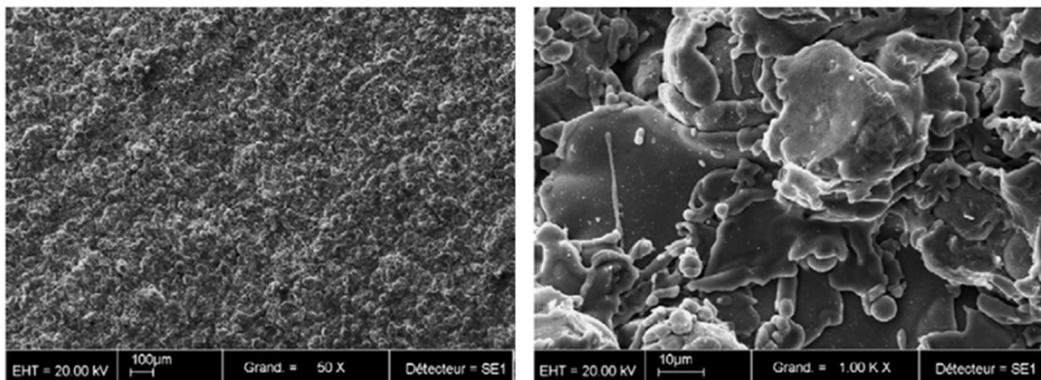


Figura 52 - Superfície obtida por TPS sobre substrato de Ti-6Al-4V [39].

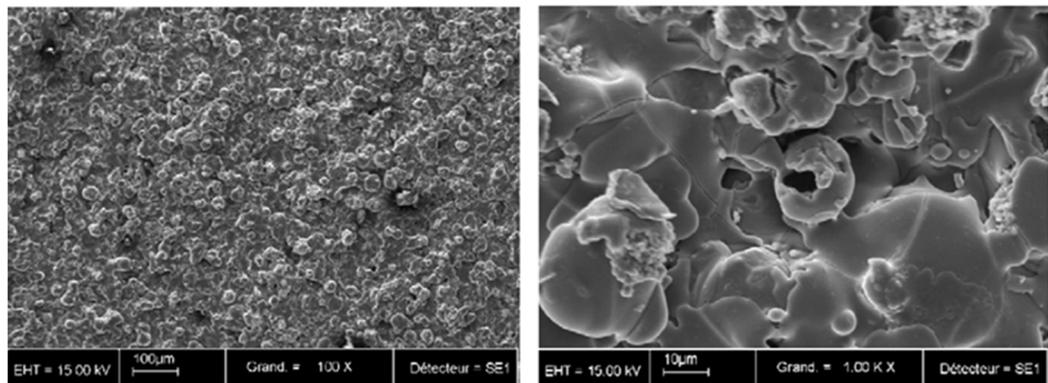


Figura 53 - Superfície obtida por PSHA sobre substrato de Ti-6Al-4V [39].

As imagens à esquerda das figuras podem ser comparadas com as imagens obtidas com ampliação de 600x no trabalho, ao passo que as imagens à direita das figuras podem ser comparadas com aquelas com ampliação de 5000x no trabalho.

Novamente, fica perceptível a influência considerável do método de aplicação, pela óbvia dissimilaridade entre as estruturas formadas pelos fosfatos de cálcio no presente trabalho e no trabalho de Guéhenec et al [39], enquanto que as diferenças significativas notadas entre as estruturas formadas por pó de titânio aspergido provavelmente se devem aos parâmetros de processo.

Elias et al realizaram ataque ácido envolvendo HCl+H₂SO₄ em superfícies de titânio puro e observaram a superfície apresentada na figura 54 [69].

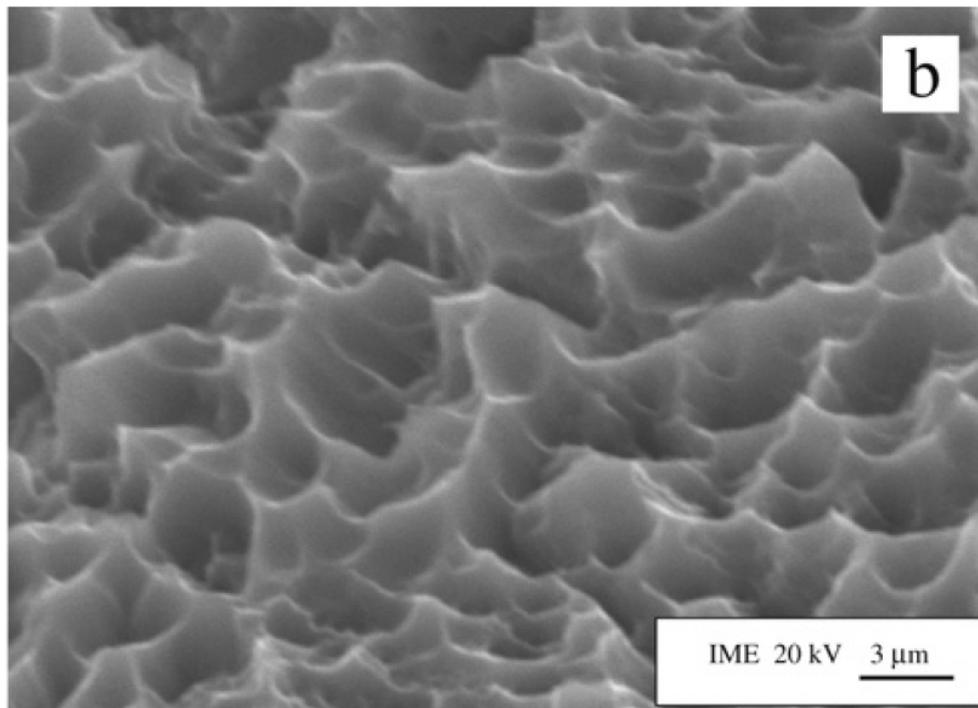


Figura 54 - HCl + H₂SO₄ sobre superfícies de titânio puro, por Elias et al [69].

Apesar de não terem aplicado recobrimentos anteriores, como TPS, a topografia de superfície formada apresenta certa semelhança com a figura deste trabalho, onde se observa TPS+AQ com aumento de 10000x, embora em escalas diferentes, uma vez que as escalas das figuras apresentam pouca diferença, mas o tamanho das estruturas é consideravelmente menor na imagem produzida no presente trabalho. De acordo com Elias et al estruturas como essas facilitam a retenção de células osteogênicas e permitem a migração celular ao longo da extensão da superfície do implante [69]. Segundo os autores, ainda, implantes com esse tipo de estrutura superficial apresentaram maiores torques de remoção quando submetidos a ensaio mecânico, o que indica osseointegração mais rápida [69].

4.4 Análise de espessura média de camada pela ASTM F1854

Para as análises que seguem a partir dessa seção, apenas os recobrimentos de TPS+AQ e TPS+HA foram testados, pois apenas eles dois

estão no objetivo central do trabalho. Além disso, a maior complexidade e profundidade exigidas nas análises pela norma ASTM F1854 fez com que se julgasse melhor não ir além das caracterizações realizadas até o momento, até por que as hastes com recobrimento TPS não foram ensaiadas em fadiga.

Segue primeiramente uma imagem de recobrimento TPS+HA preparada para a realização das medições, conforme descrito nos métodos deste trabalho, para que se tenha uma ideia melhor do que foi feito com as 20 imagens. Nas imagens, 1 pixel é equivalente a 1,67 μm .

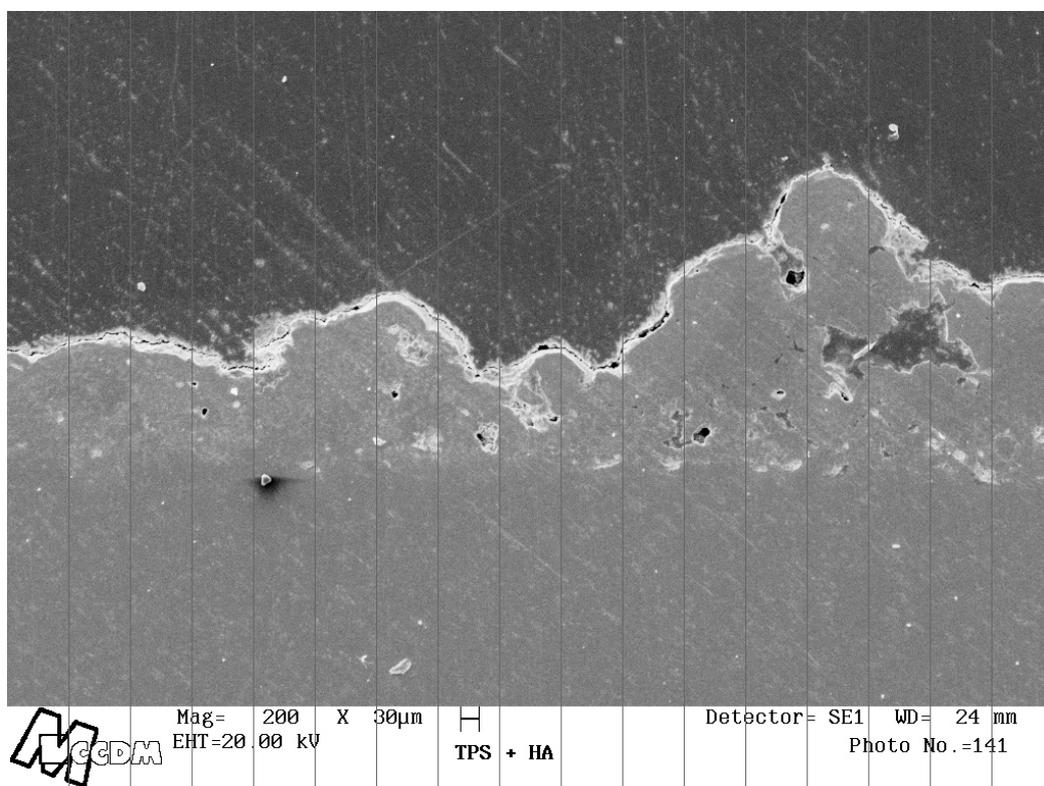


Figura 55 – Imagem preparada para análise de espessura de camada.

Depois, apresenta-se os resultados obtidos para cada um dos dois recobrimentos, TPS+HA e TPS+AQ, em forma de tabela e gráfico. Foram determinadas as médias, desvios-padrão, variâncias e intervalos de confiança de 95%, utilizando 170 medições para cada tipo de recobrimento. As barras nas médias do gráfico representam o intervalo de confiança de 95%.

Tabela 10 - Espessura de camada para diferentes recobrimentos.

| | Medição de espessura de camada F1854 | | | | | |
|--------|--|-------|-------|------------------------|----------|--------------------------|
| | Intervalo de confiança 95% (μm) | | | | | |
| | LIIC | Média | LSIC | D.P. (μm) | Var. (%) | IC 95% (μm) |
| TPS+HA | 222,8 | 235,1 | 247,3 | 79,8 | 34,0 | 12,2 |
| TPS+AQ | 94,8 | 105,3 | 115,8 | 68,3 | 64,8 | 10,5 |

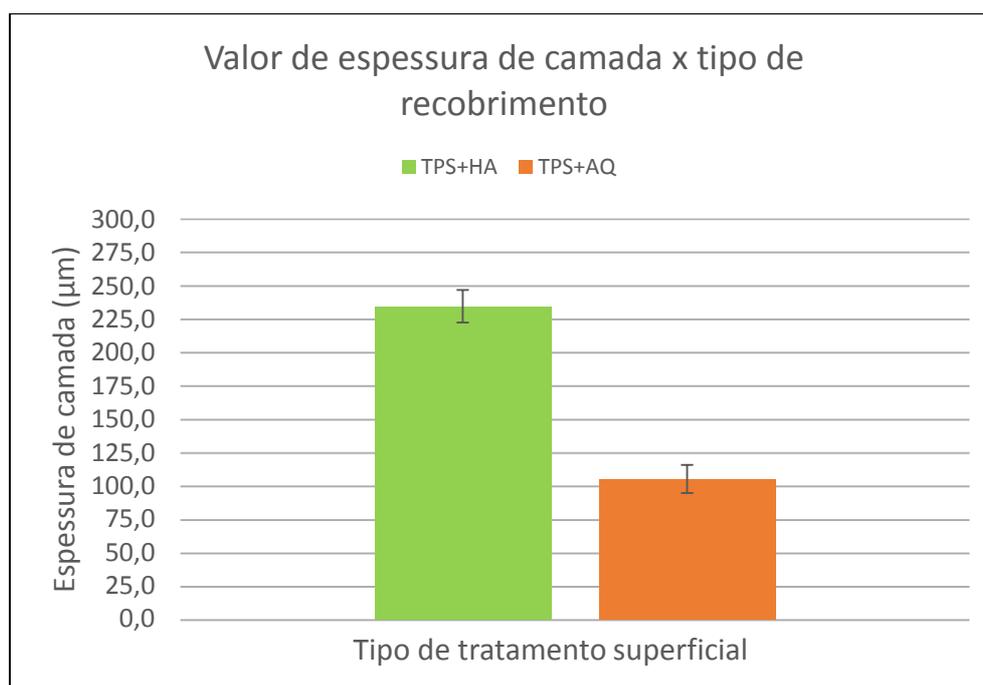


Figura 56 – Espessura de camada por tipo de recobrimento.

A comparação e análise dos valores de espessura de camada permite afirmar que a camada de TPS+HA é consideravelmente mais espessa do que a camada de TPS+AQ.

Essa diferença está certamente ligada não só à diferença do 2º tratamento, mas também à diferença de parâmetros de processo entre o TPS realizado na DOT Coating e na Revesteel. Somando-se a isso o efeito de destruição e reconstrução parciais da camada de óxidos, conforme Liu et al citam em seu trabalho [70], pode-se esperar que haja uma redução da espessura de camada do TPS+AQ. Além disso, comparando-se o exposto na revisão bibliográfica, a própria camada de HA tende a ser mais espessa do que as camadas formadas via ataque químico.

Embora os intervalos de confiança sejam muito próximos, as variâncias são sensivelmente mais abertas para o ataque químico, o que reforça a ideia de que é um método menos controlado de alteração de superfície, conforme já discutido nas seções sobre rugosidade.

Conforme já apresentado na revisão bibliográfica, Lynn e DuQuesnay discutem que uma espessura de recobrimento de até 100 μm não chega a alterar propriedades, mas acima disso o calor disponível ao substrato eleva as temperaturas até regiões para as quais ocorre um alívio superficial de tensões rápido e acentuado, no mínimo 400 °C a 500 °C, causando perda das tensões residuais benéficas produzidas por processos anteriores de forjamento e tratamento superficial, deixando a liga do substrato mais exposta a processos de fadiga [32]. Teoricamente, diante do exposto, a camada mais espessa do tratamento TPS+HA seria pior para o comportamento mecânico do substrato, mas, como poderá ser visto a seguir, ainda que um processo desse tipo possa ter ocorrido, as propriedades de fadiga do produto talvez não tenham sido afetadas o suficiente para gerar falhas sob as condições de ensaio.

No que diz respeito a comparações, Strnad et al encontraram um valor médio de espessura de camada de 50 μm para amostras de titânio puro recobertas com hidroxiapatita depositada por plasma spray [38].

Guéhenec et al, em sua revisão a respeito de métodos para aumento de rugosidade em superfície de implantes dentários citam o método de plasma spray de titânio sobre substratos da liga Ti-6Al-4V, que leva a espessuras de camada da ordem de 40 a 50 μm , no mínimo, para garantir uniformidade de recobrimento [39].

Já Mittal et al, ao recobrirem titânio comercialmente puro com hidroxiapatita via PS, encontraram espessuras de camada entre 150 e 170 μm [37]. Canillo et al realizaram recobrimentos de TiO_2 e de HA via PS sobre substratos de Ti-6Al-4V e encontraram valores de espessura de camada entre 143 μm e 183 μm para os primeiros, contra 45 μm a 158 μm para os segundos [71]. Os valores, tanto de Mittal quanto de Canillo apresentaram níveis interessantes de concordância com os valores obtidos nesse trabalho,

localizando-se entre os resultados de TPS+HA e TPS+AQ e aproximando-se mais do segundo, quando aproximações foram observadas.

4.5 Análise de porcentagem volumétrica de vazios pela ASTM F1854

Segue primeiramente uma imagem de recobrimento TPS+HA preparada para a realização das medições pelo sistema de análise de imagens do Photoshop CC, conforme descrito nos métodos deste trabalho, para que se tenha uma ideia melhor do que foi feito com as 20 imagens. Conforme já explanado, foram divididas a quantidade de pixels em descontinuidades pela quantidade de pixels totais dentro da região de recobrimento, em cada imagem.

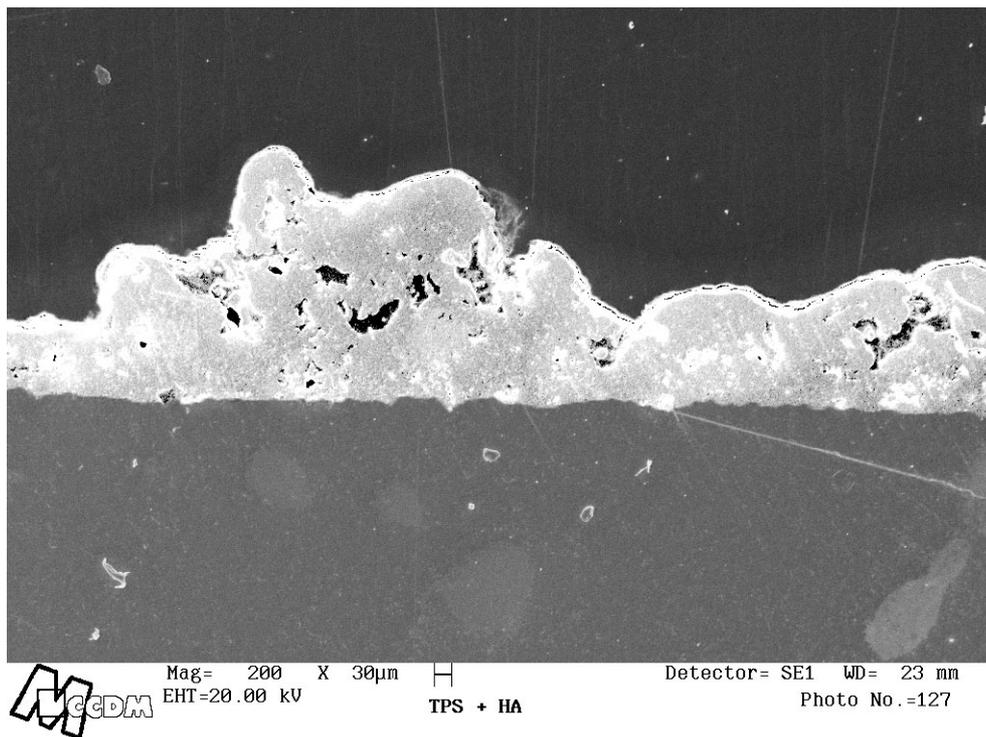


Figura 57 - Imagem preparada para análise de porcentagem de vazios.

Depois, apresenta-se os resultados obtidos para cada um dos dois recobrimentos, TPS+HA e TPS+AQ, em forma de tabela e gráfico. Foram determinadas as médias, desvios-padrão, variâncias e intervalos de confiança

de 95%, utilizando 10 análises para cada tipo de recobrimento. As barras nas médias do gráfico representam o intervalo de confiança de 95%.

Tabela 11 - Porcentagem de vazios para diferentes recobrimentos.

| Medição de percentagem de vazios F1854 | | | | | | |
|--|--------------------------------|-------|------|----------|----------|------------|
| | Intervalo de confiança 95% (%) | | | D.P. (%) | Var. (%) | IC 95% (%) |
| | LIIC | Média | LSIC | | | |
| TPS+HA | 2,52 | 3,74 | 4,96 | 1,94 | 51,82 | 1,22 |
| TPS+AQ | 1,25 | 1,74 | 2,23 | 0,77 | 44,00 | 0,49 |

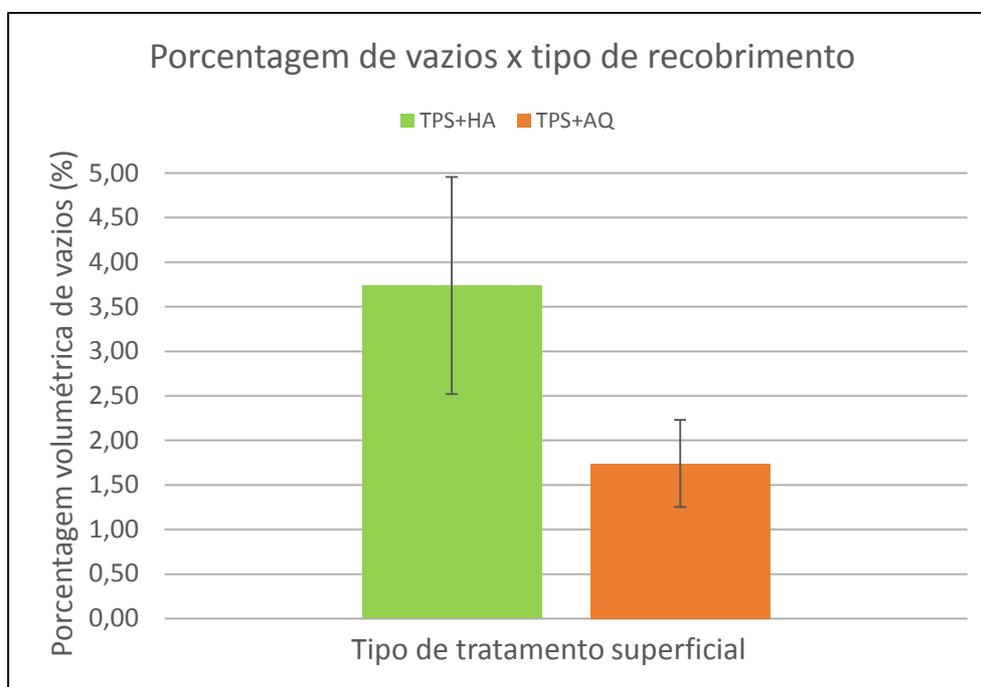


Figura 58 – Porcentagem de vazios por tipo de recobrimento.

Pelos resultados obtidos, nota-se que a percentagem de porosidade no recobrimento TPS+HA é perceptivelmente maior, o que também é esperado numa camada mais grossa, que foi aspergida por mais tempo. Além disso, trata-se de uma camada que é depositada sobre uma outra camada, ao invés de um tratamento posterior, que reage com e altera a primeira camada, como é o caso de TPS+AQ.

Nota-se, provavelmente pelos mesmos motivos, que em todas as imagens de TPS+HA existe uma região interfacial com canais de poros, como aquela em destaque na figura 59, abaixo. Isso não ocorre nas imagens de TPS+AQ.

Pode-se citar ainda que as deposições de fosfatos de cálcio possuem formas e tamanhos muito mais variados do que a superfície resultante dos ataques químicos, além de ocuparem mais espaço, aumentando a chance de criar regiões de incongruências e descontinuidades. Se for somado a isso a grande probabilidade de diferenças entre os processos de aspensão térmica dos dois fornecedores, a diferença é esperada.

Ao contrário do que se poderia imaginar, o processo em meio atmosférico, da Revesteel, gerou uma porosidade menor do que o processo à vácuo da DOT Coating. Essa diferença pode ter sido acentuada, ou mesmo criada, pelo fato de o ataque químico consumir, transformar e redistribuir material localmente sobre o revestimento anterior, conforme já discutido. Nesse processo, a chance de se extinguir regiões porosas é grande, criando-se mais superfície de contato direto, como corroborado pelo gráfico da figura 45, sobre aumento de área efetiva.

De qualquer forma, conforme já apontado na revisão bibliográfica e discutido ao longo do trabalho, é mais interessante ter um nível mais alto de estruturas porosas, para proporcionar melhor osseointegração. Porém, conforme será discutido logo abaixo, o local em que essas porosidades se concentram é muito importante também.

Esse ponto, a ser destacado a respeito da figura 57 é a presença de estruturas em forma de canal, conforme demonstrado abaixo, na figura 59, pertencente às imagens de TPS+HA.

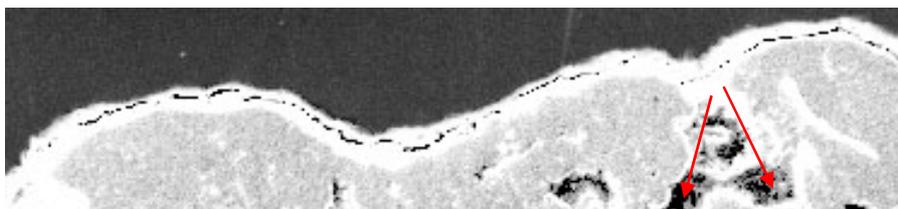


Figura 59 - Canais presentes no revestimento.

Como se trata de um sistema recoberto por dois materiais diferentes, é difícil afirmar com certeza, mas os canais apresentados devem pertencer à interface entre TPS e HA, ou à interface entre bruchita/hidroxiapatita.

De qualquer forma, como é apontado por Park et al, esse tipo de estrutura é importante, pois muitas vezes os canais apresentam contato com poros maiores, como os assinalados em vermelho na figura 54, funcionando como “dutos”. Quando isso acontece, pode ocorrer de fluidos corporais entrarem em contato com a fase amorfa que fica na interface entre o 1º recobrimento e o substrato, quando o material do substrato é recoberto por *plasma spray*, o que pode levar ao transporte de íons metálicos em grande quantidade ao meio fisiológico e ainda diminuir a força adesiva entre substrato e camada [27]. Assim, a porosidade é importante, mas a procura por recobrimentos densos perto das regiões de interface também é [27].

Mittal et al realizaram medidas de porcentagem de porosidade em amostras de titânio puro recobertas por hidroxiapatita aspergida por plasma spray e encontraram o valor de $7,02 \pm 0,14$ %, para 10 medições realizadas, assim como o presente estudo [37].

Canillo et al realizaram recobrimentos de TiO_2 e de HA via PS sobre substratos de Ti-6Al-4V e encontraram valores de porosidade entre 1,8% e 5,6% para os primeiros, contra 9,3% a 29,3% para os segundos, o que demonstra a clara influência não só do processo, mas do material que está sendo aspergido sobre o substrato [71]. Pelo que indicam os resultados, a aspersão de titânio em pó, formando TiO_2 , faz com que a camada tenha menor nível de porosidade, característica que é então acentuada pelo ataque químico, conforme elaborado nos parágrafos acima.

4.6 Análise do tamanho médio de intercepto poroso pela ASTM F1854

Segue primeiramente uma imagem de recobrimento TPS+HA preparada para a realização das medições pelo sistema de análise de imagens do Photoshop CC, conforme descrito nos métodos deste trabalho, para que se

tenha uma ideia melhor do que foi feito com as 20 imagens. Conforme já explanado, os tamanhos das discontinuidades foram medidos em pixels e transformados em μm , com relação de 1 pixel:1,67 μm , toda vez que uma linha qualquer atravessasse uma discontinuidade.

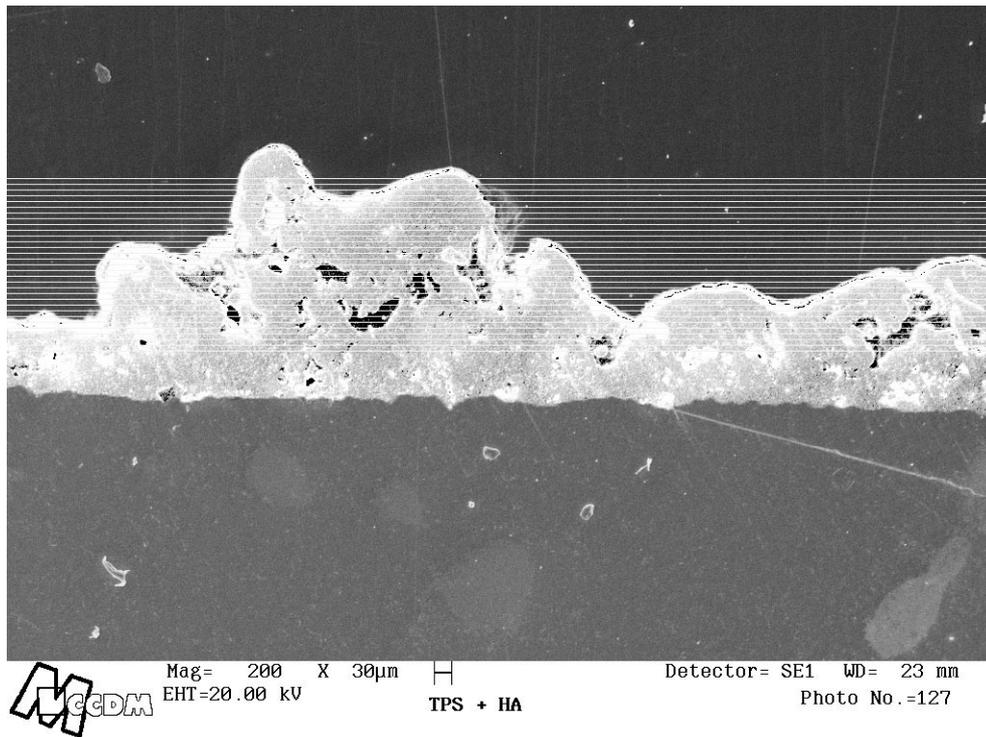


Figura 60 - Imagem preparada para análise de tamanho médio de intercepto poroso.

Depois, apresenta-se os resultados obtidos para cada um dos dois recobrimentos, TPS+HA e TPS+AQ, em forma de tabela e gráfico. Foram determinadas as médias, desvios-padrão, variâncias e intervalos de confiança de 95%, utilizando 1244 medições de interceptos para TPS+HA e 659 medições de interceptos para TPS+AQ. As barras nas médias dos gráficos representam o intervalo de confiança de 95%.

Tabela 12 – Tamanho médio de intercepto para diferentes recobrimentos.

| Medição de tamanho médio de intercepto poroso | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|------------------------|----------|--------------------------|
| Intervalo de confiança 95% (μm) | | | | | | |
| | LIIC | Média | LSIC | D.P. (μm) | Var. (%) | IC 95% (μm) |
| TPS+HA | 12,72 | 13,89 | 15,06 | 20,65 | 148,7 | 1,17 |
| TPS+AQ | 6,73 | 7,47 | 8,21 | 9,55 | 127,8 | 0,74 |

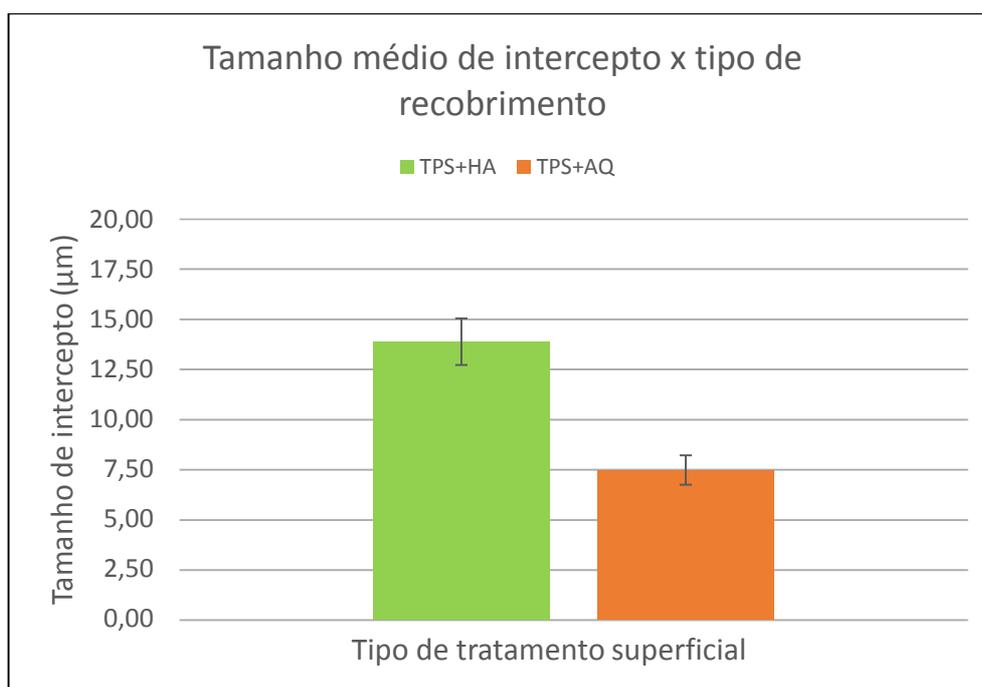


Figura 61 – Tamanho médio de intercepto por tipo de recobrimento.

A comparação dos tamanhos médios de interceptos reforça as discussões anteriores, utilizadas para a porcentagem de porosidade. De acordo com a apresentação dos resultados e ao contrário do que acontece com rugosidade e homogeneidade de superfície, os aspectos que dizem respeito à estrutura interna das camadas demonstram que o acabamento via TPS+HA é menos controlado do que o de TPS+AQ, o que também se manifesta na variância do tamanho médio dos poros. No entanto, pode-se afirmar que a variância é muito grande para os dois casos, devido à variabilidade inerente dos processos de plasma spray de titânio, que também já foi discutida anteriormente nesse capítulo da dissertação.

Quanto ao tamanho dos poros, a camada de TPS+HA tem poros em média maiores, o que também faz sentido, não só pelas características de cada tratamento, mas também pela espessura de camada, consideravelmente maior para TPS+HA, conforme demonstrado antes.

O lado positivo de poros maiores, conforme afirmado por Park et al, é o oferecimento de maiores possibilidades de interpenetração de novas células ósseas durante a osteogênese local [27].

Porém o lado negativo é a possibilidade de haver maiores concentradores de tensão nas camadas mais próximas da superfície. Diante disso, a principal preocupação gira em torno da formação de canais que possam colocar o substrato e sua interface com o primeiro recobrimento em contato com o meio fisiológico, por razões explanadas em 4.5, através do trabalho de Park et al [27].

4.7 Análise do ensaio de fadiga: ABNT NBR ISO 7206-4

Todos os 6 corpos de prova dos 2 tipos de tratamento sobreviveram aos 5 milhões de ciclos, oscilando entre 2300 N e 230 N (para um $R = 0,1$) a uma frequência de 15 Hz, obedecendo a uma onda senoidal para controle de posição com o tempo. Todos os 12 corpos de prova passaram por ensaio de líquido penetrante, com tempo de 24 horas para revelação de trincas.

Abaixo, seguem as Figuras de 62 a 65, apresentando as próteses após o término do ensaio de fadiga, com uma primeira imagem logo após o ensaio e outras duas apresentando as próteses após ensaio de líquido penetrante, para cada caso ensaiado.



Figura 62 – Próteses TPS+AQ logo após término do ensaio.



Figura 63 – Próteses TPS+AQ após ensaio de líquido penetrante.



Figura 64 - Próteses TPS+HA logo após término do ensaio.



Figura 65 - Próteses TPS+HA após ensaio de líquido penetrante.

Primeiramente, é possível afirmar que a molhabilidade das hastes de TPS+HA é visivelmente superior e mais homogênea, em relação àquela das hastes de TPS+AQ, pela tonalidade intensa e homogênea do líquido penetrante nas primeiras, contra o aspecto bastante variável entre regiões mais brancas e mais rosadas nas segundas.

Também é possível afirmar que não houve formação de trincas superficiais no recobrimento, nem qualquer caso de descolamento de camada para os 12 corpos de prova testados.

Como a parada do ensaio é realizada com 5 milhões de ciclos, talvez uma exposição a um número de ciclos maior pudesse fazer crescer alguma trinca e levar à falha do implante, ou não. Fato é que as máquinas foram programadas para pararem o ensaio se a qualquer momento houvesse uma deflexão de 5 mm ou mais na posição do atuador, o que não ocorreu em momento algum. Esse também é um indício muito importante de que, se as regiões de coloração mais intensa do líquido penetrante forem realmente trincas na superfície, elas não afetaram a rigidez do produto o suficiente para que o ensaio parasse. A experiência do autor deste trabalho diz, no entanto, que quase sempre reprovações nesse tipo de ensaio se dão com o produto falhando catastroficamente, ao invés de paradas por nível de deflexão do atuador.

De qualquer forma, como todos os corpos de prova avançaram até o “run out”, com as cargas indicadas em norma, pode-se refutar a hipótese de que o recobrimento com TPS seguido pelo ataque químico em duas etapas descrito no presente trabalho reduz a resistência à fadiga de uma haste femoral, em comparação com outras próteses de controle, com recobrimento TPS seguido de deposição eletroquímica de fosfatos de cálcio em duas fases, uma tecnologia que já está estabelecida com sucesso no mercado há pelo menos uma década.

Esse tipo de conclusão se encontra em contraposição, por exemplo, com aquela obtida por Potomati em sua tese de doutorado, na qual foram ensaiados corpos de prova com modificação superficial via laser, cujo intuito também é a aceleração da taxa de osseointegração. Nesse trabalho, detectou-se que a modificação por laser reduziu significativamente a resistência à fadiga da mesma liga utilizada como substrato no presente trabalho [72].

Por outro lado, e talvez reforçando os motivos por trás de não se observar falha das próteses TPS+AQ no presente trabalho, encontram-se os artigos escritos por Potomati et al [73] e Campanelli et al [74], ambos em torno do método de oxidação por micro arco para modificações superficiais que melhoram os processos de osseointegração. O primeiro aborda essa modificação em ligas

Ti-6Al-4V, enquanto o segundo o aborda em titânio comercialmente puro (CPTi) e Ti-6Al-7Nb, sendo que em todos os casos não houve redução de resistência à fadiga por parte dos substratos [73], [74]. A oxidação por micro arco é um processo cujo resultado é similar ao ataque químico desenvolvido, no sentido de que é uma camada muito fina, que altera muito pouco as estruturas adjacentes e é constituída por óxidos. Pode-se assim construir uma correlação que começa a explicar a não redução da vida em fadiga nos produtos do presente trabalho.

Importante pontuar que nos três trabalhos citados, incluindo aí a tese de doutorado de Potomati, foram utilizados corpos de prova com diferentes níveis de tensão [72], [73], [74], o que configura automaticamente uma limitação do presente trabalho. Por outro lado, o presente trabalho utiliza produtos acabados em seus testes de fadiga, levando em conta as inúmeras variáveis geométricas decorrentes de projetos e processos, o que caracteriza a seu favor não apenas um diferencial investigativo, como também um caráter de ineditismo, haja vista a procura extensiva realizada por seu autor a respeito de outros testes envolvendo produtos acabados, que acabou por não render frutos. Via de regra, todos os trabalhos encontrados se referiam à discos ou cilindros.

Complementando as possíveis hipóteses a respeito da sobrevivência de 100% das próteses TPS+AQ ao ensaio, Canillo et al apontam em seu trabalho que a existência de uma camada específica dedicada à adesão, como é o caso da camada de TiO_2 sob a hidroxiapatita, realiza um efeito de amortecimento para as camadas mais externas sob carregamento cíclico, o que melhora sua adesão com o substrato [71]. Além disso, eles apontam, a camada de TiO_2 ajuda na diminuição da velocidade do crescimento de trincas e ameniza as diferenças entre coeficientes de expansão térmica [71]. Uma parte desses efeitos, ou todos eles, podem ter agido na camada reconstruída de óxidos com deposição de titanato de sódio, ajudando na sobrevivência das próteses ao ensaio.

4.8 Considerações Finais

Nas considerações finais, deve-se destacar a similaridade de resultados para um processo feito na Alemanha, à vácuo, contra outro feito no Brasil, à

atmosfera, ambos com parâmetros de processo protegidos por sigilo, mas que possuem grande chance de serem diferentes entre si. Além disso, embora os valores citados na revisão para o recobrimento de TPS tenham espectro largo, os resultados tanto de um como de outro estão contidos nas especificações de espessura de camada e rugosidade, e parcialmente contidos nos resultados para tamanho médio de poros.

Por fim, cita-se o trabalho desenvolvido por Bergmann et al, no qual foram realizadas medições via telemetria em próteses femorais inseridas em 4 pacientes, para determinar as forças e momentos agindo nas hastes femorais para diferentes atividades do dia a dia [75]. Afinal, dentre as possibilidades para que a falha não tenha ocorrido, certamente se encontra a chance de que o ensaio normalizado utilizado no presente trabalho não seja suficientemente representativo das cargas experimentadas pelo produto no uso contínuo, ainda que o ensaio em si possua valor regulatório diante de agências reguladoras ao redor do mundo.

Em seu trabalho, Bergmann et al estabeleceram diversos valores de interesse, mas destacam-se aqui as atividades curiosamente nomeadas pelos autores como de “alto impacto”: caminhar e subir escadas. É interessante notar que, para uma pessoa de 750 N de peso, os valores de pico experimentados para as próteses ficaram entre 1700 N e 1900 N, o que num primeiro momento pode classificar o ensaio como adequado, dado que seus 5 milhões de ciclos simulam cerca de 2,5 anos de uso do produto [75], um pouco mais do que o tempo limite necessário até a osseointegração total, supondo uma pessoa saudável.

No entanto, bastou subir o peso do usuário do produto para 1000 N e as forças passam para valores entre 3700 N e 4200 N [75], o que sugere que talvez o ensaio devesse ser mais severo, pois pessoas com pesos entre 750 e 1000 N certamente são muito comuns ao redor do planeta e devem estar utilizando próteses como essas, que resistiram a esse ensaio.

A configuração do ensaio, com o posicionamento da prótese e a simulação de uma osteotomia ao redor da porção proximal da mesma

certamente torna o ensaio mais crítico e talvez o aproxime das condições encontradas por Bergmann et al [75].

5 CONCLUSÕES

Todos os 12 corpos de prova sobreviveram ao ensaio de fadiga proposto no trabalho. Refuta-se, portanto, a hipótese de que o recobrimento via TPS+AQ reduz a resistência à fadiga de hastes femorais em comparação com o grupo de controle, TPS+HA, sob um protocolo de ensaio normalizado dedicado a reproduzir condições de uso *in vivo*.

Tanto o recobrimento via HA quanto via AQ afetam muito pouco o perfil de rugosidade, em comparação com o recobrimento de TPS.

O recobrimento por TPS apresenta os perfis de rugosidade mais desnivelados, assim como as maiores variâncias, obtendo o maior aumento de área efetiva.

O recobrimento por TPS+HA mantém perfis de rugosidade próximos de TPS, mas com um efeito suavizador nesses perfis, sendo também o recobrimento com o menor aumento de área efetiva.

O recobrimento por TPS+AQ demonstra achatamento superficial e um perfil projetado para fora, com aumento de superfície efetiva indicando alto nível de repetitividade, o que se confirmou via MEV, em escala nanométrica.

As estruturas superficiais notadas no nível nanométrico são estruturas em forma de coral, que provavelmente são formadas por titanato de sódio amorfo.

A análise dos valores de espessura de camada permite afirmar que a camada de TPS+HA é mais espessa do que a camada de TPS+AQ.

A porosidade no recobrimento TPS+HA é maior do que no que recobrimento TPS+AQ, mas afeta regiões de interface. O recobrimento de TPS+AQ apresenta alto nível de densidade nas regiões de interface. A camada de TPS+HA tem poros maiores do que os poros encontrados para TPS+AQ.

Na comparação entre as camadas de TPS+HA e TPS+AQ, a primeira apresenta maior controle dos aspectos de superfície da camada, ao passo que a segunda apresenta maior controle de aspectos de volume da camada.

Houve alto nível de similaridade entre os resultados de um processo de TPS realizado por duas empresas diferentes, uma na Alemanha, utilizando VTPS, e outra no Brasil, utilizando ATPS.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilização do ensaio de fadiga normalizado do presente trabalho, com diferentes níveis de carregamento.

Realização de outros ataques químicos propostos em produtos acabados, com subsequentes testes de fadiga.

Realização dos ataques químicos em produtos que não possuam superfícies previamente recobertas por TPS.

Condução de ensaios normalizados de adesão em corpos de prova preparados a partir dos métodos utilizados no presente trabalho.

Pesquisas a respeito da variação de características das camadas de recobrimento com diferentes parâmetros de processo e/ou metodologias.

Utilização de ensaios *in vivo* para validação de osseointegração em meio fisiológico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Market Reports: Biomaterials. Disponível em <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterial-392.html>. Acessado em 21/02/2014
- [2] ANVISA – Gerência Geral de Regulamentação Econômica e Monitoramento de Mercado. Ortopédicos. In: Fórum de Biotecnologia Biomateriais, Dezembro, 2005, Rio de Janeiro.
- [3] GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants–A review. **Progress in Materials Science**. v. 54, p. 397-425. 2009
- [4] Aumenta a expectativa de vida do brasileiro segundo o IBGE. Disponível em <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2013/12/aumenta-a-expectativa-de-vida-do-brasileiro-segundo-ibge> em 21/02/2014. Acessado em 21/02/2014.
- [5] [Novas próteses de articulações devem ter vida útil maior](http://saudefloripa33pj.wordpress.com/2010/08/10/novas-proteses-de-articulacoes-devem-ter-vida-util-maior/). Disponível em <http://saudefloripa33pj.wordpress.com/2010/08/10/novas-proteses-de-articulacoes-devem-ter-vida-util-maior/>. Acessado em 21/02/2014.
- [6] [DEPARTAMENTO DE TRÂNSITO DO DISTRITO FEDERAL. Informativo DETRAN número 4 - Motos. Brasília, 2013.](#)
- [7] [CHARNLEY, J. Arthroplasty of the hip: a new operation. **The Lancet**. p. 1129-1132. 1961.](#)
- [8] ASM International. **Metals Handbook, Vol. 2: Properties and Selection: non-ferrous alloys and special purpose materials**, American Society for Metals, Vol.2, 1992.
- [9] Bone Mechanical. Disponível em http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/bones/bone_mechanical.php. Acessado em 21/02/2104.
- [10] ENAB, T. A.; BONDOK, N. E. Material selection in the design of the tibial tray component of cemented artificial knee using finite element method. **Materials and Design**. v. 44, p. 454-460. 2013.

- [11] RAMAZANOGLU, M.; OSHIDA, Y. **Implant Dentistry – A rapidly evolving practice**, First Edition, Ankara, Ed. Ilser Turkyilmaz , cap. 3, 2011.
- [12] UNIMED RS – CÂMARA TÉCNICA DE MEDICINA BASEADA EM EVIDÊNCIAS. Análise das evidências sobre artroplastias total de quadril com fixação cimentada versus não cimentada. Porto Alegre, 2010.
- [13] RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**. v. 27, p. 2651-2670. 2006.
- [14] GITTENS, R. A.; MCLACHLAN, T.; et al. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. **Biomaterials**. v. 32, p. 3395-3403. 2011.
- [15] OLDANI, C.; DOMINGUEZ, A. **Implant Dentistry – A rapidly evolving practice**, First Edition, Ankara, Ed. Ilser Turkyilmaz , cap. 9, 2011.
- [16] Carpenter Technical Data Sheet: Titanium alloy Ti 6Al-4V ELI. Wyomissing, 2000.
- [17] WAGNER, L.; BIGONEY, J. K. Fatigue of titanium alloys. In: LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 153-162.
- [18] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F136 - 13** Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).
- [19] BENSON, D. K.; GROSSKREUTZ, J. C.; SHAW, G. G. Mechanisms of fatigue in mill-annealed Ti6Al4V at room temperature and 600 °F. **Metallurgical Transactions**. v. 3, p. 1239-1248. 1972.
- [20] FLECK, C.; EIFLER, D. Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behavior of metal implants materials, especially titanium alloys. **International Journal of Fatigue** v 32, p.929-935. 2010.
- [21] LUTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Engineering Materials and Processes – Titanium**, Second Edition, New York, Ed. Springer, 2007.
- [22] ASM International. **Metals Handbook, Vol. 19: Fatigue and Fracture**, American Society for Metals, Vol.2, 1996.

- [23] JONES, J. R.; HENCH, L. L. **Biomaterials, artificial organs and tissue engineering**. Institute of Materials, Minerals, and Mining. Woodhead Publishing Ltd, 2005.
- [24] PILLIAR, R. M. Powder metal-made orthopaedic implants with porous surface for fixation by tissue ingrowth. **Clinical Orthopaedics**, v 176, p.42-51. 1983.
- [25] BOBYN, J. D.; PILLIAR, R. M.; CAMERON H. U.; et al. The optimum pore size for the fixation of porous-surfaces metal implants by the ingrowth of bone. **Clinical Orthopaedics**, v 149. p.291-298. 1980.
- [26] CAMERON, H. U. Six-year result with a microporous-coated metal hip prosthesis. **Clinical Orthopaedics**, v 208. p.291-298. 1986.
- [27] PARK, E.; CONDRATE, R.A.; HOELZER D.T. et al. Interfacial characterization of plasma-spray coated calcium phosphate on Ti-6Al-4V. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v 9, p. 643-649. 1998.
- [28] FAUCHAIS, P. Understanding Plasma Spray. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v 37, p.R86-R108. 2004.
- [29] ZHAO, Y. Y.; GRANT P. S.; CANTOR; B. Modelling and experimental analysis of vacuum plasma spraying. Part II: prediction of temperatures and velocities of plasma gases and Ti particles in a plasma jet. **Modelling and Simulation of Materials Science & Engineering**, v 8, p.515-540. 2000.
- [30] SULZER Metco Technical Sheet: An introduction to thermal spray. Westbury, 2011.
- [31] ORCHID BIO-COAT: Orchid Technical Data on the orthopedic TPS Coating. Southfield, 2011.
- [32] LYNN, A. K.; DUQUESNAY, D. L. Hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V – part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behavior. **Biomaterials**, v 23, p. 1937-1946. 2002.
- [33] DOT COATING GmbH. Coating Dossier: TPS. Rostock, 2012.
- [34] PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**, Second Edition, West Sussex, Ed. John Wiley & Sons, 2008.
- [35] WINTERMANTEL, E.; SUK-WOO H. **Medical Technology: Life Science Engineering**, Third Edition, New York, Ed. Springer, 2002.

- [36] YANG, Y.; KIM, K-H.; ONG, J. L. A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process—an alternative to plasma spraying. **Biomaterials**. v. 26, p. 327-337. 2005.
- [37] MITTAL, M.; NATH, S. K.; PRAKASH, S. Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coatings on AISI 316L SS and titanium substrate and their corrosion behavior in simulated body fluid. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**. V 10, p. 1041-1049. 2011.
- [38] STRNAD, Z.; STRNAD, J.; POVYSIL, C. et al. Effect of plasma sprayed hydroxyapatite coating on osteoconductivity of commercially pure titanium implants. **Int. Journal of Oral Maxillofacial Implants**. v 15, p. n° 4. 2000.
- [39] GUÉHENNEC, L. LE; SOUEIDAN, A.; et al. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**. v 27, p.844-854. 2007.
- [40] DEMNATI, I.; GROSSIN, D.; COMBES, C. Plasma-sprayed apatite Coatings: Review of Physical-Chemical Characteristics and their biological consequences. **Journal of Medical and Biological Engineering**. v 34, p.1-7. 2013.
- [41] KUMAR, M.; DARASATHY, H.; RILEY, C. Electrodeposition of brushite coatings and their transformation to hydroxyapatite in aqueous solutions. **Journal of Biomedical Materials Research**. v 45, p.302-400. 1999.
- [42] TROMMER, R. M.; SANTOS L. A.; BERGMANN C. P. Obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável 316L utilizando a técnica de deposição química de vapor. 17º CBCIMat – 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- [43] OLIVEIRA, E. J. Bioengenharia em Implantes Osseointegrados, 1ª Edição, Rio de Janeiro, Ed. Pedro Primeiro, 1997.
- [44] ROY, M.; DeVOE, K.; et al. Mechanical property and in vitro biocompatibility of brushite cement modified by polyethylene glycol. **Materials Science and Engineering C**. v 32, p. 2145-2152. 2012.
- [45] PULEO, D.A.; NANCI, A. Understanding and controlling the bone/implante interface. **Biomaterials**, v.20, p.2311–2321. 1999.

- [46] BECKER, P.; NEUMANN, H-G.; et al. Cellular investigation on electrochemically deposited calcium phosphate composites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. v. 15, p.437-440. 2004.
- [47] DOT COATING GmbH. Coating Dossier: BONIT. Rostock, 2012.
- [48] REDEPENNING, J.; SCHLESSINGER, T.; et al. Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys. **Journal of Biomedical Materials Research**. v. 30, p.287-294. 1996.
- [49] GUÉHENNEC, L. LE; LOPEZ-HEREDIA, M-A.; et al. Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces. **Acta Biomaterialia**. v 4, p.535-543. 2008.
- [50] MATSUNO, H.; YOKOYAMA, A.; et al. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**. v 22, p.1253-1262. 2001.
- [51] OLIVEIRA, P. T. de; NANCI, A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. **Biomaterials**. v 25, p.403-413. 2004.
- [52] YI, J-H.; BERNARD, C.; et al. Characterization of a bioactive nanotextured surface created by controlled chemical oxidation of titanium. **Surface Science**. v 600, p.4613–4621. 2006.
- [53] KASEMO, B. Biological surface science. **Solid State & Materials Science**. v 3, p.451-459. 1998.
- [54] BAGNO, A.; BELLO, C. di. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. v 15, p.935-949. 2004.
- [55] OLIVEIRA, D.P.; PALMIERI, A.; et al. Osteoblasts behavior on chemically treated commercially pure titanium surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research A**. v 00A. 2013.
- [56] OLIVEIRA, D.P. Tratamentos de superfície em Ti-CP, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb visando a osseointegração de implantes: propriedades das superfícies e respostas osteoblásticas. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [57] KOKUBO, T.; KIM, H-M.; et al. Bioactive metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. v 15, p.99-107. 2004.
- [58] OLIVEIRA, D. P.; PALMIERI, A.; et al. Gene expression of human osteoblasts on chemically treated surfaces of Ti-6Al-4V-ELI. **Materials Science and Engineering C**. v 51, p. 248-255. 2015.
- [59] PARK, J-W.; KIM, Y-J.; JANG, J-H; et al. Effects of phosphoric acid treatment of titanium surfaces on surface properties, osteoblast response and removal of torque forces. **Acta Biomaterialia**. v 6, p. 1661-1670. 2010.
- [60] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 7206-4:2011** Implantes para cirurgia – Próteses parcial e total de articulação de quadril / Parte 4: Determinação de propriedades de resistência à fadiga e desempenho de componentes femorais com haste.
- [61] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1440 – 92 (2002)** Standard Practice for Cyclic Fatigue Testing of Metallic Stemmed Hip Arthroplasty Femoral Components Without Torsion.
- [62] TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: a review. **International Journal of Fatigue**. v 22, p. 825-837. 2000.
- [63] BAUER, T. W.; SCHILS, J. The pathology of total joint arthroplasty – II Mechanisms of implant failure. **Skeletal Radiol**. v. 28, p 483-497. 1999.
- [64] LEINENBACH, C., EIFLER, D. Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media. **Biomaterials**. v. 27, p.1200-1208. 2006.
- [65] APACHITEI, I. et al. Fatigue Response of Porous Coated Titanium Biomedical Alloys. **Scripta Materialia**, v.61, p.113-116, 2009.
- [66] PAZOS, L.; CORENGIA, P.; SVOBODA, H. Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. v. 3, p.416-424. 2010.
- [67] CICERO, S.; GUTIÉRREZ-SOLANA, F.; ÁLAVREZ, J. A. et al. Failure analysis of a hip implant by using the FITNET fitness for service procedure. **Engineering Fracture Mechanics**. v 74, p. 688-702. 2007.

- [68] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1854 – 09** Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants.
- [69] ELIAS, C. N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J. H. C. et al. Relationship between surface properties (roughness wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I**. p. 234-242. 2008.
- [70] LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**. v 47, p. 49-121. 2004.
- [71] CANILLO, V.; LUSVARGHI, L.; SOLA, A. Production and characterization of plasma sprayed TiO₂-hydroxyapatite functionally graded coatings. **Journal of the European Ceramic Society**. v 28, p. 2161-2169. 2008.
- [72] POTOMATI, F. Comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V para uso biomédico com superfícies modificadas. 2011.
- [73] POTOMATI, F.; GIORDANI, E. J.; DUARTE, L. T. et al. Fatigue behavior and physical characterization of surface-modified Ti-6Al-4V ELI alloy by micro-arc oxidation. **Materials Research**. v 15, p. 305-311. 2012.
- [74] CAMPANELLI, L. C.; DUARTE, L. T.; SILVA, P. S. C. P. et al. Fatigue behavior of modified surface of Ti-6Al-7Nb and CP-Ti by micro-arc oxidation. **Materials and Design**. v 64, p. 393-399. 2014.
- [75] BERGMANN, G.; GRAICHEN, F.; ROHLMANN, A. et al. Realistic loads for testing hip implants. **Biomedical Materials and Engineering**. v 20, p. 65-75. 2010.