

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

Estudo de Vida em Fadiga de Parafusos Pediculares Revestidos com
Hidroxiapatita

Davis Machado Larrubia

SÃO CARLOS

2013

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

Estudo de Vida em Fadiga de Parafusos Pediculares Revestidos com
Hidroxiapatita

Davis Machado Larrubia

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: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

SÃO CARLOS

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L334ev Larrubia, Davis Machado.
Estudo de vida em fadiga de parafusos pediculares revestidos com hidroxiapatita / Davis Machado Larrubia. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
82 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Engenharia de materiais. 2. Aspersão térmica. 3. Implantes ortopédicos. 4. Metais - fadiga. 5. Parafuso pedicular. 6. Hidroxiapatita. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

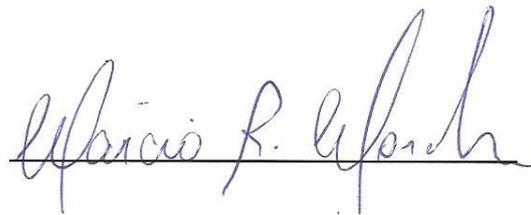
Primeiramente dedico este trabalho a Deus, pela abertura de caminhos nos momentos mais difíceis e nos momentos onde eu me sentia só. Minha família pela compreensão e suporte nos momentos de ausência. Meu Orientador pela sabedoria e motivação quando a dúvida atrapalhou o desenvolvimento deste estudo. Todas as pessoas que torcem por mim e acreditam em meu potencial, fazendo parte deste momento gratificante em minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

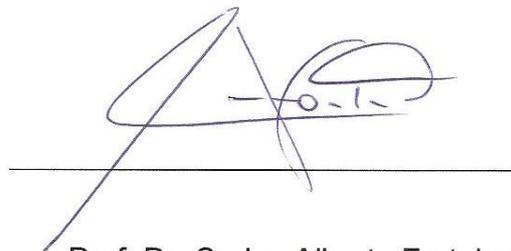
Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2010).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE DAVIS MACHADO LARRUBIA APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 30 DE AGOSTO DE 2013.

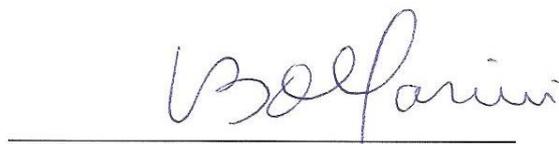
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
Orientador
PPG-CEM / UFSCAR



Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan
EESC / USP



Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
PPG-CEM / UFSCAR

AGRADECIMENTOS

Agradeço a OSTEOMED Ind. E Com. De Implantes LTDA, na figura dos Sr. Wilson Sakamoto e Nidersani Ragonha, diretores da empresa, pela busca do desenvolvimento de produtos associado ao crescimento humano de seus colaboradores.

Ao Sr. Thiago Patrício de Oliveira, Gerente de Projetos da OSTEOMED, pela adequação e direcionamento de meus estudos em prol do novo artigo médico para comercialização.

Aos diretores e corpo técnico da OGRAMAC Soluções em Engenharia de Superfície, na figura dos Srs. Flávio e Flávio Camargo, além do Engenheiro Octávio, pela parceria no recobrimento dos implantes e análises mecânicas de adesão dos filmes recobertos.

A JHS, na figura da Dr. Sheila, pelo fornecimento da matéria-prima utilizada para o estudo de aspensão térmica.

Aos técnicos Vitor, Ana Clara e Roger pelo auxílio na realização dos ensaios e tratamento dos dados obtidos.

Aos Srs. Daniel Del Pozzo, Matheus Custódio e Thiago Torres, colaboradores responsáveis pela condução dos ensaios no laboratório da OSTEOMED.

Resumo

As pesquisas por novos materiais ou modificações de processamento para as indústrias de implantes têm sido alguns dos grandes desafios da engenharia para fornecer produtos de alto desempenho e minimizar os danos no pós-operatório de pacientes submetidos à intervenção cirúrgica, além de diminuir o tempo de recuperação dos mesmos através de maior aceitação e estabilidade do organismo ao produto médico implantado. Alternativas para diminuir o tempo de obtenção da artrodese podem ser obtidas através de técnicas de Engenharia de Superfície. A possibilidade de utilização de biocerâmicas como recobrimento de peças metálicas, pode proporcionar maior taxa de crescimento ósseo quando depositada nos parâmetros adequados, embora o processo de aspensão térmica possa ocasionar alterações significativas da vida em fadiga do corpo metálico. Este estudo busca verificar a vida sob compressão dinâmica de um sistema de fixação pedicular que possui seus parafusos recobertos por hidroxiapatita através da técnica de *Flame Spray* seguindo os prefácios da norma ASTM F 1717 (*Standard Test Methods for Spinal Implant Constructs in a Vertebrectomy Model*). O comportamento mecânico da peça recoberta se mostrou satisfatório, entretanto há a necessidade de alterações nos parâmetros de processo para que a correta relação Ca/P seja obtida.

Abstract

The search for new materials or changes in the manufacture process for the surgical implant companies have been considered one the most challenging issues for the engineering in order to supply high performance products and minimize the damage to the post-operated patient, reducing the recovery time through the improved acceptance and stability of the organism regarding the implanted medical device. Alternatives for the decrease in the time to reach the arthodesis can be obtained through the Surface Treatment technique. The possible use of bioceramics with coating in metallic parts, may increase the bone growth rate of the deposited bioceramic when the adequate parameters are used, although the thermal spray process may impact the fatigue life. This study intends to analyses the life of dynamic loading of a Pedicular Fixation System with the presence of a coated hydroxyapatite film deposited on the surface of the screws through the Flame Spray technique, using a methodology in according with the prescribed by the preface of the standard ASTM F 1717 (*Standard Test Methods for Spinal Implant Constructs in a Vertebrectomy Model*). The mechanical properties of the coating were found satisfactory, although changes in the coating process are required in order to reach the correct Ca/P ratio.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE

LARRUBIA, D. M.; MORELLI, M. R.; “**Estudo de Fadiga em Parafusos Pediculares recobertos com Hidroxiapatita**”. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica – Submetido em julho de 2013.

LARRUBIA, D. M.; MORELLI, M. R.; “**Revestimento de Parafusos Pediculares com Hidroxiapatita – Gretamento do Filme Depositado – Estudo de caso**”. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica – Submetido em julho de 2013.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE.....	ix
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos.....	3
2.1. Implantes	3
2.2. Biomateriais	4
2.2.1. Classificação dos Biomateriais	6
2.3. Titânio e suas Ligas	9
2.3.1. Morfologia Microestrutural típica da liga de titânio Ti6Al4V	13
2.5. Hidroxiapatita	17
2.5.1. Métodos de obtenção da Hidroxiapatita	20
2.6. Revestimentos – Engenharia de Superfície	21
2.7. Processo de Aspersão Térmica	22
2.9. Propriedades do Revestimento Bioativo	25
2.9.1. A energia de superfície nos implantes.....	25
2.9.2. A morfologia na superfície dos implantes	26
2.10. Resistência à fadiga	26
3. Materiais e Métodos.....	29
4. Resultados e Discussões.....	37
4.1. Caracterização do Pó.....	37
4.2. Caracterização da Liga de Titânio	41
4.2.1. Matéria-Prima para os Parafusos Pediculares.....	41
4.2.2. Produto após Aspersão e Tratamento Térmico.....	42

4.3. Caracterização para o Produto Final Revestido	45
4.3.1. Ensaio de Adesão.....	45
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	52
4.3.4. Porosimetria ou Intrusão por Mercúrio.....	58
4.3.5. Difratomia por Raios X - DRX.....	63
4.3.6. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X - EDS.....	66
5. Conclusão.....	73
6. Sugestões para Estudos Futuros.....	75
Referências Bibliográficas.....	77

Índice de Figuras

Figura 2.1. Despesas em cuidados de saúde em % do PIB por função, na UE-27 e nos EUA – 2010.	3
Figura 2.2: Prótese de Joelho - Biotolerável.	7
Figura 2.3: Implantes de titânio.	8
Figura 2.4: Bioativos em implantes.	8
Figura 2.5: Placa volar e parafusos em Bioabsorvível.	9
Figura 2.6: Influência de elementos leves difundidos na liga Ti6Al4V.....	12
Figura 2.7: Representação da Estrutura Cristalina das fases presentes na liga de titânio Ti6Al4V. Hexagonal Compacta (a) e Cúbica de Corpo Centrado (b).13	
Figura 2.8: Imagem típica para titânio Ti6Al4V	14
Figura 2.9: Estrutura Cristalina da HA.....	18
Figura 2.10: Processo de Aspersão Térmica.	22
Figura 2.11: Processo de Flame Spray.	24
Figura 2.12: Camada aspergida.....	27
Figura 3.1: Fluxograma de Trabalho.....	29
Figura 3.2: Desenho Técnico do Parafuso Pedicular Cabeça Fixa.....	30
Figura 3.3: Processo de Usinagem dos Parafusos Pediculares.....	31
Figura 3.4: Parafuso Pedicular Acabado.....	32
Figura 3.5: Matéria-Prima para o recobrimento.....	32
Figura 3.6: Peneiramento da Hidroxiapatita.....	33
Figura 3.7: Estufa de secagem de materiais.....	33
Figura 3.8: Parafuso após o processo de sand blasting.....	34

Figura 3.9: Produto Aspergido por Flame Spray.....	35
Figura 4.1: MEV do pó de hidroxiapatita.....	37
Figura 4.2: DRX de caracterização do pó.....	38
Figura 4.3: 1ª Leitura.....	39
Figura 4.4: 2ª Leitura.....	40
Figura 4.5: 3ª Leitura.....	40
Figura 4.6: Metalografia de recebimento da Barra de Titânio.....	42
Figura 4.7: Fluxograma associado à análise Metalográfica.....	42
Figura 4.8: Metalografia - Condição "A" Aspersão.....	44
Figura 4.9: Metalografia - Condição "B" Aspersão.....	44
Figura 4.10: Metalografia - Condição "A" com TT.....	44
Figura 4.11: Metalografia - Condição "B" com TT.....	44
Figura 4.12: Representação do ensaio de adesão.....	45
Figura 4.13: Ensaio quantitativo de adesão.....	46
Figura 4.14: Componentes para montagem do corpo de prova.....	47
Figura 4.15: Orientações para montagem do sistema bilateral contendo parafusos, barras e bloqueios para o dispositivo de ensaio.....	47
Figura 4.16: Disposição do Corpo de prova na máquina EE-01.....	48
Figura 4.17: CP 01 "A" após 5 milhões de ciclos de carregamento.....	50
Figura 4.18: CP 01 "B" após 5 milhões de ciclos de carregamento.....	50
Figura 4.19: CP 02 "A" após 5 milhões de ciclos de carregamento.....	51
Figura 4.20: CP 02 "B" após 5 milhões de ciclos de carregamento.....	51
Figura 4.21: Topografia do parafuso condição "A" aspergido.....	53
Figura 4.22: Topografia do parafuso condição "B" aspergido.....	53
Figura 4.23: Condição "A" após Tratamento Térmico.....	55
Figura 4.24: Condição "B" após Tratamento Térmico.....	55

Figura 4.25: Micrografia do parafuso pedicular na condição "A" após ensaio dinâmico.....	56
Figura 4.26: Micrografia do parafuso pedicular na condição "B" após ensaio dinâmico.....	57
Figura 4.27: Análise por intrusão de mercúrio - Condição "A" com Tratamento Térmico.....	58
Figura 4.28: Análise por intrusão de mercúrio - Condição "A" sem Tratamento Térmico.....	59
Figura 4.29: Análise de intrusão de mercúrio - Condição "B" com Tratamento Térmico.....	59
Figura 4.30: Análise de intrusão de mercúrio - Condição "B" sem Tratamento Térmico.....	60
Figura 4.31: Esquema para Cálculo de Porosidade Aparente.....	61
Figura 4.32: DRX na amostra da condição "A".....	64
Figura 4.33: DRX na amostra da condição "B".....	64
Figura 4.34: Espectro de Raios X da condição "B".....	65
Figura 4.35: MEV inicial para a varredura por EDS no parafuso sob a condição "A", após Ensaio de Fadiga.....	66
Figura 4.36: MEV inicial para a varredura por EDS no parafuso sob a condição "B", após Ensaio de Fadiga.....	67
Figura 4.37: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "A" – Ponto A da Figura 4.35.....	68
Figura 4.38: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "A" – Ponto B da Figura 4.35.....	69
Figura 4.39: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "A" – Ponto C da Figura 4.35.....	69
Figura 4.40: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "B" – Ponto A da Figura 4.36.....	70
Figura 4.41: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "B" – Ponto B da Figura 4.36.....	71
Figura 4.42: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "B" – Ponto C da Figura 4.36.....	71

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Principais Elementos utilizados na fabricação de ligas de Titânio .10	
Tabela 2.2: Propriedades Mecânicas, Térmicas e Composição Química da Liga de Titânio Ti6Al4V. 11	11
Tabela 2.3: Relação Ca/P, fórmula química e nomenclatura adotada para os compostos a base de fosfato de cálcio. 16	16
Tabela 2.4: Técnicas empregadas para o recobrimento de implantes com hidroxiapatita. 23	23
Tabela 3.1: Classificação do pó de Hidroxiapatita..... 33	33
Tabela 3.2: Parâmetros para o Processo de Flame Spray..... 35	35
Tabela 3.3: Requisitos Gerais para Implantes Aspergidos..... 36	36
Tabela 4.1: Relação Ca/P para o pó de Hidroxiapatita..... 41	41
Tabela 4.2: Reagente - Ataque Químico..... 43	43
Tabela 4.3: Apresentação da tensão média de arrancamento..... 46	46
Tabela 4.4: Parâmetros para execução dos ensaios dinâmicos..... 49	49
Tabela 4.5: Resultados obtidos no ensaio de compressão dinâmica..... 52	52
Tabela 4.6: Resumo dos resultados - Intrusão de Mercúrio..... 62	62
Tabela 4.7: Resultados Obtidos - EDS..... 72	72

1. Introdução

Cansaço, agitação, estresse e preocupação excessiva. Se uma enquête fosse realizada, estas deverão ser as principais características lembradas pela maioria das pessoas após rotinas massivas de trabalho ou atividades físicas desgastantes, e quando mal executadas, apresentarão respostas adversas sobre o organismo humano. Cada segmento do corpo humano responde imediatamente a estas solicitações através de sinais inflamatórios ou potenciais fontes de dor, como sinais de alertas sobre os perigos associados à rotina. Podemos percebê-los ou não, atuando assim para sua minimização; ou negligenciá-los, possibilitando sua evolução a situações crônicas, onde a intervenção cirúrgica se faz necessária. Respeitar os limites do organismo é crucial para uma vida saudável e livre de ações indesejáveis.

A coluna vertebral apresenta grande destaque neste caso. O desconhecimento de sua importância acarreta no grande número de intervenções cirúrgicas executadas para a correção das condições normais de alinhamento e estrutura em pessoas que apresentem patologias oriundas de desgastes e má postura, além de fatores crônicos de caráter hereditário. Quando necessária, a cirurgia é realizada para que seja reobtido o estado homeostático normal do paciente, distribuindo corretamente os carregamentos biomecânicos naturais e melhorando o funcionamento de órgãos e de tecidos.

O processo de recuperação dos pacientes submetidos à cirurgia de coluna está diretamente relacionado à estabilidade que o sistema implantado possibilita ao paciente. Portanto, melhoria nas condições de ancoramento dos parafusos pediculares utilizados em cirurgias de coluna possibilitam menores períodos de recuperação e condições favoráveis para que o processo de consolidação óssea ocorra satisfatoriamente.

O emprego da Engenharia de Superfície possibilita a melhoria das propriedades tribológicas dos parafusos nos locais de acomodação na coluna (zona pedicular) através da deposição de hidroxiapatita, biocerâmica presente na parte mineral do tecido ósseo e responsável por acelerar o processo de osseointegração.

Para viabilizar o estudo se faz necessário um estudo da vida em fadiga dos parafusos pediculares recobertos para avaliar as possíveis alterações no desempenho do produto após processo de aspersão térmica.

Dessa forma, um recobrimento próximo a 100 μ m [1] de hidroxiapatita com distribuição do tamanho de partícula em dois lotes: 40 μ m (325 *mesh*) e 74 μ m (200 *mesh*) foram aplicados para analisar a influência do tamanho de partícula, nesta faixa, sobre o comportamento mecânico em fadiga.

Técnicas de caracterização focadas na análise do recobrimento, adesão do filme e fases presentes foram realizadas para auxiliar no comportamento esperado do produto final. Em paralelo às caracterizações, o produto médico foi utilizado para a realização do ensaio dinâmico de compressão em sistemas, guiado pela ASTM F 1717.

2. Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

2.1. Implantes

Os implantes são componentes estruturais projetados para, cirurgicamente, serem fixados junto a estruturas deficitárias de resistência mecânica, garantindo sua estabilidade. A engenharia de materiais possibilita o estudo e intervenção de uma gama de materiais das diversas classes, onde sua seleção foca nas principais condições exigidas, tanto pelo organismo do hospedeiro quanto para os órgãos sanitários. O Panorama mundial apresenta crescente demanda para esta classe de produtos e as exigências em eficácia e qualidade aumentam nas mesmas proporções. Segundo dados da Global Data, em 2010 o Brasil apresentava-se como a segunda economia emergente no mundo para o segmento de implantes ortopédicos, ficando atrás apenas da China, principal fornecedora de instrumentais cirúrgicos no mundo. A Figura 2.1 apresenta alguns valores de consumo para os mercados americano e europeu.

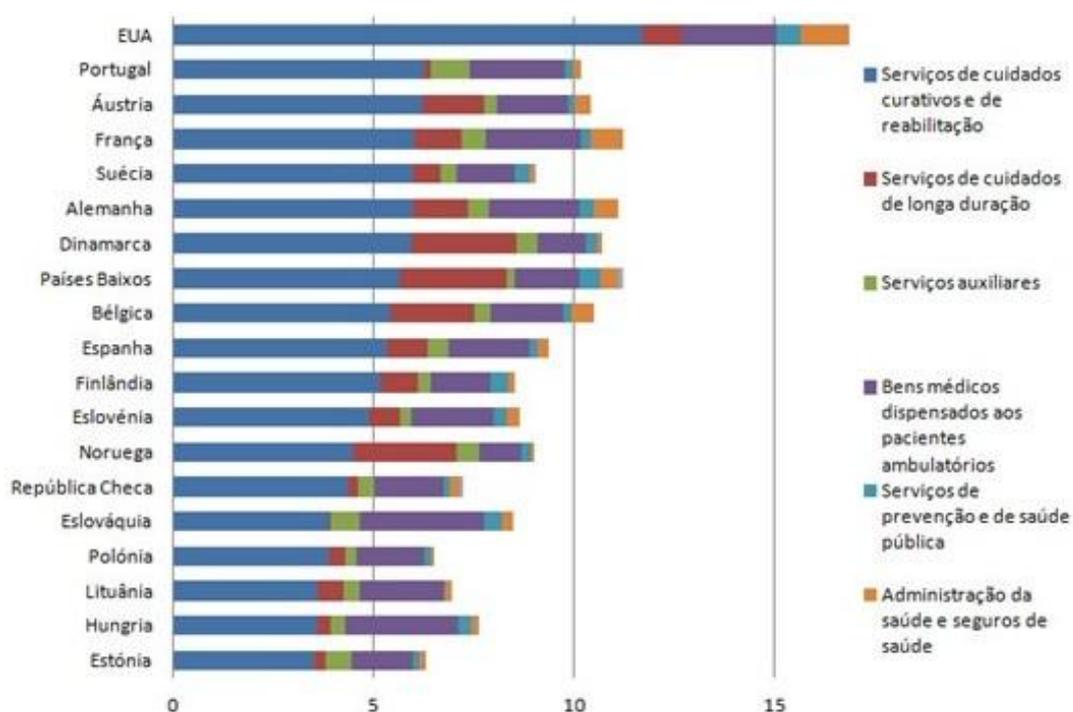


Figura 2.1. Despesas em cuidados de saúde em % do PIB por função, na UE-27 e nos EUA – 2010 [2].

A Figura 2.1 também mostra, em função da percentagem do PIB, o grande investimento na saúde realizado pelos grandes centros consumidores mundiais. O impacto destes dados é notório na prestação de serviços na saúde pública nos países desenvolvidos.

Para os fabricantes, os valores envolvidos motivam o desenvolvimento de novos produtos e processos para aumentar a competitividade no mercado de produtos para a saúde, permitindo a atuação cada vez mais expressiva da engenharia na pesquisa de novos materiais e produtos para este segmento.

2.2. Biomateriais

Com o objetivo de criar substitutos biológicos para restaurar, manter ou melhorar a função de diversos tecidos, estratégias como a reposição através de materiais naturais ou sintéticos, além do uso de substâncias capazes de induzir células ou tecidos implantados em locais apropriados são utilizados atualmente, sendo estes produtos obtidos a partir dos biomateriais.

Esta classe pode ser definida como qualquer material ou substância utilizado para tratar, aumentar ou substituir quaisquer tecidos, órgãos ou funções cardiovasculares [3]. O emprego desta classe de materiais se faz devido à evidência de suas propriedades físicas e biológicas compatíveis com tecidos vivos. Quando a resposta do organismo é positiva, tem-se um produto biocompatível.

O advento da implantologia tem colaborado com as pesquisas de biomateriais, bem como das interações existentes na interface tecido-implante. Inicialmente utilizaram-se materiais inertes como os aços inoxidáveis e a alumina. Per-Ingvar Branemark introduziu, em meados dos anos 70, o conceito de osteointegração como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante submetida a carregamentos funcionais [4]. A partir deste conceito, as pesquisas foram concentradas em materiais e projetos, visando acelerar a osteointegração, ou seja, reduzir o tempo para a reposição óssea.

A biocompatibilidade de um material implantado é considerada ótima quando ocorre à formação de um tecido normal à superfície, estabelecendo uma interface contínua com o meio biológico, capaz de suportar as solicitações impostas pelo estado de tensões biomecânico local. Materiais considerados inertes podem apresentar corrosão quando submetidos a contato intenso com fluidos corpóreos extremamente agressivos. Quando presentes, os resíduos não podem causar danos, inflamação ou qualquer efeito alérgico ao paciente que o utilize.

Atualmente as pesquisas para a otimização das propriedades de superfície: pureza, acabamento superficial, rugosidade e molhabilidade têm sido exploradas. Modificações na camada de óxido de metais como o titânio formadas à partir de processos eletroquímicos também têm sido bastante investigadas e, paralelamente, técnicas de recobrimento com materiais bioativos também tem conseguido grandes destaques. Dentre os materiais bioativos, a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se destaca pela sua semelhança com os fosfatos de cálcio presentes na fase mineral do osso.

Alguns dos critérios adotados para a seleção de um material implantável são:

- Paramagnetismo: implantes não podem sofrer ação de campos magnéticos. O fato pode acarretar a locomoção do produto no interior do paciente, perda da fixação e consequente instabilidade do dispositivo.
- Radioluminescência: facilita as ações durante a cirurgia através de aparelhos de raios X.
- Biocompatibilidade e biofuncionalidade: O produto não deve causar rejeição pelo paciente e desempenhar suas funções de projeto sem perda de rendimento ou funcionalidade.
- Hemocompatibilidade: ausência da proliferação de agentes inflamatórios, possíveis quadros de rejeição e proliferação de toxinas transportadas no interior do organismo.

- Propriedade Mecânica: deve apresentar desempenho satisfatório frente ao estado de esforços solicitantes do local de sua implantação.
- Resistência à corrosão: o produto deve resistir às condições de ataque químico severo, proporcionado pelo contato constante com sais e outros componentes presentes no fluido corpóreo. Caso o produto apresente degradação, os produtos desta devem ser inertes quando desprendidos do metal base.
- Esterilização: O método de esterilização pode alterar a tensão superficial do implante, podendo modificar sua resposta biológica.
- Custo: o produto deve apresentar alta qualidade e desempenho, sendo competitivo no mercado e com baixo custo de fabricação.

A seleção de materiais inter-relaciona as variáveis de inúmeras formas diferentes, buscando atender os interesses de estudo no desenvolvimento do implante, sem que comprometa sua real função.

2.2.1. Classificação dos Biomateriais

O corpo do hospedeiro pode reagir de diferentes formas após a implantação do dispositivo médico como resposta a seleção de materiais e os esforços solicitantes do produto.

Todo o material implantado causa alguma interferência no meio em que são inseridos. A resposta induzida pelos materiais bioinertes e biotoleráveis, em relação ao tecido ósseo, é o encapsulamento do implante por uma camada de tecido fibroso não aderente, que impossibilita a interação direta entre implante e tecido, podendo levar à instabilidade e falha.

Os materiais bioativos são capazes de interagir intimamente com o tecido vivo sem a intervenção de tecido fibroso. Uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo possibilita a formação de uma ligação química entre o material e o próprio tecido vivo, também chamado de bioadesão.

2.2.2.1. *Materiais Biotoleráveis*

Apenas tolerados pelo organismo, sendo isolado do tecido hospedeiro através da formação de um envoltório fibroso, fenômeno característico de implantes fabricados em aço inoxidável, como as próteses de quadril e joelho, Figura 2.2. Com o passar do tempo, a remoção e posterior troca dos produtos deve ser realizada.



Figura 2.2: Prótese de Joelho - Biotolerável. [5]

2.2.2.2. *Materiais Bioinertes*

São biomateriais toleráveis, mas não modificam o organismo, gerando pequena quantidade de tecido fibroso no local de fixação. O material libera pouco ou nenhum produto via ação de fluidos corpóreos, apresentando mínima quantidade de células fagocitárias em sua interface. Os implantes para fechamento de crânio, Figura 2.3, fabricados em titânio são exemplos de produtos originários do material de maior aplicação na indústria médica atual.



Figura 2.3: Implantes de titânio. [6]

2.2.2.3. *Materiais Bioativos*

Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte óssea, os tecidos se ligam, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento das células ósseas [7]. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitrocerâmicas a base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e demais produtos a base de fosfato de cálcio, utilizados como cimento ósseo, processos de enxertia e recobrimento de implantes metálicos, cerâmicos e poliméricos, como pode ser visto na Figura 2.4.



Figura 2.4: Bioativos em implantes. [8]

2.2.2.4. *Materiais Reabsorvíveis*

Após certo período de tempo sofrem degradação, solubilização ou fagocitose pelo organismo. Lentamente estes materiais são substituídos pelo tecido ósseo no hospedeiro. Os principais exemplos desta classe são: o fosfato tricálcico (TCP) e o ácido poliláctico. Na Figura 2.5 podemos verifica a utilização de bioabsorvíveis na fabricação de placas volares para a contenção de pequenos fragmentos distais na cabeça do radio.

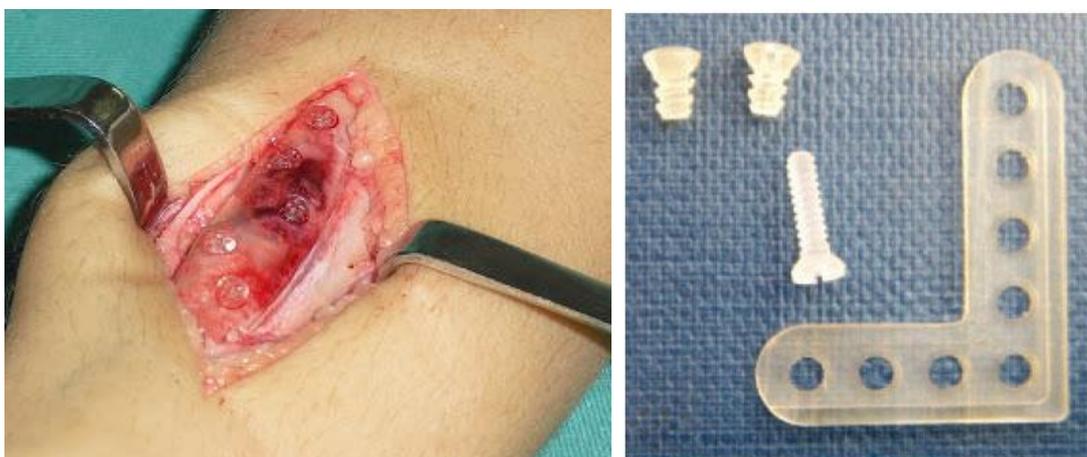


Figura 2.5: Placa volar e parafusos em Bioabsorvível [9].

2.3. **Titânio e suas Ligas**

O titânio é o quarto elemento mais presente na crosta terrestre. Mas sua alta reatividade química o torna um material de difícil extração e fundição, ou seja, de alto custo para comercialização. Apresenta baixas densidade e condutividade térmica e elétrica sendo aplicado em todos os segmentos tecnológicos de alto desempenho. Pertencem a classe dos materiais metálicos não ferrosos e bioinertes, utilizados para a fabricação de implantes. Na Tabela 2.1 são apresentados os principais elementos de liga utilizados para as ligas de titânio e seu efeito sobre a microestrutura. As ligas de titânio exibem uma gama bastante ampla de propriedades, as quais estão relacionadas à composição química e os tratamentos térmicos e mecânicos empregados posteriormente. De acordo com a natureza de suas microestruturas, as ligas de titânio podem ser classificadas em ligas α , β e $\alpha+\beta$ [10].

Além disso, as ligas β podem eventualmente ser classificadas como ligas quase β e ligas β metaestáveis. Elementos como estanho e alumínio são estabilizadores da fase α , formando uma solução sólida. Altas adições de vanádio, molibdênio, cromo e cobre estabilizam a fase β à temperatura ambiente, tornando-a suscetível ao endurecimento por precipitação.

A liga de titânio atualmente mais empregada pela indústria aeronáutica e de implantes é a liga Ti-6Al-4V que contém 6% de alumínio e 4% de vanádio em peso. A fase β também pode sofrer uma transformação martensítica, porém, contrário ao que ocorre no aço, o ganho de resistência se dá pela precipitação de finas partículas durante o revenimento [10].

Tabela 2.1: Principais Elementos utilizados na fabricação de ligas de Titânio [10].

Elementos de Liga	wt%	Efeito sobre a microestrutura
Alumínio	2 à 7	Estabilizante – fase α
Estanho	2 à 6	Estabilizante – fase α
Vanádio	2 à 20	Estabilizante – fase β
Molibdênio	2 à 20	Estabilizante – fase β
Cromo	2 à 12	Estabilizante – fase β
Cobre	2 à 6	Estabilizante – fase β
Zircônio	2 à 8	Endurecimento das fases α e β
Nióbio	10 à 50	Redução do Módulo Elástico
Silício	0,2 à 1	Aumenta à resistência a fluência

A liga Ti6Al4V tem grande destaque nos ramos aeroespacial, devido a excelentes propriedades de resistência a corrosão e à oxidação a quente, quando combinado com elementos de liga como o vanádio, alumínio, estanho e molibdênio; e ortopédico devido a seu alto uso em condições estruturais como próteses de quadril e sistemas de fixação pediculares.

A Tabela 2.2 apresenta os requisitos típicos apresentados para que a liga de titânio Ti6Al4V.

Tabela 2.2: Propriedades Mecânicas, Térmicas e Composição Química da Liga de Titânio Ti6Al4V [11,12,13].

Propriedades Mecânicas	
Dureza Rockwell C	36
Limite de Resistência a Tração	950 MPa
Tensão de Escoamento	880 MPa
Elongação de Ruptura	14%
Redução de Área	25-36%
Tensão de Ruptura	400 MPa (T=455°C ; t=1,8 x 10 ⁶ s.)
	675 MPa (T=400°C ; t=252000s.)
Módulo de Elasticidade	113,8 GPa
Módulo de Rigidez	42,1 GPa
Escoamento em Compressão	970 MPa
Coefficiente de Poisson	0,342
Limite de Resistência em Fadiga	240 MPa (10 ⁷ ciclos)*
	250 MPa (10 ⁷ ciclos)*
	300 MPa (100000 ciclos)*
	510 MPa (10 ⁷ ciclos)*
	510 MPa (10 ⁷ ciclos)*
	600 MPa (10000 ciclos)*
Tenacidade a Fratura	74,6 – 75,0 MPa .m ^{1/2*}
Propriedades Térmicas	
Calor Específico	0,5263 J/g°C
Composição Química	
Alumínio	5,5 a 6,75 wt%
Vanádio	3,5 a 4,5 wt%
Ferro	0,3 wt% (máx)
Oxigênio	0,2 wt% (máx)
Carbono	0,08 wt% (máx)
Nitrogênio	0,05 wt% (máx)
Hidrogênio	0,015 wt% (máx)

* Valores dependentes da geometria, acabamento e estado de tensão ao qual o material é submetido.

O titânio puro sofre transformação alotrópica de α para β quando a temperatura é superior a 882C[10]. A adição de elementos de liga busca:

- Estabilizar a fase α pelo aumento da temperatura de transição $\alpha + \beta$ (Metal simples e muitos elementos intersticiais).
- Estabilizar a fase β pelo abaixamento da temperatura de transição α - β (Metal de transição e metais nobres);
- Atuar somente no endurecimento por solução sólida, sem modificar a temperatura de transição.

As propriedades nos materiais são sensivelmente afetadas pela presença de impurezas, tanto adicionadas intencionalmente (elementos de liga) quando já presentes no material (resíduos ou impurezas). Quando as impurezas apresentam concentração significativa, podem causar perda das propriedades mecânicas da liga, como pode ser visto na Figura 2.6.

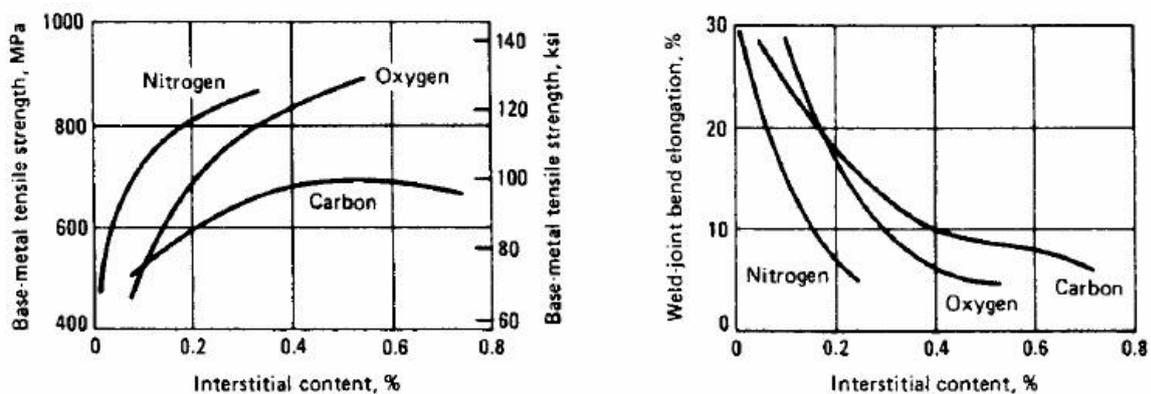


Figura 2.6: Influência de elementos leves difundidos na liga Ti6Al4V [10].

Elementos residuais como nitrogênio, oxigênio e carbono possibilitam o aumento da resistência mecânica do titânio; em contrapartida, sua presença diminui a ductilidade do produto final, necessitando de controle rígido sobre a presença destes elementos.

A liga Ti-6AL- 4V ELI é utilizada em cirurgias desde 1940, apresentando excelentes resultados quando comparada a outros materiais metálicos para as mesmas aplicações, como aço inoxidável e ligas de Co-Cr-Mo [14, 15, 16]. A descrição ELI (*Extra Low Interstitial*) refere-se à baixa concentração de elementos leves como oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio, difundidos na liga.

Na matriz da liga Ti6Al4V, átomos de alumínio e vanádio aparecem nas posições intersticiais da estrutura cristalina do Ti. O alumínio é responsável por estabilizar a fase α (hexagonal compacta – HC) e o vanádio da fase β (cúbica de corpo centrado - CCC) [17]. Na Figura 2.7 pode-se visualizar o arranjo atômico típico das células unitárias, baseado no princípio das “esferas rígidas”.

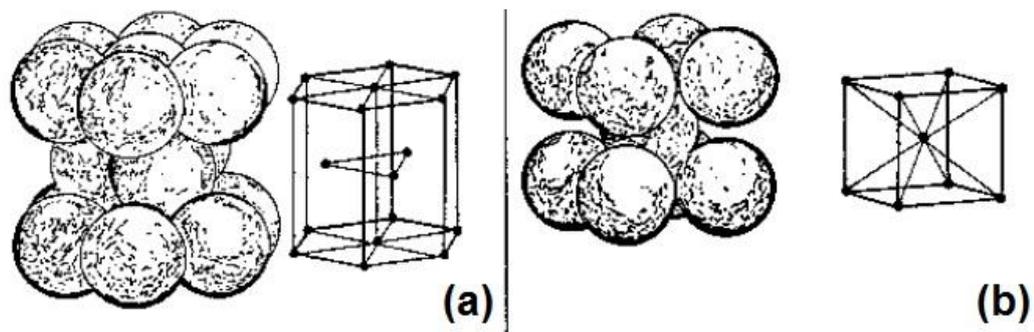


Figura 2.7: Representação da Estrutura Cristalina das fases presentes na liga de titânio Ti6Al4V. Hexagonal Compacta (a) e Cúbica de Corpo Centrado (b) [17].

As ligas obtidas a partir da mistura das fases α e β sempre apresentam mais de um estabilizante de fase ou elemento solúvel para cada uma das fases. Na temperatura de equilíbrio, existe uma coexistência das fases presentes, dependendo do tipo de agente estabilizante da fase β que for utilizado [10].

2.3.1. Morfologia Microestrutural típica da liga de titânio Ti6Al4V

Segundo as normas harmonizadas utilizadas para a comercialização e aceitação da liga de titânio Ti6Al4V, a micrografia deve apresentar microestrutura típica, composta por uma fase globular α com β finamente dispersa [11, 12]. A Figura 2.8 apresenta uma metalografia típica visualização da liga Ti6Al4V.

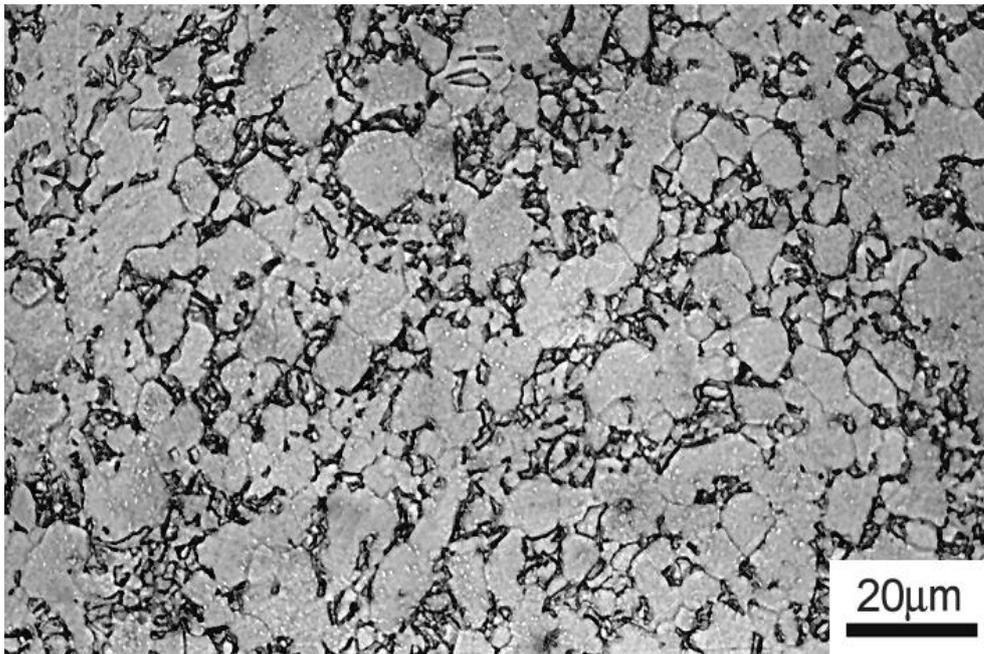


Figura 2.8: Imagem típica para titânio Ti6Al4V [18].

A microestrutura esta intimamente ligada às respostas dos materiais. A micrografia desta liga consiste de duas fases, α e β , que coexistem à temperatura ambiente, devido à presença equilibrada de elementos estabilizadores das duas fases.

As propriedades de fadiga estão associadas ao fator dominante de resistência a nucleação de trincas em regime de fadiga de alto ciclo. Para regimes de baixos ciclos, a resistência à propagação de pequenas trincas superficiais (microtrincas) é importante. Contornos de grão como placas martensíticas são fortes obstáculos para a propagação de microtrincas. Consequentemente, tensões para regimes de baixo ciclo geralmente aumentam com ação de trabalho a frio (diminuindo os tamanhos das colônias).

Segundo Lutjering [19], o parâmetro microestrutural mais importante para determinar as propriedades mecânicas em ligas de titânio $\alpha+\beta$ é o tamanho da colônia. Com o decréscimo dos tamanhos da colônia α , a tensão de escoamento, ductilidade, resistência à propagação de trincas, juntamente com a resistência a nucleação de trincas determinadas pela tensão de baixo ciclo em fadiga, são aumentadas, ao passo que somente a resistência à propagação de macrotrincas e a tenacidade à fratura são aumentadas com o aumento do tamanho de colônia.

Os últimos efeitos são provavelmente devido ao aumento da rugosidade da trinca e do fenômeno de seu fechamento. O tamanho da colônia α depende da taxa de trabalho a frio sobre a fase β e do tamanho de grão de β , que limita as dimensões máximas da colônia α [10].

2.3.2. A biocompatibilidade do Titânio e suas ligas

A biocompatibilidade do titânio é reconhecida por médicos e pesquisadores de materiais para implantes há anos. [20]. Ao redor do titânio ocorre a osseointegração que é caracterizada pela formação de tecido ósseo, incorporando assim o implante. Um estudo cuidadoso do tecido adjacente à liga de titânio, realizado por Branemark não revelou qualquer perturbação, sinal de inflamação ou formação de tecido fibroso adjunto a superfície do implante, caracterizando-o como um “corpo estranho” no hospedeiro, ou seja, a necessidade de remoção não se fazia necessária pois não foram alteradas as respostas biológicas dos pacientes. Os implantes se encontravam firmemente fixados ao osso, iniciando as pesquisas sobre a osseointegração e a possível aplicação de cerâmicas para diminuir o período de artrodese.

O material é identificado como um dos mais seguros para aplicações intravasculares devido à sua alta eletronegatividade quando em contato com o sangue, além de apresentar alta passividade, portanto não considerado um material trombogênico. O aumento das condições para a fixação do dispositivo médico pode ocorrer através da modificação do material base ou de processamento do implante, como a utilização de processos a base de materiais bioativos, como a hidroxiapatita, atingindo níveis satisfatórios de estabilidade para o local onde o dispositivo foi fixado.

2.4. Biocerâmicas a base de Fosfato de Cálcio

As cerâmicas a base de fosfato de cálcio apresentam grande aceitação comercial e alta aplicação principalmente devido à ausência de toxicidade local e sistêmica, ausência de respostas inflamatórias ou rejeições e conferem a capacidade de promover ligações no tecido do hospedeiro.

As características dos fosfatos de cálcio se devem a natureza química destes materiais, formados basicamente de íons cálcio e fosfato, além de outros metais alcalinos e alcalinos terrosos, conhecidos como elementos osteointegradores, os quais participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido corpóreo e a cerâmica implantada [20, 21].

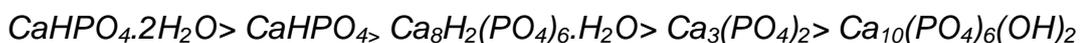
Uma das maneiras mais usuais de classificar as cerâmicas a base de fosfato de cálcio se faz através da relação molar Ca/P, com valores compreendidos entre 0,5 e 2,0, como pode ser visto na Tabela 2.3.

O comportamento in vivo das cerâmicas de fosfato de cálcio depende de uma combinação de fatores, dentre os quais se destacam: relação Ca/P, composição química, macro e microestrutura, impurezas, estrutura cristalina, porosidade, cristalinidade, etc.

Tabela 2.3: Relação Ca/P, fórmula química e nomenclatura adotada para os compostos a base de fosfato de cálcio [21].

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Ca/P
Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
Fosfato Tricálcico (α e β) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato Octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de Cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de Cálcio Dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α, β, γ)(CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

A relação Ca/P auxilia na avaliação da degradação das cerâmicas a base de fosfato de cálcio. De maneira geral, a sequência de reações ocorre como segue:



A reabsorção do material bioabsorvível está associada a sua dissolução em meio químico severo, sendo função da sua solubilidade, pH do fluido corpóreo, local de implantação e desintegração física em partículas menores, além de fatores biológicos: fagocitose, presença de leucócitos e de materiais químicos que causam a redução do pH local. A velocidade da reabsorção pode variar em função do aumento da área superficial, variação da cristalinidade da biocerâmica e substituição dos CO_3^{-2} nos sítios de fosfatos e Mg^{+2} e Sr^{+2} nos sítios de cálcio [21].

A variedade de complexos possíveis de serem formados a partir da substituição de seus constituintes por outros complexos e metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição, além de grupos carbonatos e vanadatos, possibilita a obtenção de várias matrizes a base de fosfatos com respostas das mais diversas, sendo seu estudo motivado constantemente. A hidroxiapatita se destaca neste foco de biocerâmicas de uso clínico, principalmente se tratando do composto majoritário presente na fase mineral de ossos e dentes, também apresentando menores taxas de reabsorção quando comparada com os demais compostos da família dos fosfatos de cálcio [23]. Em contra partida, seu uso fica restrito sob a taxa de biodegradação, principalmente em situações onde se espera a formação do tecido ósseo com o decorrer do tempo.

2.5. Hidroxiapatita (HA)

A HA está presente nos ossos como constituinte natural, representando entre 30 e 70% da massa de dentes e ossos. HA sintética possui propriedades biocompatíveis e caráter osseointegrador, tornando-a substituta de ossos humanos (enxertia), implantes e próteses, além de possibilitar seu emprego como suporte para ação prolongada de drogas no tratamento de tumores ósseos, devido a sua capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas [21].

A HA pode apresentar diferentes formas, porosidades, cristalinidades, defeitos, entre outros, que interferem diretamente na solubilidade do composto e sua absorvidade [23].

Para Fujibayashi et. al. Retrata que os materiais bioativos, incluindo hidroxiapatita, *bioglass* e vidro cerâmico AW, possuem propriedades osteocondutivas, podendo aderir diretamente ao osso vivo, via camada de apatita. Ainda em seus estudos, Fujibayashi relata que o mecanismo de osteoindução pela cerâmica de fosfato de cálcio não é claro [24]. Como os biomateriais osteocondutores contêm íons cálcio e radicais fosfatos, a osseointegração pode ser dependente dos seguintes fatores:

- a) composição química do biomaterial,
- b) propriedades de dissolução específica do material, e
- c) a morfologia de sua superfície.

A fórmula da hidroxiapatita estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67 e é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos. Porém composições estáveis podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,5 [21]. Na Figura 2.9 tem-se a representação de sua célula unitária.

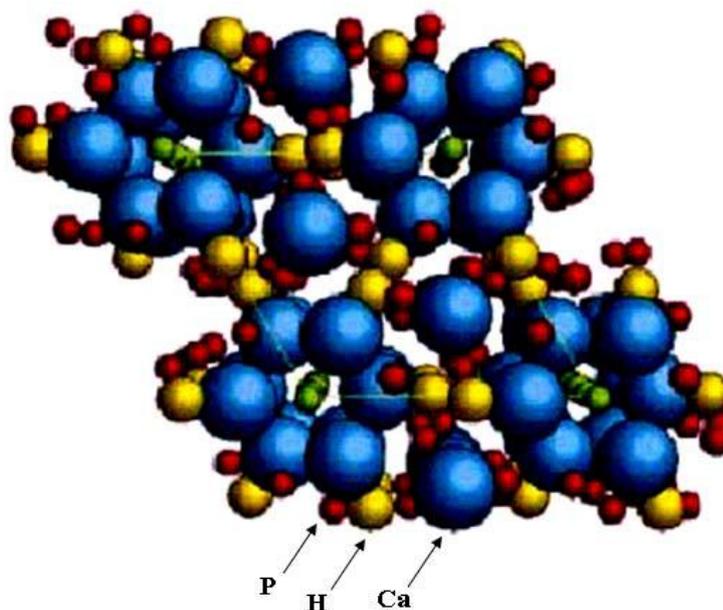


Figura 2.9: Estrutura Cristalina da HA [25].

A HA pura cristaliza-se sob a forma monoclinica com espaçamento do grupo espacial P21/b; no entanto, em temperaturas acima de 250°C, existe a transição alotrópica da forma monoclinica para hexagonal, com espaçamento do grupo espacial P63/m [26]. Algumas impurezas, ou substituições parciais da hidroxila por íons cloreto ou fluoreto, estabilizam a forma hexagonal a temperatura ambiente. Por esse motivo, geralmente os monocristais naturais de HA exibem uma conformação hexagonal [27], a densidade é de 3,16 Kg/m³ e os parâmetros de rede são $a = b = 0,9423$ nm e $c = 0,6875$ nm.

A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I, tetraédricos (Ca_I) e seis no sítio II, octaédricos (Ca_{II}). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes de diferentes tetraedros de PO₄ e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza [28].

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria (eixo c). Colunas de triângulos equiláteros empilhadas de íons óxidos (O²⁻) e de íons cálcio (Ca²⁺) estão ligadas entre si por íons fosfato. Os átomos de oxigênio dos íons hidroxila estão situados a 0.9 Å abaixo do plano formado pelos triângulos de cálcio e a ligação O-H aproximadamente a 30° da direção c. Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em planos perpendiculares à direção c e os outros dois são paralelos a esta direção [26].

Os tetraedros dos grupos PO₄ estão arranjos de maneira que possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal com diâmetro de 2Å é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca(I).

Em cada célula unitária, encontram-se 2 canais ocupados por íons Ca(I) que estão localizados em $z = 0$ e $z = \frac{1}{2}$ do parâmetro de rede. O segundo canal que tem diâmetro de 3,0 a 3,5 Å, é constituído por íons Ca(II) e estão localizados em $z = \frac{1}{4}$ e $z = \frac{3}{4}$. No interior desses canais verifica-se a distinção entre a célula hexagonal e a monoclinica [26].

Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições estatisticamente possíveis. Deformações na rede, causadas pelo deslocamento das hidroxilas, tornam a estrutura monoclinica, um arranjo mais fechado, com grupo espacial P_{21}/b . Exceto a posição do grupo OH, todas as outras posições atômicas na $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, são essencialmente iguais como às da fluorapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. [27] A estrutura da hidroxiapatita permite substituições catiônicas e aniônicas isomorfas com grande facilidade. O Ca^{2+} pode ser substituído por metais tais como o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc., os grupos fosfatos por carbonatos e vanadatos e as hidroxilas por carbonatos, flúor e cloro. Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita.

Telleman et. al. e Abrahamsson, Albouy e Berglundh, em seus respectivos estudos, demonstraram resultados satisfatórios no emprego de HA [29]. A deposição de nanopartículas, associada ao aumento da área superficial, potencializou a osseointegração em suas pesquisas. Abrahamsson percebeu que a osseointegração é favorecida pela adição de elementos metálicos, como Na e Ca, em aplicação da biocerâmica no trabalho com cães. Além disso, a rugosidade conferida à superfície do implante também confere caráter integrador não somente ao implante, mas também ao filme depositado [30].

2.5.1. Métodos de obtenção da Hidroxiapatita

Existe um grande número de técnicas para a obtenção do pó de hidroxiapatita. Um dos métodos mais utilizado é a precipitação, que envolve reações via úmida entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução. Recentemente, a utilização do processo sol-gel para a síntese de HA tornou-se objeto importante de pesquisa.

O processo sol-gel é também um método químico via úmida, o qual dispensa a utilização de alto vácuo e temperaturas elevadas, sendo considerada uma das técnicas mais flexível e promissora.

O método de síntese adotado para a obtenção de hidroxiapatita ou o seu tratamento posterior pode levar ao aparecimento ou não de outras fases de compostos de fosfato de cálcio. Estando presentes, podem ser detectadas através da análise de difratometria de raios X. Normalmente estas fases apresentam-se em quantidades pequenas (ao redor de 5%) em compostos comerciais [31].

O desenvolvimento de hidroxiapatita granulada é de grande interesse devido à sua ampla utilização na área ortopédica e traumatológica (medicina e odontologia). No entanto, não existem materiais disponíveis no mercado nacional com qualidade e custo vantajosos. Seu emprego junto a implantes metálicos se faz através do uso da Engenharia de Superfície, com a deposição de finas camadas de material sobre um substrato, formando um revestimento bioativo [32].

2.6. Revestimentos – Engenharia de Superfície

A engenharia de superfície é uma área vital para novas aplicações dos materiais. A possibilidade de aprimorar algumas das propriedades necessárias apenas em zonas de solicitação mostra-se extremamente vantajoso no dia-a-dia de muitas atividades. Dessa forma, possibilitamos aos produtos melhorias em seus pontos de solicitação, mantendo todo o restante isento de alterações. Seguindo este discurso, o emprego da hidroxiapatita como revestimento em ligas metálicas beneficia o produto final devido à combinação das propriedades intrínsecas das duas classes de materiais: a bioatividade das biocerâmicas e a alta resistência mecânica e à fadiga das ligas de titânio.

Linden *et. al.* em estudos comparativos entre implantes femorais de titânio em ratos obtiveram maior osseointegração dos implantes recobertos com hidroxiapatita do que isento da biocerâmica. Além disso, foi encontrado um processo de osseointegração mais consolidado e em menor intervalo de tempo, quando comparado com os implantes estudados sem HA [7].

Técnicas de revestimento de implantes ortopédicos a base de aspersão térmica tem apresentado bons resultados e motivado muitas pesquisas a respeito do processo como fonte de produtos a base de compósitos metal-cerâmica [33].

2.7. Processo de Aspersão Térmica

A aspersão térmica consiste em um grupo de técnicas nas quais partículas de pó são aceleradas e depositadas, na condição semifundida ou viscosa, sobre um substrato devidamente preparado, formando um revestimento [34]. As partículas são aceleradas por um gás de arraste, comprimido, confinado num feixe e dirigido ao substrato. A ilustração do fenômeno está presente na Figura 2.10.

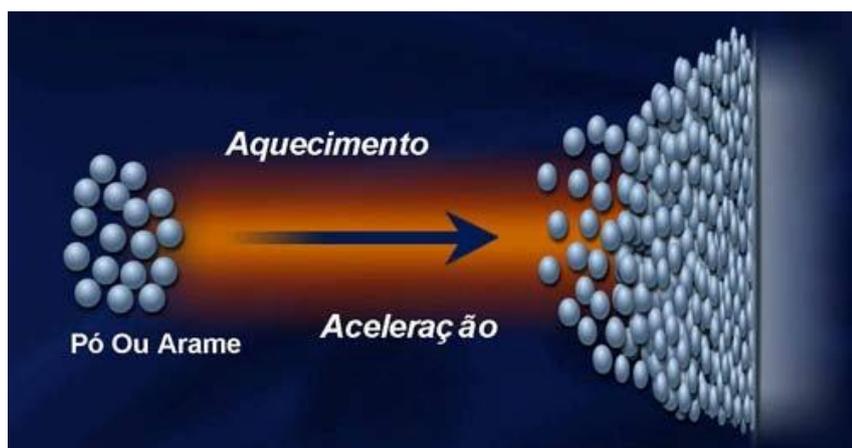


Figura 2.10: Processo de Aspersão Térmica. [35]

Ao se chocarem, as partículas se achatam e formam finas lamelas, que se conformam e aderem às irregularidades superficiais do substrato. Com a continuidade do processo, as partículas se resfriam, formando um revestimento com estrutura lamelar.

Tsui et. al. relata que o revestimento por aspersão proporciona favoráveis controles químicos, resistência a biocorrosão, eficiência de processo, embora decresça o grau de resistência à fadiga do substrato [36]. A Tabela 2.4 apresenta as principais técnicas de aspersão utilizadas para o recobrimento de implantes com hidroxiapatita.

Tabela 2.4: Técnicas empregadas para o recobrimento de implantes com hidroxiapatita [21].

Técnica	Espessura	Vantagens	Desvantagens
<i>Flame Spray</i>	30 – 200 μm	Altas taxas de deposição	Altas Temperaturas
<i>Sputtering</i>	0,5 - 3 μm	Revestimentos Densos e espessura uniforme	Elevado tempo de deposição
<i>Dip Coating</i>	0,05 – 0,5 μm	Revestimento em substratos de geometria complexa	Alta temperatura de sinterização
Sol-gel	< 1 μm	Temperatura de deposição baixa	Materiais precursores de custo elevado
Deposição eletroforética	0,1 - 2 μm	Boas taxas de deposição e revestimentos de espessura uniforme	Dificuldades em produzir revestimentos livres de trincas
Deposição a Laser	0,05 - 5 μm	Revestimentos densos ou porosos e cristalinos e amorfos	Técnica com limitação <i>line-of-sight</i>

A natureza do processo de aspersão é sinérgica, ou seja, o número de componentes e variáveis envolvidas é grande e, quando devidamente escolhidos e aplicados, produzem um ganho mais significativo do que quando consideradas individualmente.

Cada componente ou variável deve ser bem entendida, para permitir que a escolha e operação sejam adequadas. As variações básicas nos processos de aspersão térmica se referem normalmente ao material a ser aplicado, ao método e taxa de aquecimento e aceleração das partículas em direção ao substrato [35].

Silva [37] avaliou os principais parâmetros de controle de processo no recobrimento de amostras de Ti-6Al-4V . Controlando a distância da tocha até o substrato, obteve resultados de cristalinidade de recobrimento variando de 20 a 68%, conseguindo valores ainda mais elevados pós-tratamento térmico.

Técnicas de aspersão podem ser empregadas para a maioria dos materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos, onde se destacam: chama de gás oxi-acetileno (**flame-spray**), arco elétrico, detonação, *plasma-spray* e hipersônico (*HVOF - High Velocity Oxy Fuel*). A principal característica dos processos de aspersão térmica é a origem da sua fonte de calor.

2.8. Processo Flame Spray

O processo de deposição por *flame spray* proporciona o ancoramento de materiais, na forma de pó ou arame, sobre a superfície de um metal-base através da fusão ocorrida no contato com a chama. O material de aspersão é pulverizado sobre a superfície da peça, conferindo seu revestimento. A vantagem da técnica se faz devido a temperaturas relativamente altas e rápida aplicação. Na Figura 2.11 temos uma representação do processo.



Figura 2.11: Processo de Flame Spray. [38]

O processo é amplamente utilizado para o revestimento de grandes peças para a indústria eólica e petrolífera, necessitando de algumas adaptações, tanto de parâmetros quando de ambientação, para utilização em segmento médico.

Devido à falta de parametrização do processo e a versatilidade dos equipamentos para a aplicação, este estudo também avaliou a possibilidade de emprego da técnica de *Flame Spray* como alternativa para o revestimento de implantes para a coluna.

2.9. Propriedades do Revestimento Bioativo

Com o objetivo do aumento da área de superfície e da qualidade de adesão da interface osso-implante, processos de modificação de superfície têm sido propostos, sendo baseados no princípio de ativar a osseointegração por meio da alteração das propriedades tribológicas do implante. A utilização da hidroxiapatita revestida sobre os metais, além da biocompatibilidade, busca promover a estabilização mais rápida e eficiente da prótese ou implante no tecido ósseo do hospedeiro, promovendo aumento de sua vida funcional.

Segundo Zaat, a adesão é determinada pela preparação da superfície do substrato, pela distância da tocha à peça (fluidez e momento), a composição da partícula e tipo do processo de aspersão térmica utilizada. O tempo de resfriamento das partículas é de aproximadamente 10^{-7} a 10^{-6} s e o tempo da formação de uma lamela a outra é de aproximadamente 0,1 s. Quanto maior a irregularidade da superfície mais difícil fica para que as partículas liquefeitas e dúcteis destas lamelas se acomodem, originando vazios entre uma lamela e outra, retendo ar ou gás causando porosidade e falhas de aderência. Ainda Zaat, como resultado do efeito térmico, percebeu que tensões residuais são geradas, originando a formação de trincas e/ou falhas de aderência [39].

2.9.1. A energia de superfície nos implantes

Qualquer tratamento de superfície cujo processo envolva transferência de energia pode alterar a energia livre de superfície (γ) do material, modificando assim as características de molhabilidade desta superfície e conseqüentemente sua funcionalidade biológica são utilizadas em estudos realizados com o intuito de explicar a influência da energia de superfície de um material de implante sobre o seu comportamento celular.

A teoria mais plausível é a de que a energia de superfície tem um efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são adsorvidas sobre uma superfície e importantes durante o processo de adesão celular [40]. A preparação da superfície busca aumentar a área superficial do implante, possibilitando que o ancoramento do filme depositado seja satisfatório. Processos para conferir rugosidades específicas são comumente utilizados para esta necessidade. A partir do choque de esferas vidro sobre a superfície dos implantes, pode-se conferir este aumento do potencial de energia de superfície que seja utilizada para a adesão das partículas direcionadas contra o metal-base.

2.9.2. A morfologia na superfície dos implantes

O objetivo principal de se promover uma textura superficial em um implante é aumentar a área de contato com o tecido ósseo a ser formado e proporcionar melhor ancoramento do mesmo ao tecido, promovendo assim um aumento na capacidade e estabilidade da retenção do implante em esforço mecânico dinâmico. Os processos de modificação de superfície mais convencionais em implantes comercializáveis atualmente são de micro encruamento com esferas de vidro, conferindo rugosidade controlada para o ancoramento; e ataque químico, onde estudos clínicos comparativos com superfícies usinadas apesar de não mostrarem diferenças significativas de perda óssea quando em solicitação mecânica, corroboram com o aumento de área superficial na capacidade de retenção do dispositivo e proporcionam ganhos significativos nas propriedades de ancoramento do filme depositado, além de possibilitar aumento da vida em fadiga do dispositivo [41].

2.10. Resistência à fadiga

A adesão é uma propriedade macro e microscópica que depende das interações ao longo da interface (ligações mecânicas e químicas) e tensões locais. O modo de fratura depende do tipo de tensão a qual a região interfacial é submetida.

Tensões compressivas e trativas encontradas podem ser resultantes de carregamento mecânico (tração, compressão, torção, flexão e cisalhamento), variação térmica (ciclos de temperatura) e química (corrosão). Logo, o modo de fratura pode ser determinado pelo meio, propriedades químicas, eletroquímicas, defeitos morfológicos da região interfacial e a distribuição do carregamento imposto pela compressão da coluna sobre o sistema montado, quando o parafuso é submetido à flexão e um momento a este carregamento é gerado em função do engastamento promovido pela fixação. [40, 41].

A interface mecânica é caracterizada pelo entrelaçamento do filme cerâmico com a superfície rugosa do substrato. A resistência desta dependerá das propriedades mecânicas dos materiais envolvidos e das tensões térmicas residuais presentes após o processo de aspersão. Na Figura 2.12 pode-se visualizar a camada aspergida sobre um substrato metálico.

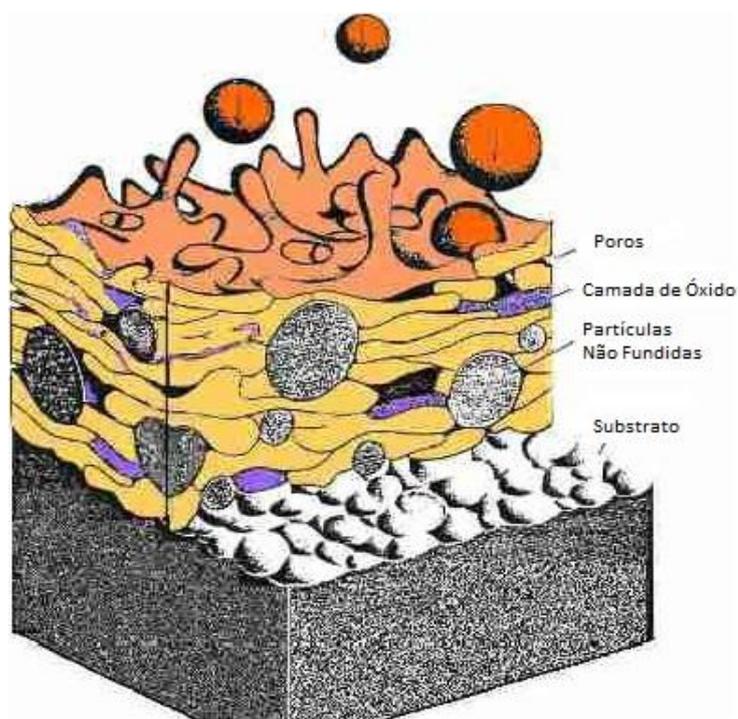


Figura 2.12: Camada aspergida [42].

Assim, deve-se considerar que a deposição de um filme sobre uma superfície rugosa leva ao crescimento de um filme poroso, devido ao efeito de "sombra", adesão de particulados não fundidos no interior da camada aspergida [40].

3. Materiais e Métodos

Os estudos de vida em fadiga foram conduzidos conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.1.

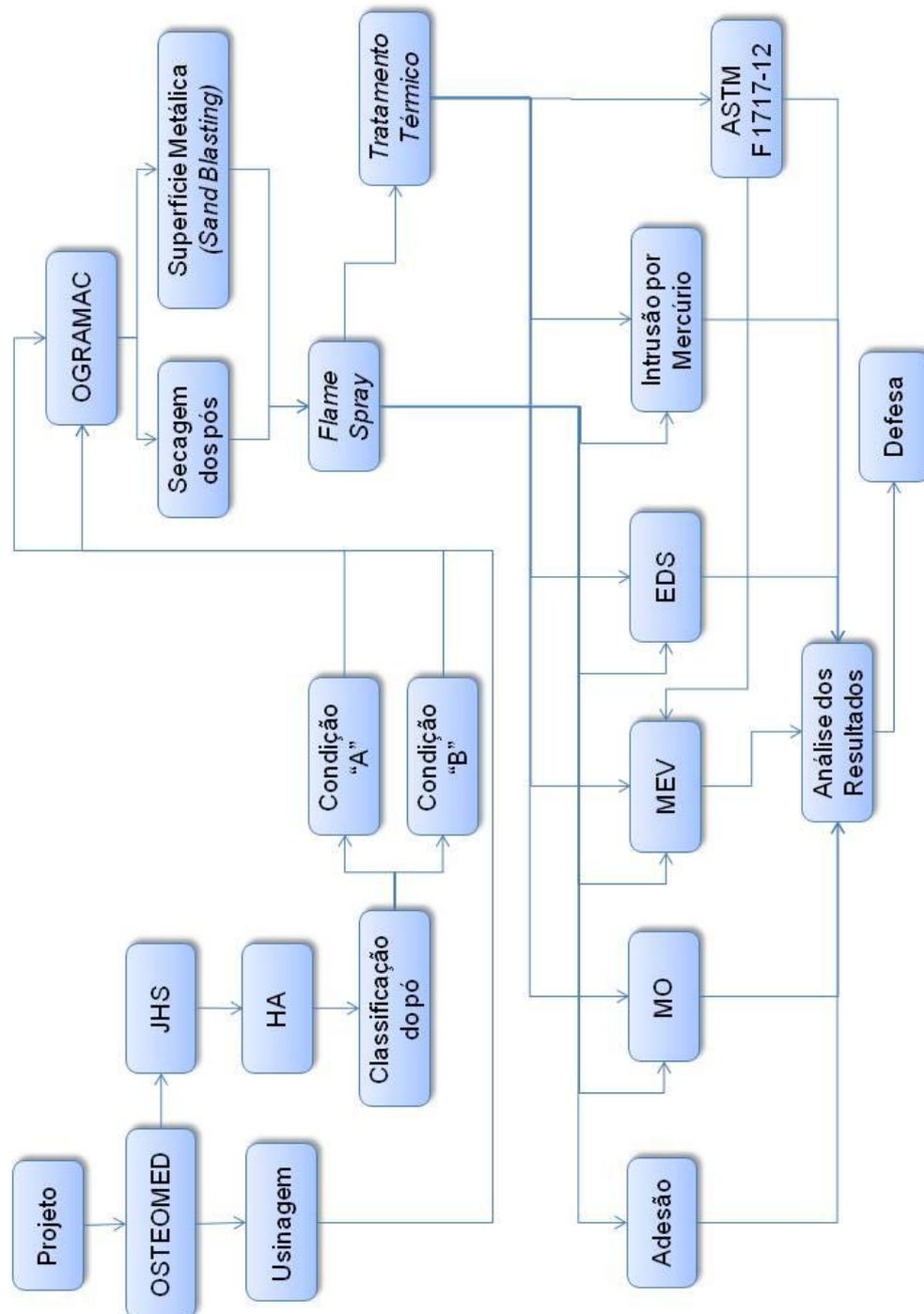


Figura 3.1: Fluxograma de Trabalho.

O recobrimento ocorreu sobre as zonas roscadas dos parafusos pediculares cabeça fixa $\varnothing 6,0 \times 55$ mm, Figura 3.2, uma vez que são estas as regiões de contato com a estrutura óssea.

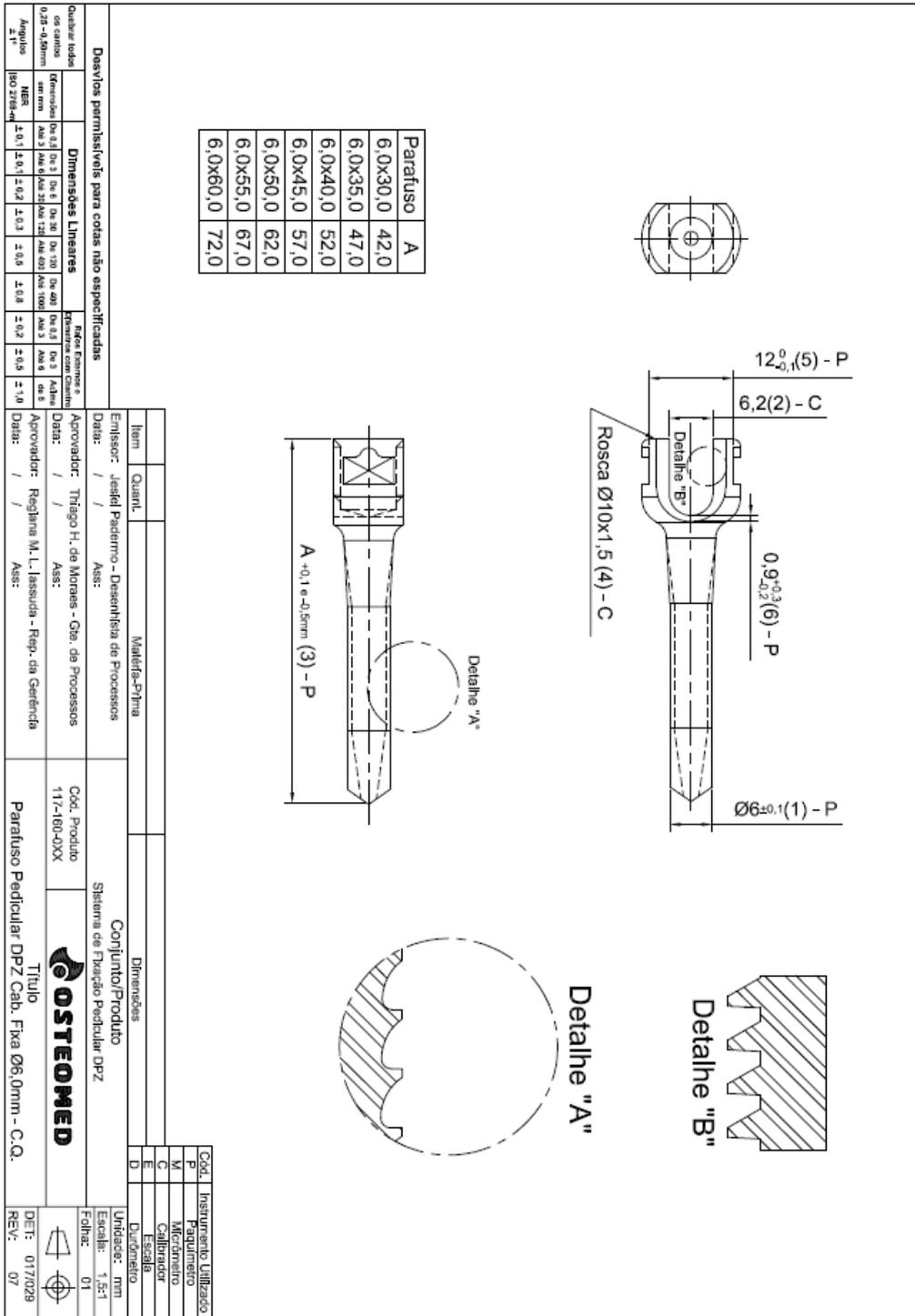


Figura 3.2: Desenho Técnico do Parafuso Pedicular Cabeça Fixa.

Os parafusos foram usinados em máquinas CNC, Figura 3.3, segundo rotas definidas nos PFAs (Processos de Fabricação), sendo inspecionados e aprovados pelo controle de qualidade, desenvolvendo o perfil final apresentado na Figura 3.4.

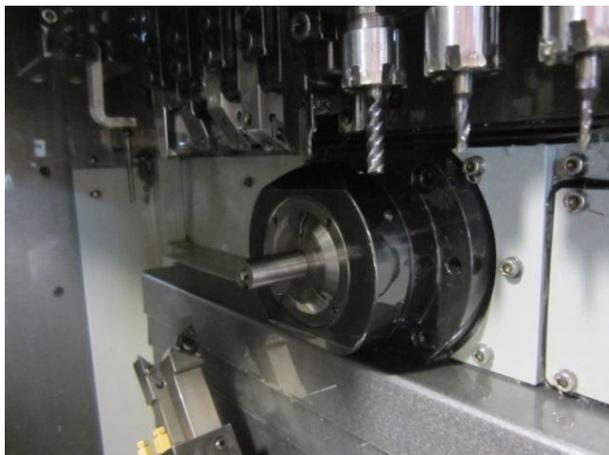


Figura 3.3: Processo de Usinagem dos Parafusos Pediculares.



Figura 3.4: Parafuso Pedicular Acabado.

3.1. Classificação do pó

O material, HAP-91, Figura 3.5, contendo 104g, foi cortesia da JHS Biomateriais para o desenvolvimento dos estudos, apresentando faixa de distribuição granulométrica de 200 *mesh* (77 μ m para mais finos). Este material foi submetido a peneiramento para elaboração de dois lotes de estudo.

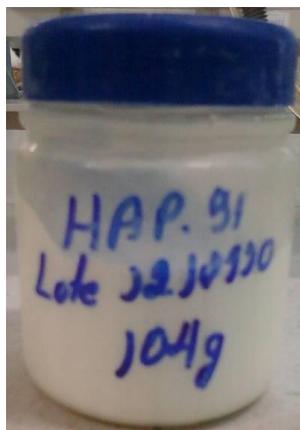


Figura 3.5: Matéria-Prima para o recobrimento.

A hidroxiapatita foi classificada em peneira 325 *mesh* para a obtenção de duas granulometrias diferentes: 200 *mesh* (77 μ m) e 325 *mesh* (42 μ m), assim buscava-se avaliar a eficiência da aspensão em função da distribuição do tamanho de partícula. A classificação da biocerâmica foi realizada no Laboratório de Ensino de Materiais Cerâmico, no Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, seguindo procedimento padrão. A Figura 3.6 apresenta o material classificado pelo método.



Figura 3.6: Peneiramento da Hidroxiapatita.

As frações foram identificadas com as letras “A” e “B” para diferenciação e seguem descritas conforme a Tabela 3.1. Todas as análises referenciam os parafusos a respeito das condições iniciais das classificações dos pós.

Tabela 3.1: Classificação do pó de Hidroxiapatita.

Classificação	Faixa (μm)	Massa (g)
Condição “A”	34	30
Condição “B”	77	74

3.2. Secagem do pó

Após a classificação, os implantes foram aspergidos na OGRAMAC *Soluções em Engenharia*. A hidroxiapatita foi submetida à secagem em estufa a 250°C por 40 minutos conforme orientação do fabricante do pó para evitar a aglomeração das partículas devido à umidade. A Figura 3.7 apresenta a estufa de secagem.



Figura 3.7: Estufa de secagem de materiais.

3.3. Preparação da Superfície

Após a secagem, tratou-se da preparação da superfície dos implantes para o revestimento propriamente dito. Os parafusos foram jateados para conferir rugosidade média adequada para o ancoramento do filme.

Na Figura 3.8 tem-se o parafuso após *sand blasting*. Os parâmetros de distribuição não foram fornecidos devido a normas e restrições internas da empresa.

A superfície apresentava as saliências e reentrâncias controladas e relatadas como ideais para o recobrimento. O processo de jateamento também confere limpeza da superfície do implante, removendo as camadas externas de óxidos e resíduos de processos de fabricação.



Figura 3.8: Parafuso após o processo de sand blasting.

3.4. Aspersão Térmica

Após a secagem da biocerâmica e do processo de jateamento, foi abastecido o reservatório do revolver de aspersão do *Flame Spray* para a realização do processo. Através de uma mistura oxigênio/acetileno e ar comprimido foi executada aspersão, com os parâmetros contidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros para o Processo de Flame Spray.

Umidade relativa do ar	< 85%
Temperatura Ambiente	23°C
Temperatura de Aplicação	80 -120°C
Temperatura da Peça	> 27°C
Distância de Aplicação	80 mm
Rugosidade Compreendida	60 - 120 μm Ry
Ciclos de Deposição	4
Espessura Média de Camada	50 - 100 μm

Os valores utilizados conferiram a deposição de HA sobre os parafusos de aproximadamente 1 g. A Figura 3.9 apresenta o parafuso após o recobrimento. Cada condição foi identificada e tratada separadamente.

Figura 3.9: Produto Aspergido por *Flame Spray*.

3.5. Tratamento Térmico

Após aspersão, os dispositivos médicos foram submetidos a tratamento térmico em forno para promover a homogeneização do recobrimento, melhorar as condições de adesão e proporcionar um aumento da cristalinidade do filme de HA depositado. O tratamento foi executado em forno por 15 minutos, a temperatura de 650°C, baseado nos estudos de Silva et al. [37]

3.6. Critérios de Aprovação

Para que o produto obtenha autorização para comercialização, sendo assim aprovado, critérios e parâmetros devem ser atendidos, de modo a garantir sua qualidade e eficácia. Sendo assim, os parafusos pediculares, após a aspersão térmica, foram avaliados segundo os critérios sugeridos em várias normas internacionais. Um resumo dos pontos avaliados para os produtos médicos está apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Requisitos Gerais para Implantes Aspergidos.

Requisitos Gerais		Pó	Revestimento	Normas de Referência
Ca/P (Relação Estequiométrica)		[1,65-1,82]	[1,67-1,76]	ISO 13779-1: 2008 [43] ISO 13779-2: 2008 [44]
Quantificação das Fases Cristalinas	%Hap	>99,5%	>50%	ISO 13779-2: 2008 [44] ISO 13779-3:2008 [45]
	%TCP	<1%	1-2%	
	%βTCP	<1%	2-3%	
	%TTC	<3%	4-5%	
	%CaO	<1%	<1%	
	% outras fases	Mínima quantidade de oxihidroxiapatita e fase amorfa		
Porosidade		-	3-8%	ASTM F 1854-09 [46]
Espessura Global Média		100 μm [1]		-
Aderência do Revestimento		>15 MPa		ASTM F1147-05 [47]
Compressão Dinâmica		5 milhões de ciclos		ASTM F 1717-12 [48]

As técnicas de caracterização foram empregadas para avaliar as condições de adesão, alteração microestrutural e de interface entre substrato e recobrimento, além dos parâmetros de aprovação defendidos em normas de referência para aprovação do produto do ponto de vista mecânico. O processo de aspersão também passa por análise, uma vez que se trata de uma condição experimental de trabalho.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização do Pó

A caracterização do pó se fez necessária para que se obtenha um padrão de varredura para as demais técnicas empregadas ao longo do estudo dos produtos revestidos.

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As caracterizações por MEV para o pó de hidroxiapatita foram utilizadas somente a distribuição referente à condição “B”, pois os dois lotes partiram da mesma amostra. Na Figura 4.1 temos a representação da varredura realizada.

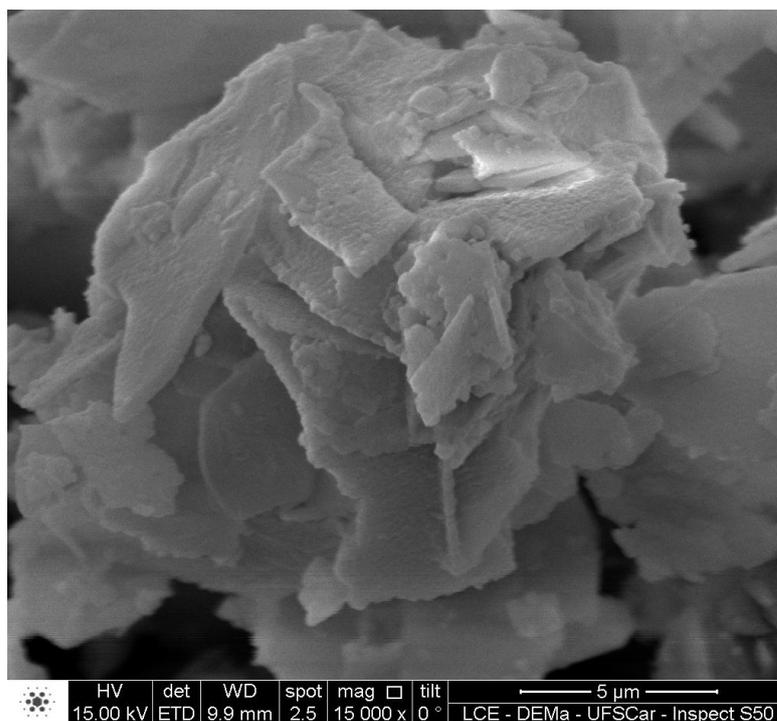


Figura 4.1: MEV do pó de hidroxiapatita.

As análises foram realizadas no LCE-UFSCar no microscópio com análise da composição química pontual, realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) utilizando o equipamento MEV PHILIPS XL 30 FEG - com EDS.

A amostra apresenta as finas partículas de hidroxiapatita aglomeradas na forma de nódulos, morfologia típica dos carbonatos de cálcio, com a presença de pequenos fragmentos de cristais de fosfatos hidratados, com tamanhos em torno de 2,5µm. Este perfil facilita sua fusão frente à chama de aspersão, possibilitando um ancoramento satisfatório na superfície do metal-base.

4.1.2. DRX

No Difratorômetro de raios X da marca RIGAKU ROTAFLEX, modelo RU200B foi realizada a varredura do pó em busca das fases presentes no material. As condições para realização dos ensaios foram: radiação de Cu K α ; tensão de 40 kV; corrente de 80 mA; varredura de 0,02° 2 θ /min; tempo de 5 segundos por passo e intervalo de varredura de 5° a 75°. As leituras foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As fases difratadas foram identificadas com o auxílio do *software* DIFFRACplus – EVA, com a base de dados centrada no sistema JCPDS, mostrando as fases contidas na Figura 4.2.

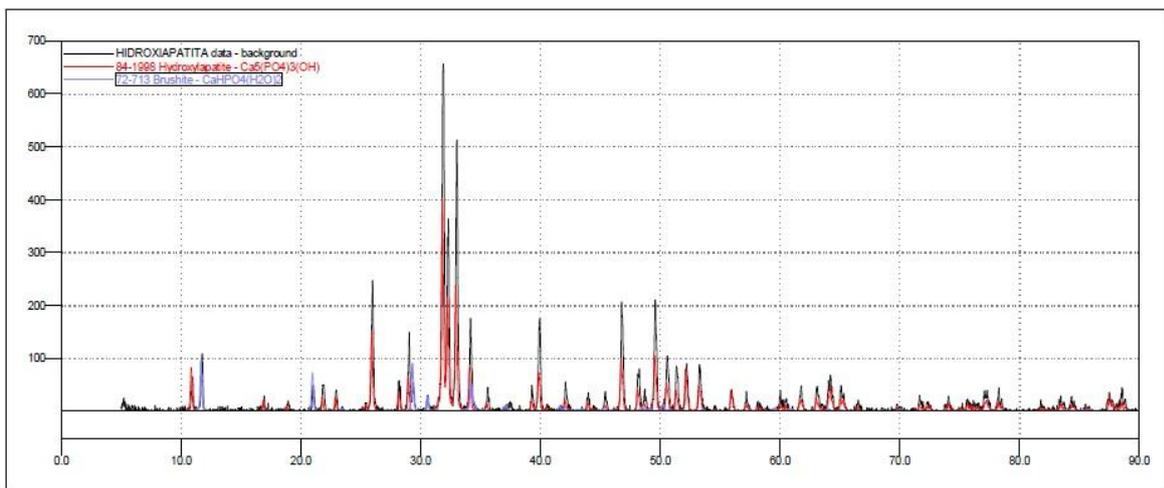


Figura 4.2: DRX de caracterização do pó.

Legenda:



Verifica-se que o pó apresenta majoritariamente na forma de hidroxiapatita, com pequenos sinais de bruxita, $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, um dos componentes de relação Ca/P menores e de taxas de degradação superiores aos da HA, quando em contato com tecido sanguíneo e demais fluidos corpóreos. Com isso, espera-se que o processo de aspersão por *Flame Spray* não altere as condições de equilíbrio da fase hidroxiapatita de maneira agressiva, evitando assim a formação de outras fases de fácil absorção pelo organismo, levando ao desprendimento precoce do revestimento formado e causando danos oriundos da pseudoartrose sobre o paciente.

4.1.3. EDS

A técnica de energia dispersiva apresenta facilidade na busca de elementos químicos ao longo dos pontos de leitura. A técnica permita mensurar os elementos encontrados ao longo da varredura e sua obtenção complementa os dados obtidos pelo MEV. Foram realizadas 3 (três) leituras sobre o pó para o resultado. Nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, temos as leituras obtidas para o pó e determinação da relação Ca/P da amostra.

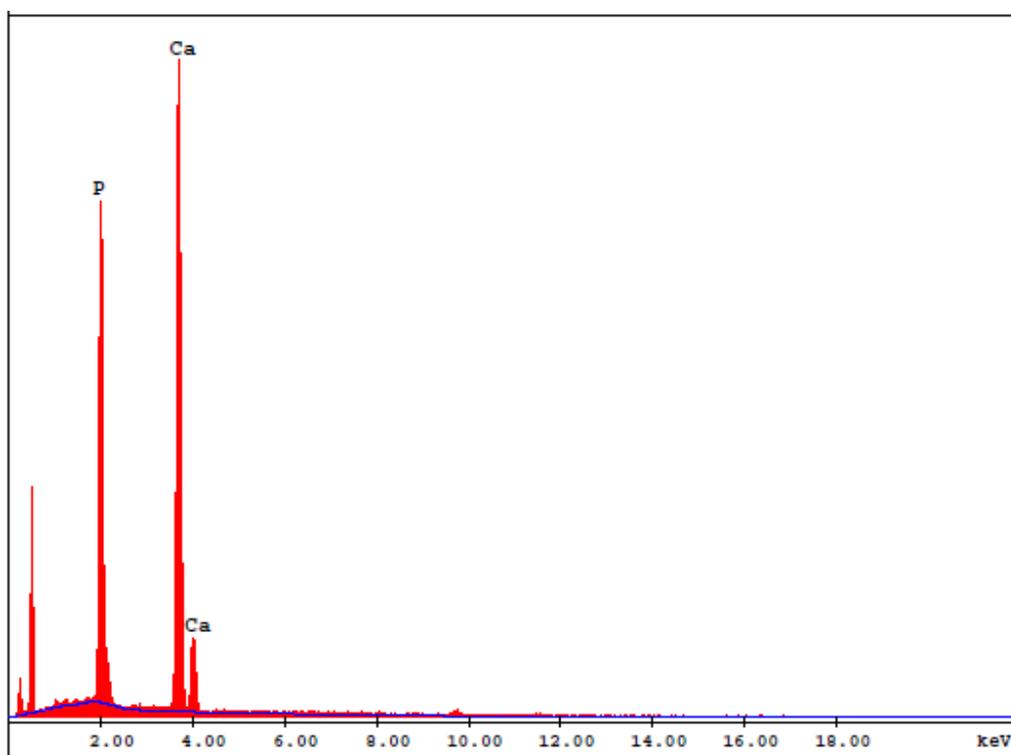


Figura 4.3: 1ª Leitura.

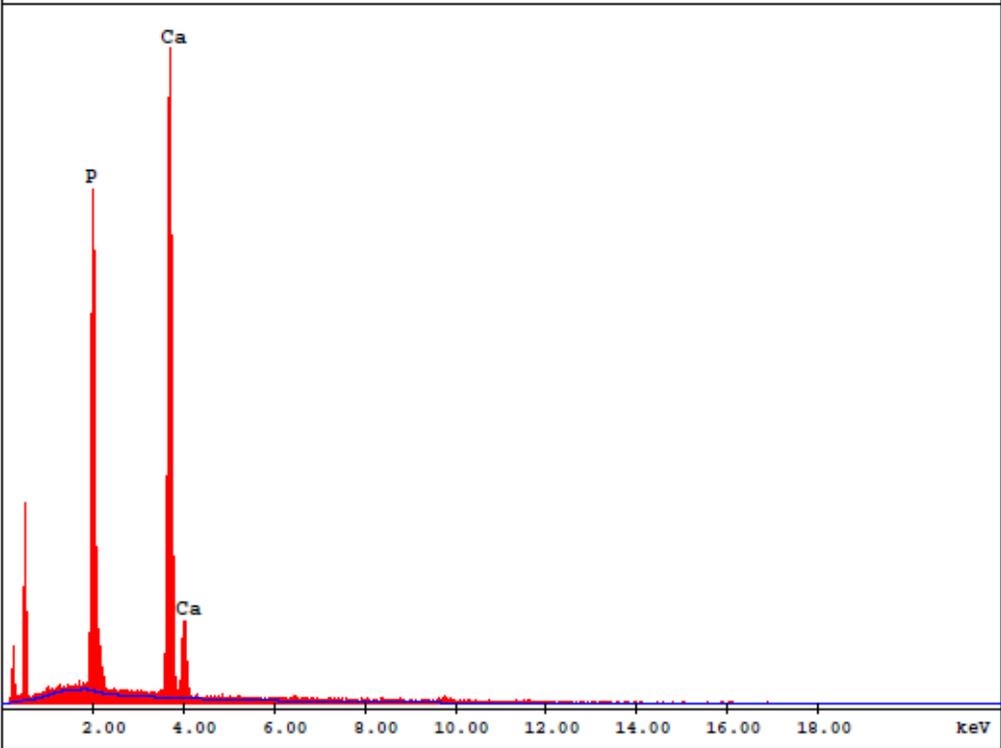


Figura 4.4: 2ª Leitura.

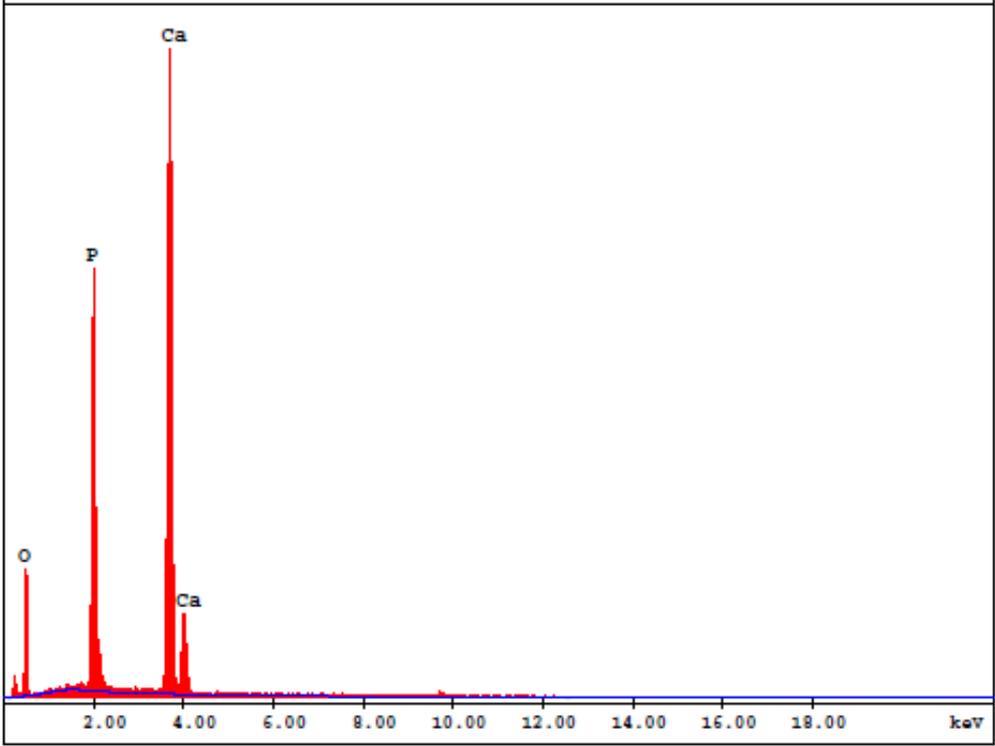


Figura 4.5: 3ª Leitura.

Os resultados apresentam o perfil característico de compostos à base de fosfatos de cálcio, representando os perfis característicos da hidroxiapatita. A relação Ca/P apresenta certa complexidade de cálculo, uma vez que o material não é formado por uma única fase. Como o DRX mostra, o material apresenta outra fase, bruxita, alterando as condições estequiométricas do pó. Pode-se obter um fator relativo, a partir das percentagens em peso dos elementos quantificadas pelo EDS para uma análise de comportamento após a aspersão. Na Tabela 4.1 têm-se os resultados obtidos.

Tabela 4.1: Relação Ca/P para o pó de Hidroxiapatita.

Leituras Realizadas	Ca/P
1ª Leitura	1,4420
2ª Leitura	1,1292
3ª Leitura	1,4746
MÉDIA	1,3486

Para os procedimentos e condições experimentais adotadas, a relação Ca/P obtida se encontra distante do valor esperado, mas apresenta aceitação para o estudo como parâmetro de partida para comparação com os resultados discutidos após a aspersão térmica para aumento da cristalinidade [37].

4.2. Caracterização da Liga de Titânio

4.2.1. Matéria-Prima para os Parafusos Pediculares

A microscopia ótica foi utilizada para verificar se o processo de aspersão gerou alterações microestruturais ao metal base. O material destinado à fabricação de implantes ortopédicos deve atender a critérios estabelecidos para sua composição química, propriedades mecânicas e metalográficas.

Na Figura 4.6, tem-se a representação (imagem) da metalografia realizada para a aprovação da barra de titânio que originou o lote de parafusos deste estudo.

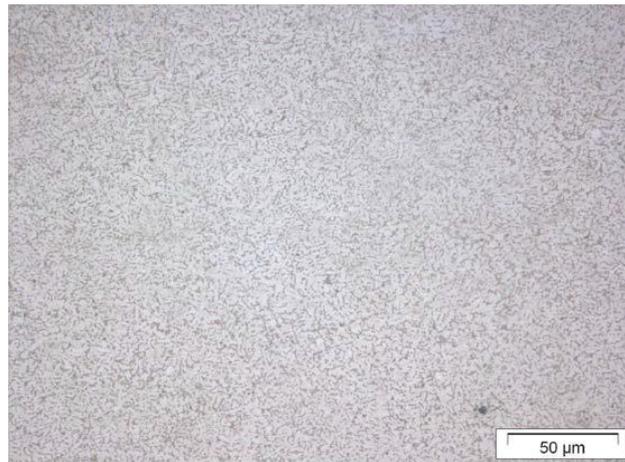


Figura 4.6: Metalografia de recebimento da Barra de Titânio.

O material apresenta uma estrutura globular $\alpha + \beta$ finamente dispersa. Ausência da fase α em rede contínua nos antigos contornos de grão da fase β . Ausência da fase α grosseira e em plaquetas alongadas. Este material se apresenta com as mesmas características do produto usinado, antes da aspersão. Com isso, propriedades como biocompatibilidade, resistência à corrosão apurada, além de resistência mecânica e de vida em fadiga são mantidas para o produto final.

4.2.2. Produto após Aspersão e Tratamento Térmico

A metalografia foi utilizada para avaliar as modificações que os parafusos aspergidos estão sujeitos durante o processo de aspersão. A Figura 4.7 descreve o fluxograma associado à análise.



Figura 4.7: Fluxograma associado à análise Metalográfica.

A ocorrência de alterações microestruturais decorrentes do processo de deposição por *flame spray* pode resultar, entre outros, no surgimento de zonas de módulos de tenacidade a fratura diferentes, impactando na resistência a fadiga do produto, devido à ocorrência de fraturas intergranulares nos parafusos confeccionados em liga de titânio.

Para analisar estas possíveis modificações, as amostras de parafusos foram preparados a partir do corte em *Cut-off* Arotec modelo AROCOR 40, e posterior embutimento com baquelite em Embutidora Arotec PRE 30Mi. Após, os corpos de prova foram lixados em uma sequência de lixas d'água de grão 120, 240, 400 e 600. Para o polimento foi utilizada pasta de diamante para posterior ataque químico.

A Tabela 4.2 apresenta a composição química do reagente utilizado para o ensaio.

Tabela 4.2: Reagente - Ataque Químico.

Nome	Reagentes	%wt	Tempo de Ataque
Reagente de Kroll	HF	10	10 s _(Aprox.)
	HNO ₃	30	
	H ₂ O <i>dest.</i>	Base	

Amostras dos parafusos recobertos foram submetidas a análises em dois pontos do estudo. Após a aspensão térmica e depois do tratamento térmico para homogeneização.

O procedimento foi realizado para as duas classificações de tamanho de partículas em microscópio ótico Leitz Laborlux 12ME S – Leica apresentando como resultados as micrografias abaixo, Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

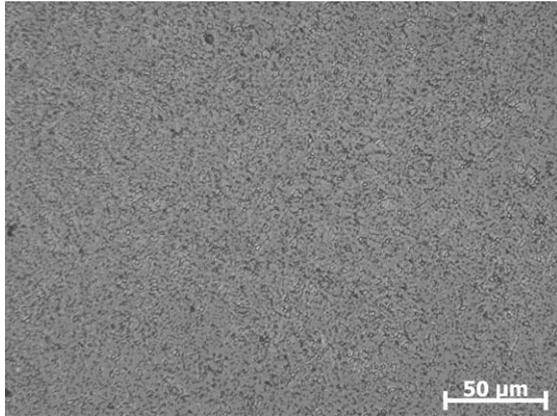


Figura 4.8: Metalografia - Condição "A" Aspersão.

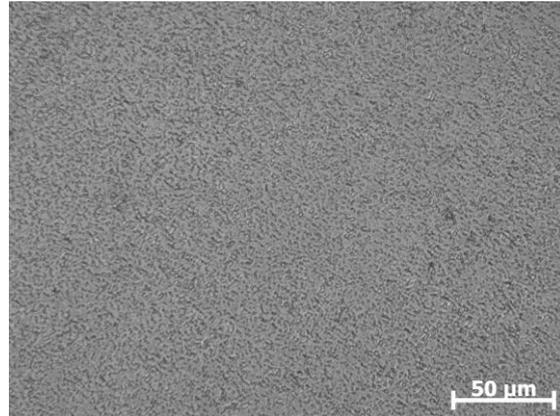


Figura 4.9: Metalografia - Condição "B" Aspersão.

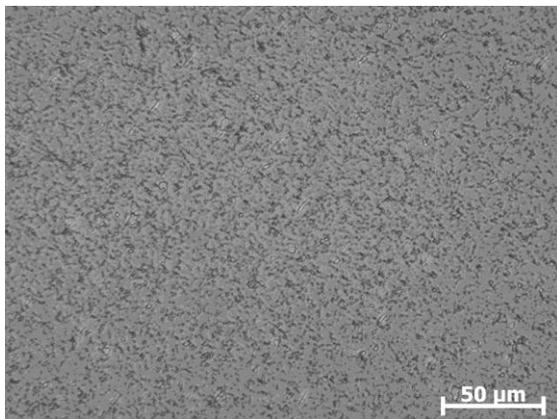


Figura 4.10: Metalografia - Condição "A" - com TT.

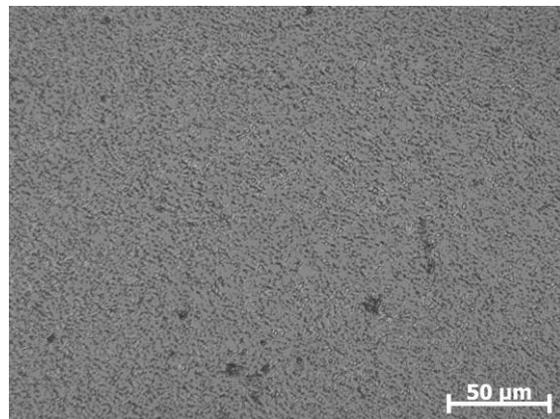


Figura 4.11: Metalografia - Condição "B" com TT.

Pode-se verificar que na ampliação de 200x que o metal-base não apresentou modificações microestruturais significativas, mantendo sua estrutura globular $\alpha + \beta$, finamente dispersa, característica das ligas de titânio empregadas para o segmento médico. A rede contínua isenta de fase α na forma de plaquetas alongadas.

Para as condições experimentais adotadas, pode-se verificar que a liga de titânio não apresentou variações apreciáveis de sua matriz, mantendo as características microestruturais da matéria-prima, possibilitando o emprego da técnica de aspersão térmica, para os parâmetros de processos empregados neste estudo.

4.3. Caracterização para o Produto Final Revestido

4.3.1. Ensaio de Adesão

O ensaio foi conduzido sobre uma placa plana (cupom), submetida à deformação em processo de calandragem. O teste procura analisar o desprendimento do filme depositado. Na Figura 4.12 pode-se verificar a execução do ensaio através do processo de calandragem.



Figura 4.12: Representação do ensaio de adesão.

O teste é dado como satisfatório caso a conformação da placa/filme não apresente desprendimento acentuado do revestimento. Para o ensaio quantitativo de adesão foi utilizado um sistema hidráulico, que promoveu um carregamento trativo sobre a superfície do filme aspergido. Como a área do dispositivo é padrão, a razão entre as grandezas nos fornece a tensão de arrancamento sobre a camada.

Na Figura 4.13 pode-se verificar a chapa (cupom) utilizada para o ensaio com algumas marcações de coleta de dados.

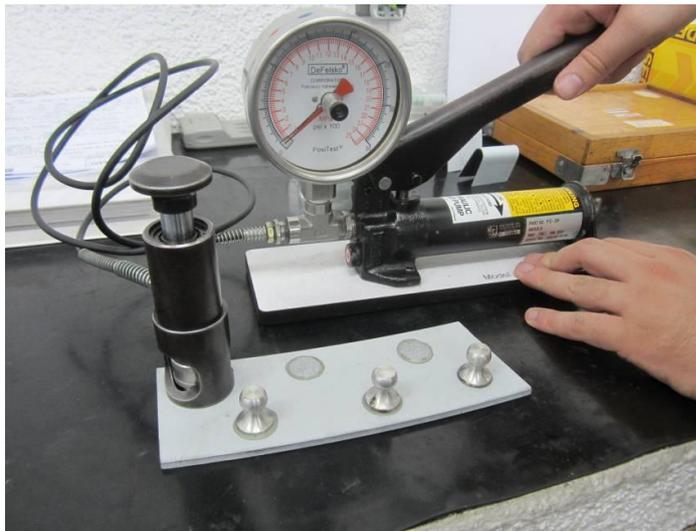


Figura 4.13: Ensaio quantitativo de adesão.

A Tabela 4.3 apresenta o critério de aceitação defendido pela normativa de referência e a tensão média obtida para o ensaio. Pode-se verificar que o resultado foi superior ao necessário para aprovação, mesmo que o ensaio não apresente a representatividade esperada para o produto em questão devido as diferentes condições de aspersão e execução do ensaio.

Tabela 4.3: Apresentação da tensão média de arrancamento.

Ensaio de Adesão	ASTM F 1147-05 (MPa) [47]	Valor médio (MPa)
Chapa	15	32

Discussões ao redor do mundo, em conferências normativas e congressos científicos, divergem a respeito do uso de cupons para averiguar as condições de aspersão, devido à infinidade de características e parâmetros de deposição que são utilizados sobre os produtos, podendo gerar análises incorretas ou subdimensionadas sobre o processo/produto.

4.3.2. Ensaio Dinâmico de Compressão – ASTM F 1717-12

O estudo de fadiga foi conduzido no laboratório de ensaios OSTEOMED, mediante ao estudo de compressão dinâmica em sistema de fixação pedicular, defendido pela ASTM F 1717-12. Os itens para montagem do corpo para ensaio pode ser visto na Figura 4.14.



Figura 4.14: Componentes para montagem do corpo de prova.

Os parafusos foram fixados em blocos de polietileno de ultra-alto peso molecular para montar o sistema de fixação pedicular, de acordo com a Figura 4.15. O espaço entre os blocos foi o recomendado pela norma, 76,0 mm de centro a centro dos parafusos. Os dados obtidos para o ensaio dinâmico de compressão em sistema de fixação pedicular para parafusos recobertos foi comparado com o sistema montado sem a presença do revestimento para avaliar as condições entre os dois sistemas quanto à avaliação da vida em fadiga.

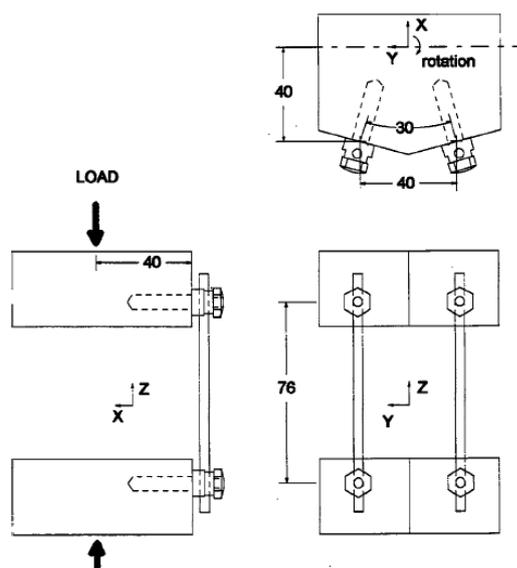


Figura 4.15: Orientações para montagem do sistema bilateral contendo parafusos, barras e bloqueios para o dispositivo de ensaio.

Os corpos de prova foram montados para as duas condições de distribuição de tamanho de partículas utilizadas no processo de aspersão dos parafusos e para o produto sem revestimento em máquina de ensaio Brasvalvulas modelo BME 10 160/AT P, com célula de carga com capacidade para 1000 kg. A velocidade de ensaio utilizado foi de 25,0 mm por minuto, seguindo as orientações da norma de referência [48]. A máquina montada para a execução do ensaio pode ser visualizada na Figura 4.16.



Figura 4.16: Disposição do Corpo de prova na máquina EE-01.

A ASTM F 1717-12 propõe níveis de carregamento para análise de fadiga percentagens do carregamento máximo obtido em regime estático. A norma, em seu escopo, define a quantidade de ciclos para o ensaio de fadiga da seguinte maneira:

“Este método de ensaio não se dirige a estabilidade mecânica do implante espinhal em longo prazo, nem de implantes que não conduzam a fusão vertebral. O ensaio de fadiga apresentado neste método de teste explicita o máximo carregamento onde todas as construções suportam 5.000.000 de ciclos sem apresentar falhas. 5.000.000 de ciclos representa um número de carregamentos cíclicos que um espécime pode suportar durante dois anos, baseados em atividades moderadas (~7.000 ciclos por dia)” [48].

Para esta condição tem-se que o sistema deve suportar ao carregamento imposto sem apresentar falhas mecânicas, simulando uma condição de uso mediante as solicitações de carregamento. Conforme a norma ASTM F1717, durante o teste deve ser aplicada uma carga que possa gerar um sinal de caráter senoidal. A razão entre as forças de atuação no corpo de prova devem ser constantes com valor maior ou igual a 10, como apresentado pela equação 1.

$$R = \frac{C \text{ arg } a_{Máxima}}{C \text{ arg } a_{Mínima}} \geq 10 \quad (1)$$

Os dados de carregamento impostos neste estudo foram obtidos em registro ANVISA nº 80071910014, relatando que a carga máxima obtida para o ensaio estático de compressão para o Sistema de Fixação Pedicular DPZ foi 1340,05 N.

Seguindo o procedimento transcrito na norma, percentagens deste carregamento foram impostas sobre o sistema para avaliar sua vida em fadiga. Os demais parâmetros estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros para execução dos ensaios dinâmicos.

Corpo de Prova	CP 01	CP 02	CP 01 (A)	CP 02 (A)	CP 03 (B)	CP 04 (B)
R	10					
Máxima (N)	1075,0					
Mínima (N)	107,5					
Média (N)	591,5					
Amplitude (N)	483,5					
Frequência (Hz)	5					
Ambiente	<i>atm.</i>					

O ensaio foi conduzido durante um período aproximado de 50 dias, somando os intervalos para montagem e análise dos corpos de prova, gerando como resultados as imagens de 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

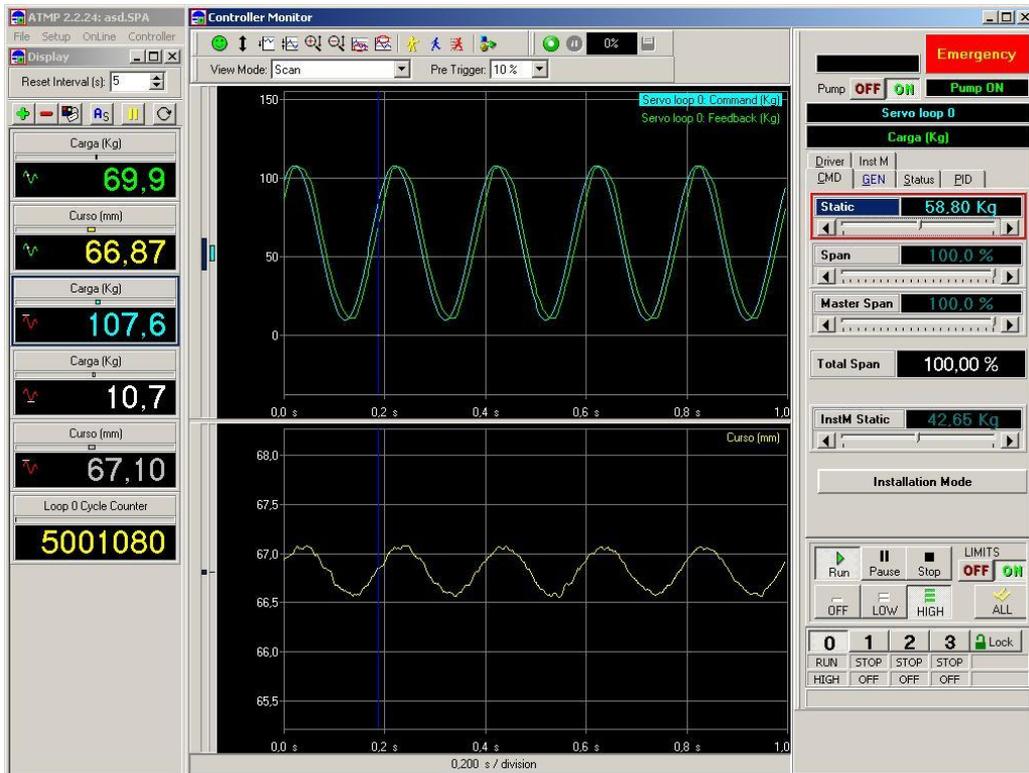


Figura 4.17: CP 01 "A" após 5 milhões de ciclos de carregamento.

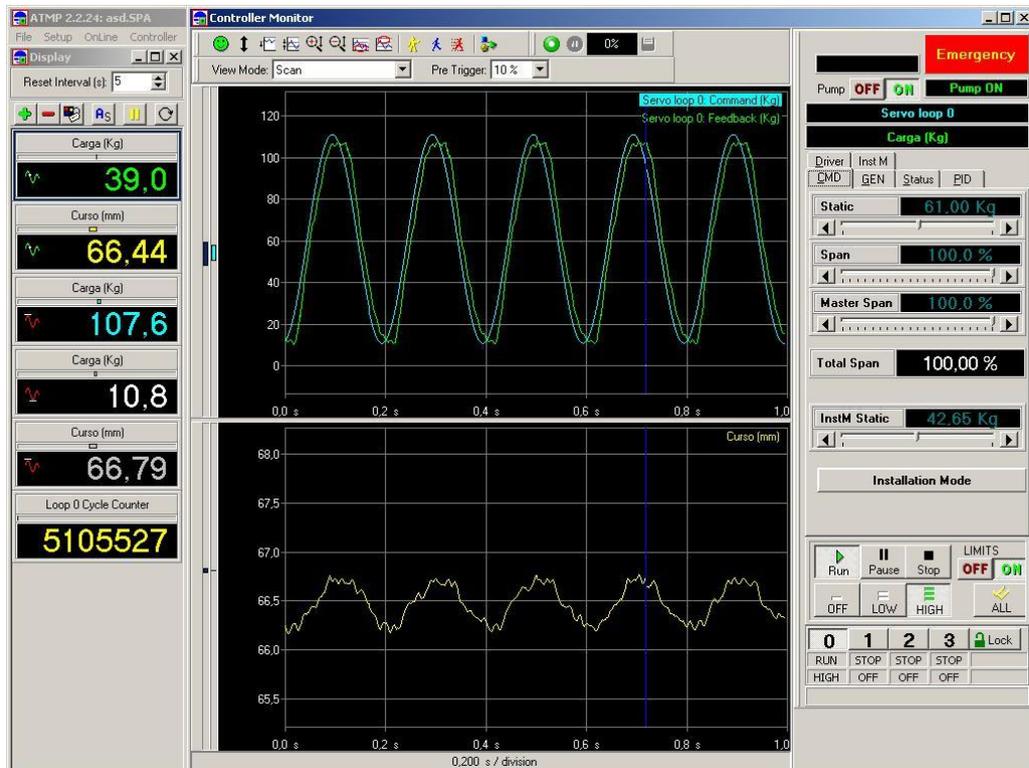


Figura 4.18: CP 01 "B" após 5 milhões de ciclos de carregamento.

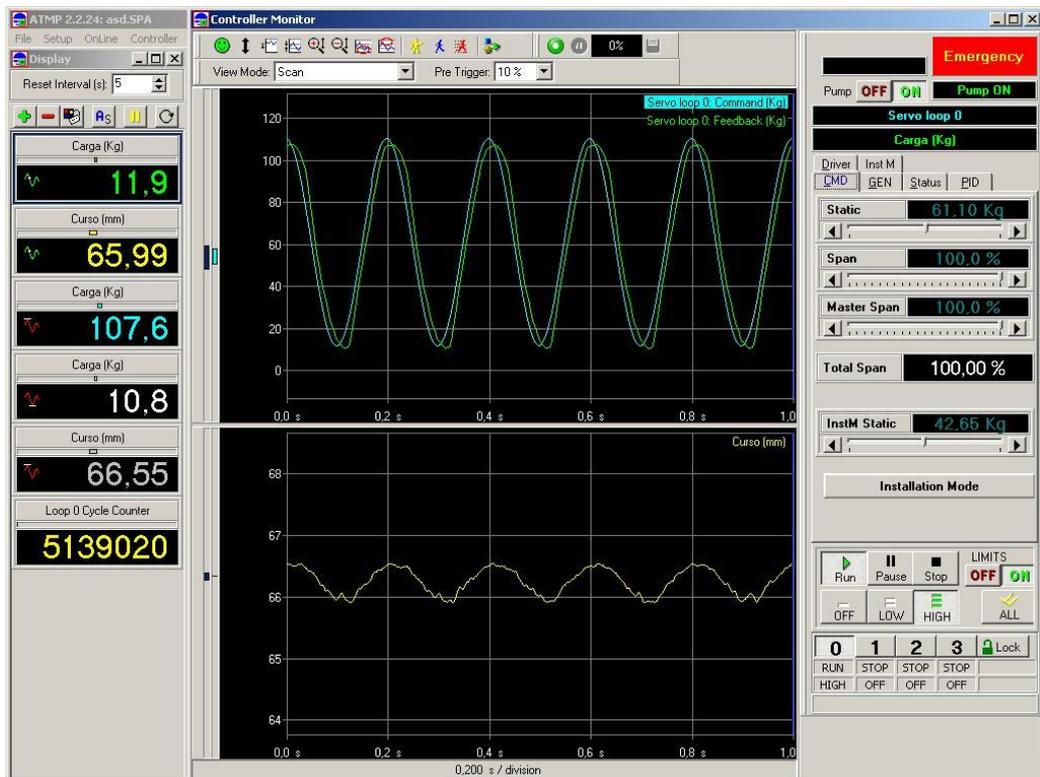


Figura 4.19: CP 02 "A" após 5 milhões de ciclos de carregamento.

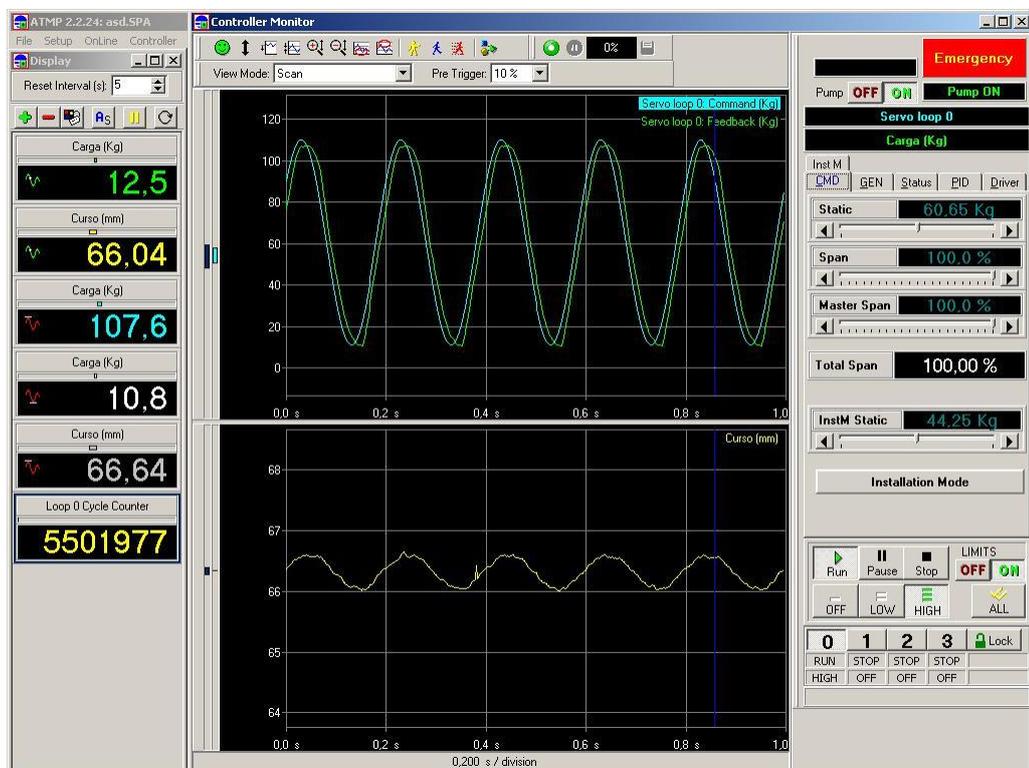


Figura 4.20: CP 02 "B" 5 milhões de ciclos de carregamento.

As imagens foram coletadas a partir do software de monitoramento “Lynx ATMP 2.1”, que gerencia o fluxo de informações sobre os dispositivos ensaiados. Todos os corpos de prova ensaiados seguiram a mesma rota de montagem e preparação. Os perfis de carregamentos encontrados nas imagens acima mostram o regime oscilatório ao quais os componentes foram submetidos. Estes suportaram aos carregamentos estabelecidos para o produto sem recobrimento, mostrando que, para o sistema de cargas pré-disposto, os implantes apresentam as mesmas respostas a solicitação imposta, sem a presença de falhas aparentes. Na Tabela 4.5 temos um resumo dos resultados obtidos:

Tabela 4.5: Resultados obtidos no ensaio de compressão dinâmica.

Corpo de Prova	Condição do pó inicial	Número de Ciclos	Carga Máxima Aplicada (N)	Carga Mínima Aplicada (N)	Carga Média Aplicada (N)
CP 01	A	5001080	1075,0	107,5	591,5
CP 02		5139020			
CP 01	B	5105527			
CP 02		5501977			
CP 01	-	5010054			
CP 02	-	5004288			

Considerando o processo de osteointegração na coluna vertebral, temos que o dispositivo não apresentará perdas significativas de revestimento. O carregamento é suficiente para que o sistema de parafusos mantenha a rigidez necessária para que o processo de artrodese aconteça. Sendo assim, o ensaio foi conduzido a partir deste valor para análise dinâmica do sistema.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a topografia dos produtos aspergidos, focando em trincas, zonas de gretamento e lascamento, além de avaliar os parâmetros de aspensão.

As análises de varredura foram realizadas também no LCE-UFSCar no MEV PHILIPS XL 30 FEG - com EDS. As duas condições foram analisadas em três estágios diferentes: após o recobrimento, o tratamento térmico e depois do ensaio dinâmico de compressão. A topografia foi visualizada após a deposição do filme biocerâmico nas Figuras 4.21 e 4.22.

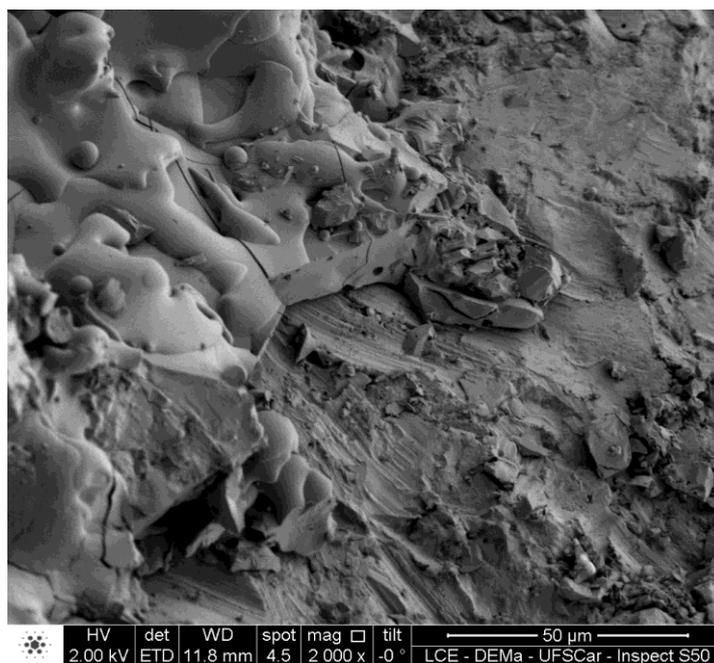


Figura 4.21: Topografia do parafuso condição "A" aspergido.

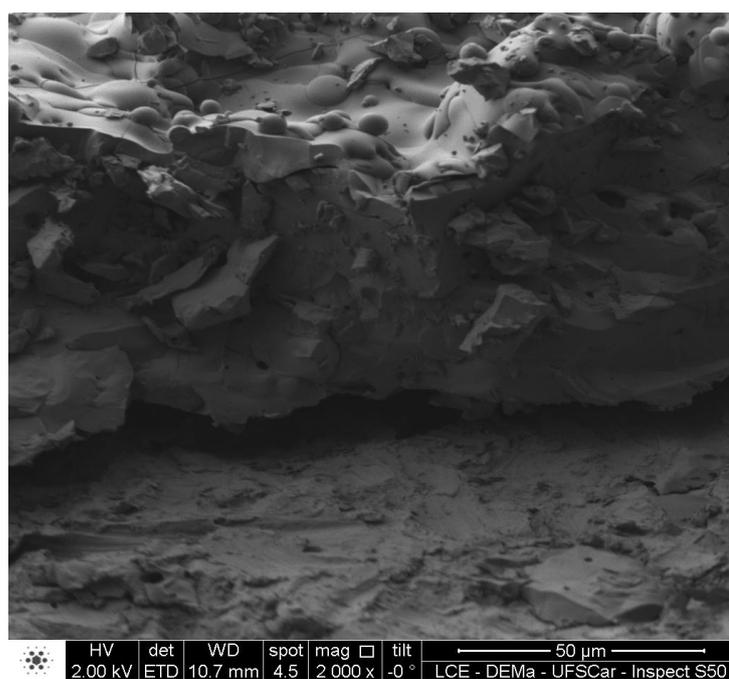


Figura 4.22: Topografia do parafuso condição "B" aspergido.

A camada depositada apresenta o perfil de um filme aspergido nos dois casos. As lamelas de hidroxiapatita se formaram em virtude da colisão entre as partículas e o metal-base, promovendo sua fixação ou ancoramento sobre a superfície rugosa do produto. A espessura de camada para os dois casos se aproximou dos 50 μm . A literatura trata de valores entre 100 e 200 μm para possibilitar ao local de inserção do implante uma reserva satisfatória de elementos osseointegradores, acelerando assim a consolidação óssea [1].

Devido ao resultado obtido, possivelmente o processo de consolidação não será eficaz, havendo a necessidade de resposta biológica para o transporte e orientação do processo de artrodese no paciente.

Para aumento da espessura de camada, modificações nos parâmetros de aspersão, ou ainda do equipamento podem ser realizadas. A relação entre distância de aplicação e o número de ciclos são variáveis a serem estudadas e modificadas para promover o aumento da espessura de deposição. Também podem ser vistos pequenos sinais de gretamento no filme depositado. Este fenômeno ocorre a partir da adesão entre dois materiais de diferentes coeficientes de expansão térmica diferentes. Estes coeficientes apresentarão retração e/ou dilatação em taxas diferentes, gerando zonas de carregamento trativo na superfície do filme e compressivo na zona de interface entre os materiais.

Os coeficientes de expansão térmica (α) para a hidroxiapatita ($12,52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, para o intervalo de 0 a 50°C) [49] e o Titânio ($8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, para o intervalo de 20°C a 100°C) [16] são muito diferentes, apresentando taxas de dilatações térmicas também diferentes. Para uma relação entre a dilatação de ambos temos a equação 2:

$$\alpha_r = \frac{\alpha_{\text{hidroxiapatita}}}{\alpha_{\text{liga de titânio}}} \quad (2)$$

Onde: α_r é o coeficiente de expansão térmica linear relativa. Para um valor de $\alpha < 1$ temos a ocorrência de um processo chamado lascamento e pode ocasionar o desprendimento do filme depositado; e para $\alpha > 1$ a ocorrência de gretamento sobre a superfície é evidenciada [50].

Tratando-se de um processo termicamente ativado, analisou-se também a possibilidade do tratamento térmico agir como nucleante ou propagador de novas falhas ou trincas, possibilitando até rompimento do filme depositado. Para o caso, novamente a topografia foi varrida para verificar a evolução do gretamento nos implantes. As Figuras 4.23 e 4.24 mostram as micrografias.

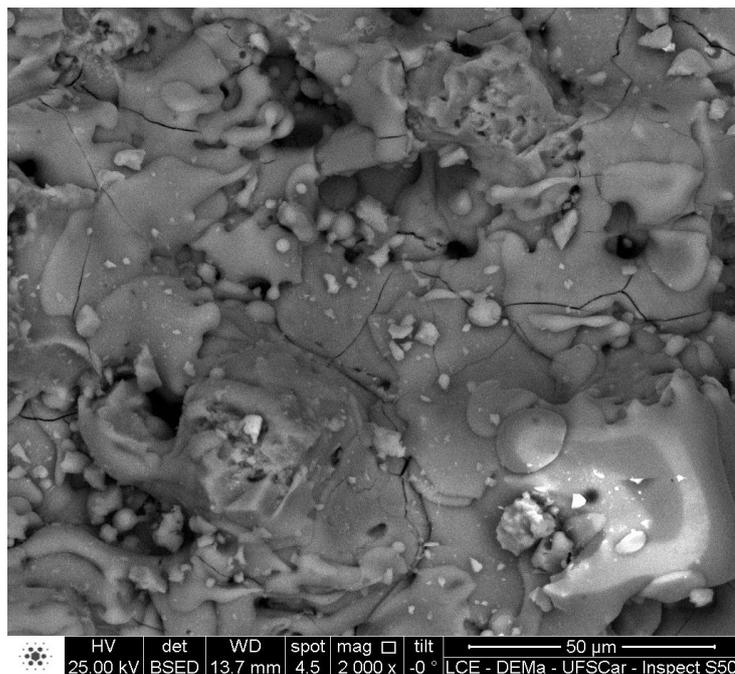


Figura 4.23: Condição "A" após Tratamento Térmico.

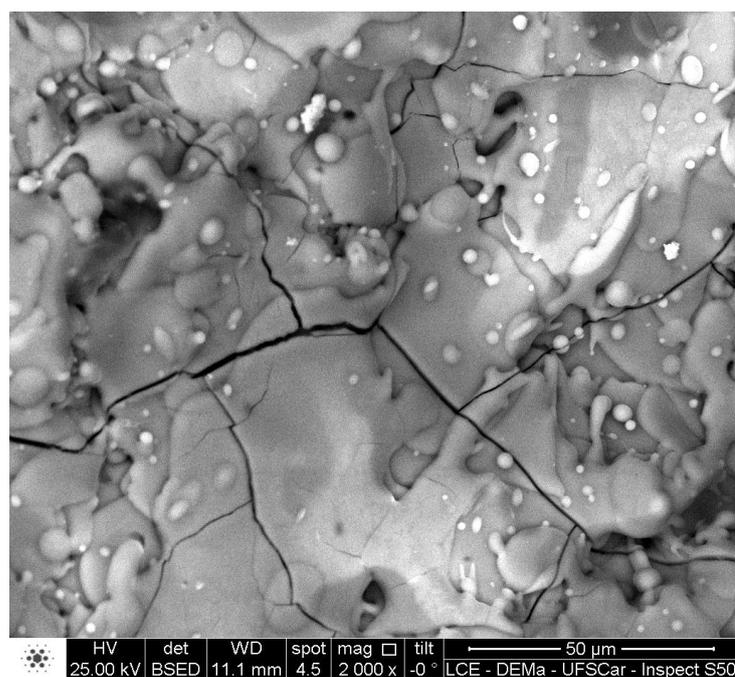


Figura 4.24: Condição "B" após Tratamento Térmico.

Pode-se ser visualizado que tratamento térmico auxiliou no processo de crescimento das trincas já presentes, mas não houve desprendimento de placas ou seções significativas do filme, mostrando que, embora houvesse o crescimento, as trincas não atingiram seu comprimento crítico, fato que desencadearia sua propagação instável, gerando rompimento do filme na direção da zona de interface.

O ensaio dinâmico de compressão no sistema de fixação montado a partir dos parafusos revestidos promove carregamentos cíclicos sobre o conjunto. Sendo assim, os esforços solicitantes são direcionados a estados de tensão de respostas diferentes entre o filme depositado, a zona de ancoramento/interface e o metal-base. Portanto o ensaio de fadiga também pode promover nucleação e crescimento de trincas superficiais ou, ainda internas ao filme, caso imperfeições como bolhas ou inclusões esteja presente em seu interior. Após o ensaio de vida em fadiga, analisaram-se as condições "A" e "B", buscando zonas de desprendimento de placas e demais falhas. As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam corpos de provas utilizados para o ensaio dinâmico de compressão no sistema montado a partir dos parafusos pediculares.

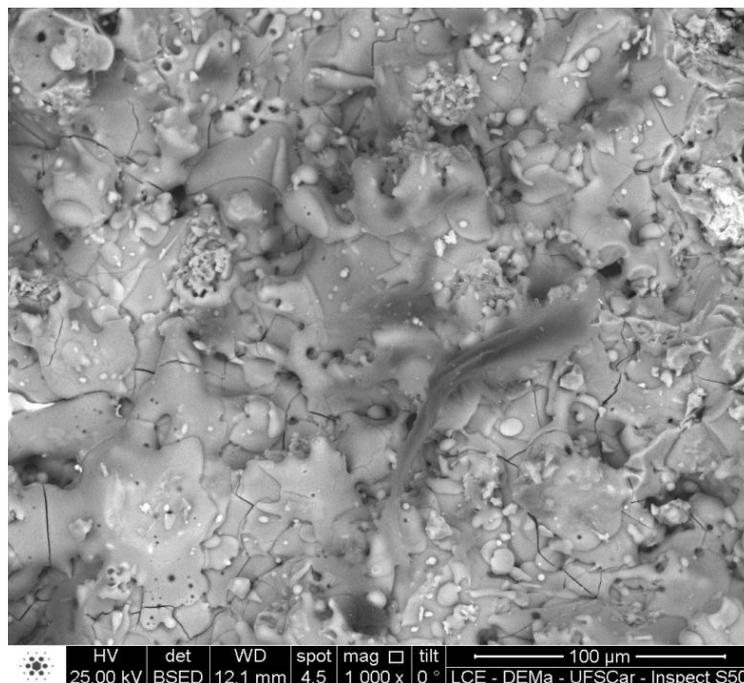


Figura 4.25: Micrografia do parafuso pedicular na condição "A" após ensaio dinâmico.

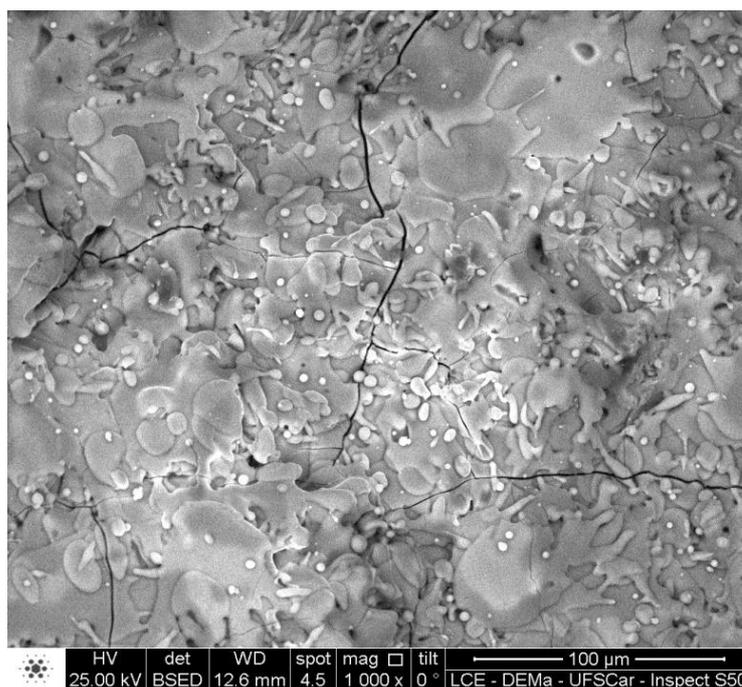


Figura 4.26: Micrografia do parafuso pedicular na condição "B" após ensaio dinâmico.

Para os parâmetros de aspersão utilizados, tem-se que a interação da hidroxiapatita com o titânio não apresenta similaridade de expansão e/ou retração térmica. Este comportamento é considerado normal para revestimentos cerâmicos em metais [40].

Considerando o processo de osteointegração na coluna, temos que o dispositivo não apresentará perdas significativas de adesão do revestimento, uma vez os carregamentos impostos pela coluna são essencialmente compressivos e o implante é acomodado em zonas pediculares através de furos com ajustes extremamente finos, evitando assim a ocorrência de carregamentos que possibilitem a remoção do filme depositado. Pode-se analisar a zona de interface entre o filme de HA e a liga de titânio através dos conceitos de mecânica da fratura.

Como o produto não apresentou o desprendimento ou fratura na zona de interface, o K_{1c} , módulo de tenacidade à fratura em deformação plana, não foi atingido, seja pela ação das tensões residuais do processo de aspersão ou devido ao carregamento em flexão que os parafusos, individualmente, estão submetidos [51].

4.3.4. Porosimetria ou Intrusão por Mercúrio

A análise de porosidade é importante para as condições de ancoramento do implante. Em contrapartida, poros abertos funcionam como zonas para nucleação e propagação de trincas, havendo a necessidade de controle de sua distribuição e tamanho específico.

O ensaio de porosimetria possibilita analisar quanto da superfície do implante recoberto apresenta estas trincas e poros.

Os ensaios foram realizados nas duas condições de revestimento, antes e depois do tratamento térmico. Esta análise visa monitorar a ação da temperatura de homogeneização do recobrimento na proliferação ou retenção dos poros.

As Figuras 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30 apresentam as leituras obtidas para o porosímetro da marca *Porosimeter American Instrument Company* (Modelo Nº 571118, Range 0-5000 Psi), realizado no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar).

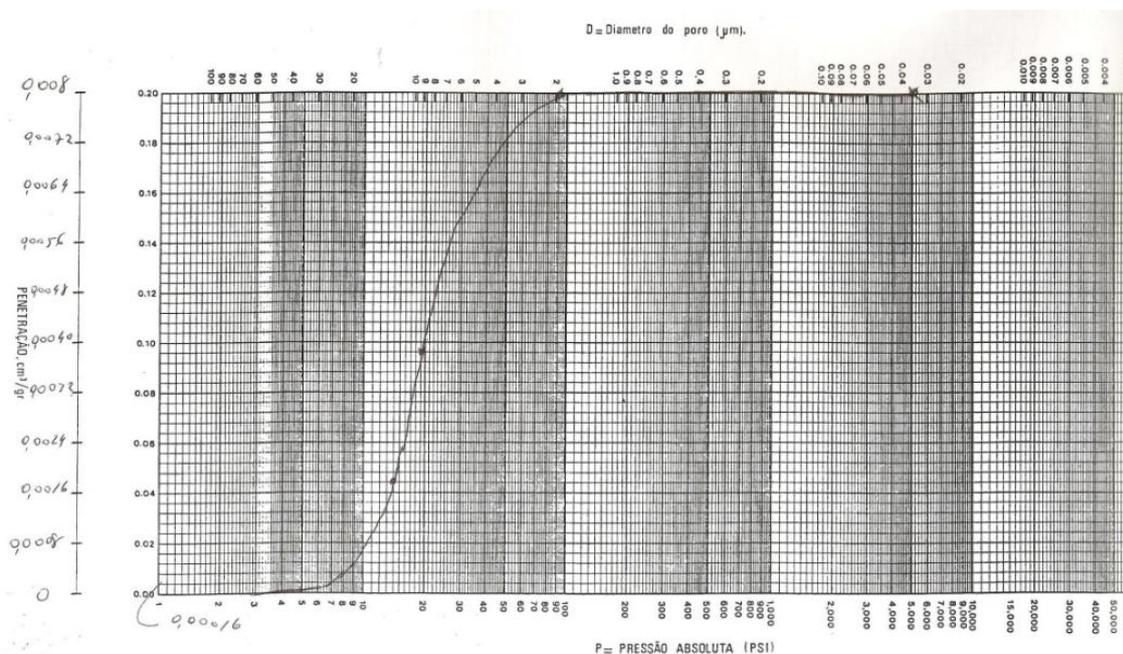


Figura 4.27: Análise por intrusão de mercúrio - Condição "A" com Tratamento Térmico.

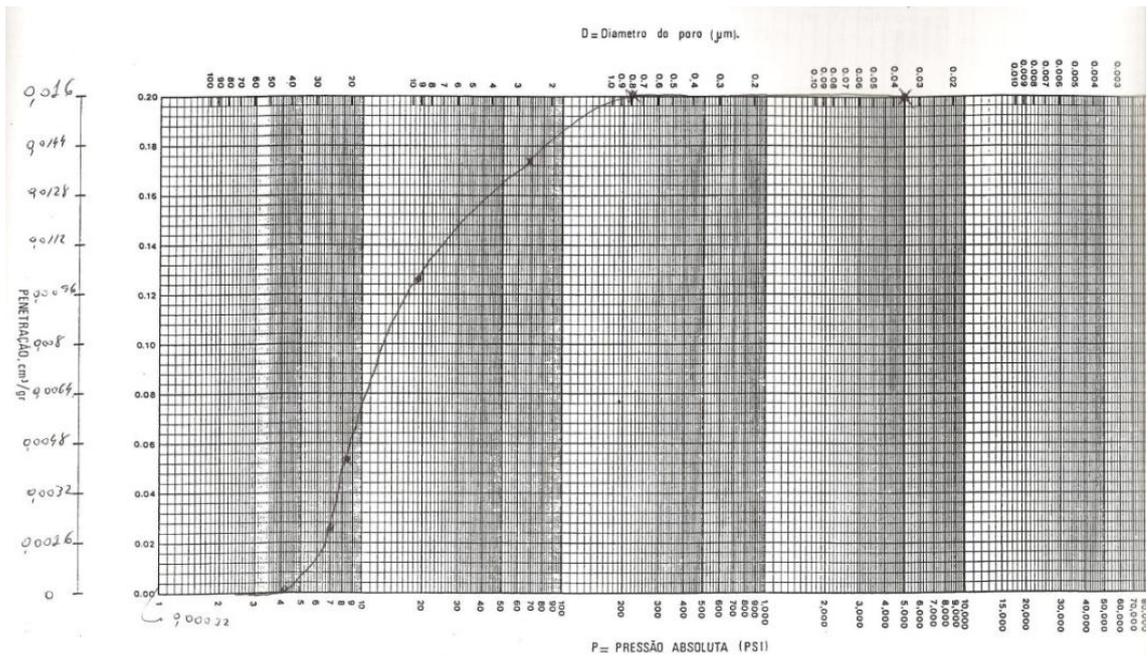


Figura 4.28: Análise por intrusão de mercúrio - Condição "A" sem Tratamento Térmico.

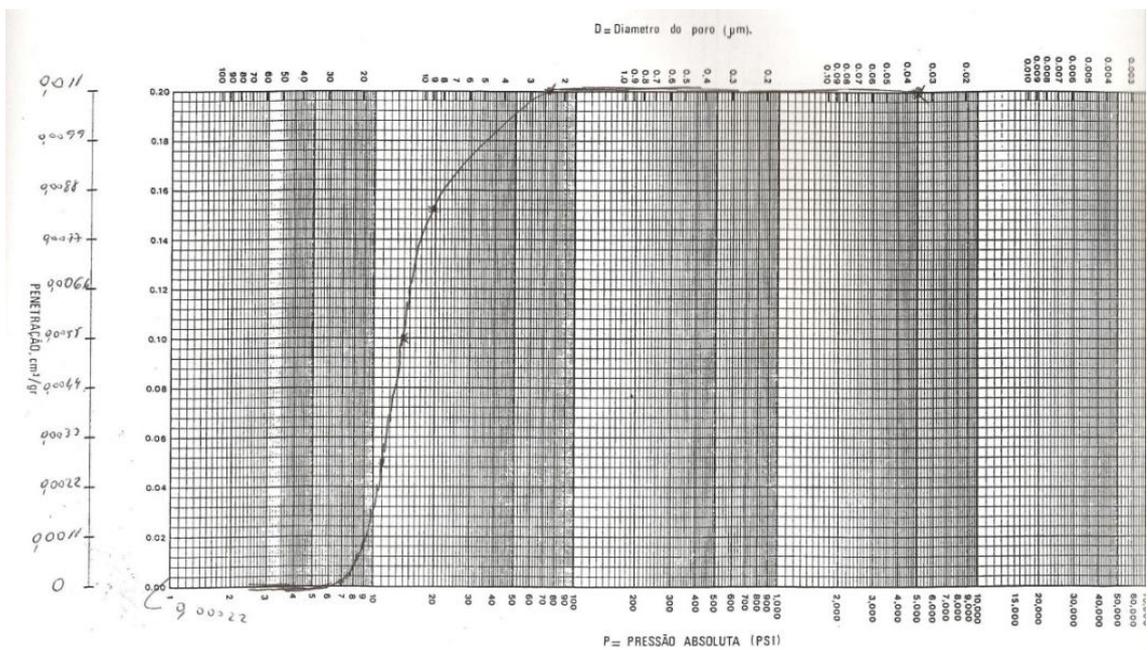


Figura 4.29: Análise de intrusão de mercúrio - Condição "B" com Tratamento Térmico.

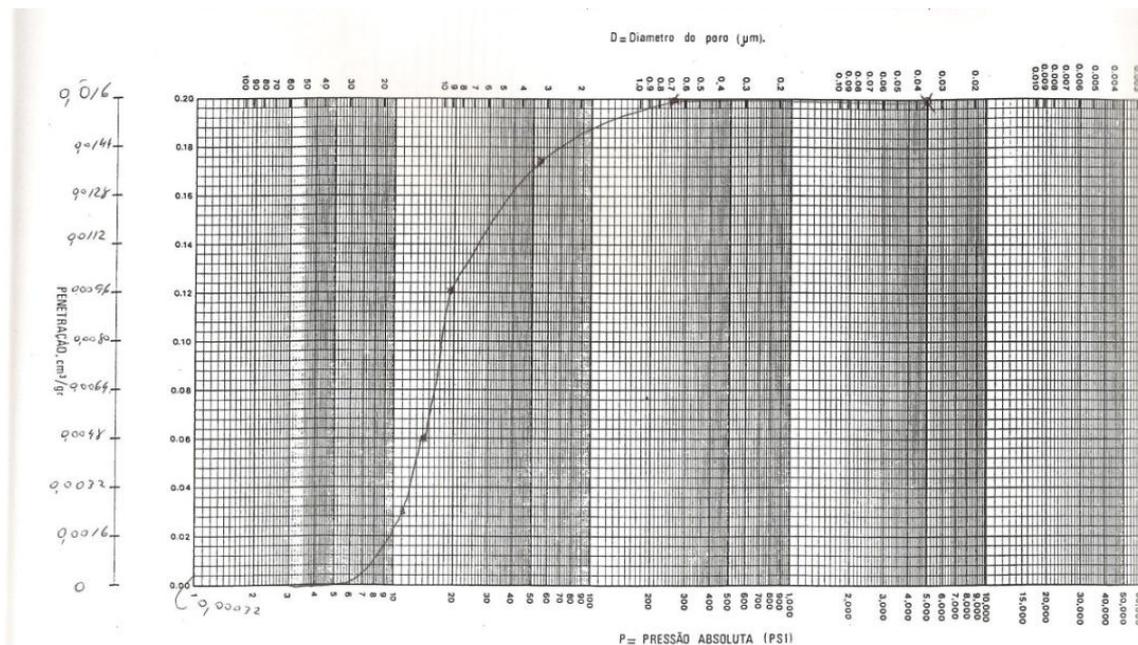


Figura 4.30: Análise de intrusão de mercúrio - Condição "B" sem Tratamento Térmico.

Para os parafusos com o pó na distribuição Condição "A" que foram tratados termicamente após a aspersão foram obtidos um diâmetro médio de poros de $8,75\mu\text{m}$, com distribuição do tamanho de poros (80%) entre $17,5$ e $3,50\mu\text{m}$. No caso dos parafusos não tratados foram obtidos diâmetro médio de $13,46\mu\text{m}$ e distribuição entre $26,5$ e $2,18\mu\text{m}$. O mesmo processo foi realizado para os parafusos recobertos com o pó na Condição "B". Para os parafusos tratados o diâmetro médio obtido foi de $12,8\mu\text{m}$, com distribuição do tamanho de poros entre $19,44$ e $4,86\mu\text{m}$.

Os parafusos não tratados apresentaram diâmetro de $10,29\mu\text{m}$ com distribuição de poros entre $18,22$ e $2,50\mu\text{m}$. O volume de mercúrio retido para todas as amostras oscilou entre $0,002\text{cm}^3/\text{gHg}$ e $0,006\text{cm}^3/\text{gHg}$, embora as amostras apresentavam-se com pequenas variações de comprimento (massa) do fragmento do parafuso utilizado para ensaio.

Para a determinação da porosidade aparente, foram realizadas algumas considerações que estão descritas a seguir. devido à geometria complexa da superfície do parafuso, adotou-se que o volume inscrito no revestimento corresponde a um cilindro de diâmetro $\varnothing 6,0\text{mm}$ (correspondendo ao diâmetro

médio do parafuso) e o recobrimento de hidroxiapatita tendo espessura (altura do recobrimento) complementar ao raio deste cilindro. Com isso, a porosidade aparente pode ser calculada conforme a equação 3:

$$n = \frac{V_p}{V_p + V_s} * 100\% \quad (3)$$

Onde:

n é a porosidade aparente do recobrimento (%);

V_p : Volume de poros encontrados;

V_s : Volume do sólido analisado.

Para ilustrar o cálculo de Volume do Sólido, tomou-se como base a Figura 4.31:

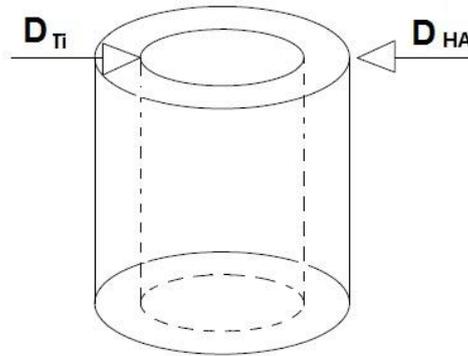


Figura 4.31: Esquema para Cálculo de Porosidade Aparente.

O volume total do componente é formado pelo cilindro interno de titânio mais a zona de recobrimento de biocerâmica. Partindo desta premissa, o volume total pode ser obtido pela soma do volume associado aos dois materiais.

Para o Titânio:

$$V = \frac{\pi D^2 h}{4} = \frac{\pi * (0,6)^2 * 0,6}{4} = 0,16 \text{ cm}^3$$

O mesmo raciocínio foi adotado para o Recobrimento, considerando uma espessura de camada de 50 μ m:

$$V = \frac{\pi [(D_{ext})^2 - (D_{int})^2]}{4} = \frac{\pi [(0,61)^2 - (0,6)^2] * 0,6}{4} = 0,0057 \text{ cm}^3$$

Com isso, tem-se o volume do sólido e a porosidade aparente:

$$V_s = V_{HA} + V_{Titânio} = 0,1657 \text{ cm}^3$$

$$n = \frac{V_p}{V_p + V_s} * 100\% = \frac{0,016 * 100\%}{(0,016 + 0,1657)} = 9,66\%$$

A sistemática foi adotada para os quatro corpos de prova e os valores também estão apresentados na Tabela 4.6. A técnica de porosimetria ou intrusão por mercúrio proporciona além de uma análise do volume de poros abertos na superfície do componente, possibilita verificar a distribuição dos poros presentes. As curvas geradas para os ensaios dos corpos de prova mostram que o tratamento térmico possibilitou a diminuição do volume de mercúrio penetrado nas amostras e também uma diminuição dos tamanhos de poros encontrados no produto.

Tabela 4.6: Resumo dos resultados - Intrusão de Mercúrio.

	Condição "A"		Condição "B"	
	Sem TT	Com TT	Sem TT	Com TT
Massa da Amostra (g)	0,9449	1,0024	0,8312	0,7135
Mercúrio Retido (cm ³ /Hg)	0,006	0,002	0,002	0,002
Diâmetro Médio (µm)	13,46	8,75	10,29	12,5
80% dos poros (µm)	26,51/2,18	17,5/3,50	18,22/2,50	19,44/4,86
Volume Mercúrio Penetrado (cm ³ /Hg)	0,016	0,008	0,014	0,008
Porosidade Aparente (%)	9,66	4,60	7,79	4,60

As amostras após o tratamento térmico apresentaram diminuição do volume de mercúrio penetrado, além do mercúrio aprisionado em capilares, indicando que a homogeneização do recobrimento possibilitou a melhoria da coesão das lamelas depositadas entre si e o substrato, diminuindo os poros abertos.

Empresas destinadas a aspersão de biocerâmicas em implantes através da técnica de Plasma Spray defendem índices de porosidade entre 3 e 8%, ancorados na ASTM F 1185 - Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants [46]. Esta não se aplica a este estudo, pois as dimensões, tanto do corpo a revestir quanto do revestimento aplicado, são inferiores as tratadas em seu escopo, mas os parâmetros servem como indicativo de eficiência da técnica.

Para as condições estudadas as porcentagens de porosidade aparente obtidas foram relativamente altas após a aplicação e sofreram minimização após tratamento térmico. Valereto obteve alta porosidade de revestimento de HA, em ligas de Ti-6Al-7Nb, devido as condições de rápida passagem das partículas pela chama, com distribuição heterogênea das partículas e temperaturas muito elevadas, em tempo muito curtos, o que desfavoreceu a densificação [52].

4.3.5. Difractometria por Raios X - DRX

As amostras foram qualificadas e quantificadas por técnicas a base de Raios X no Difrátômetro de raios X RIGAKU ROTAFLEX para verificar os elementos químicos e quantificar a porcentagem das fases presentes no revestimento, item imprescindível das normas ISO 13779-2 e ISO 13779-3.

Pode-se verificar que ao longo da linha de leitura, foram identificados os elementos químicos presentes nos revestimentos, conforme pode ser visualizado nas Figuras 4.32 e 4.33.

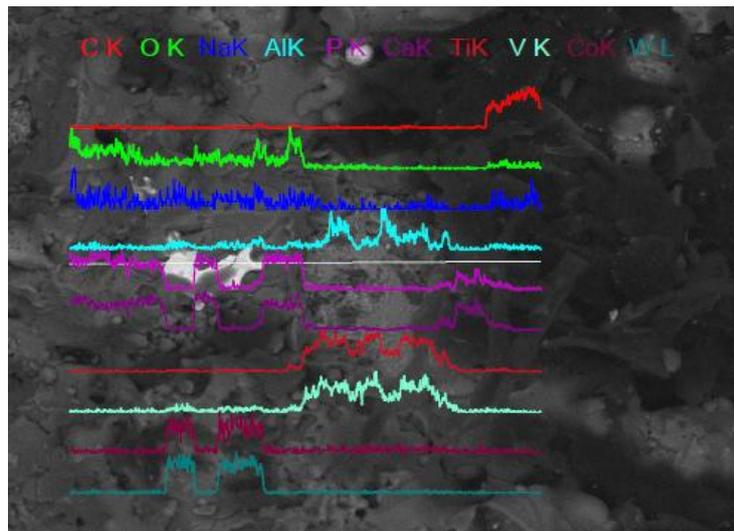


Figura 4.32: DRX na amostra da condição "A".

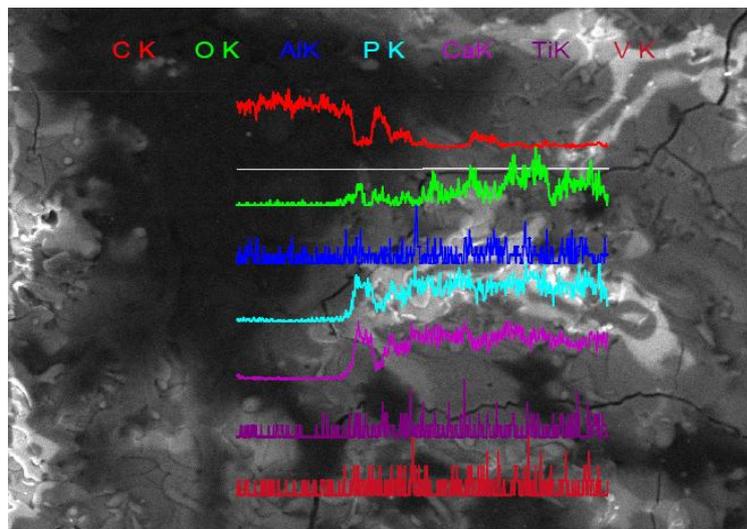


Figura 4.33: DRX na amostra da condição "B".

As leituras mostram todos os elementos químicos presentes ao longo da linha base de varredura. Um feixe de Raios X incidido sobre uma amostra promove a excitação de elétrons das camadas eletrônicas mais externas. Seu decaimento promove a liberação de energia de comprimento de onda característico de cada elemento químico presente [53]. Assim, os elementos identificados: Fósforo, Cálcio, Sódio; estão presentes na biocerâmica. Titânio, alumínio e Vanádio foram encontrados porque a leitura passa por uma zona sem recobrimento; já os elementos Cobalto e Tungstênio estão presentes em virtude de contaminações durante o processo de usinagem dos parafusos.

Para a determinação das fases buscou-se atingir o critério proposto pela norma ISO 13779-3, onde um mínimo 50% de hidroxiapatita após a aspersão deve ser encontrado. Na Figura 4.34 é mostrada a análise do parafuso da amostra "B". Somente este foi analisado devido à ocorrência de espalhamento da varredura realizada na amostra "A", impossibilitando a interpretação dos dados.

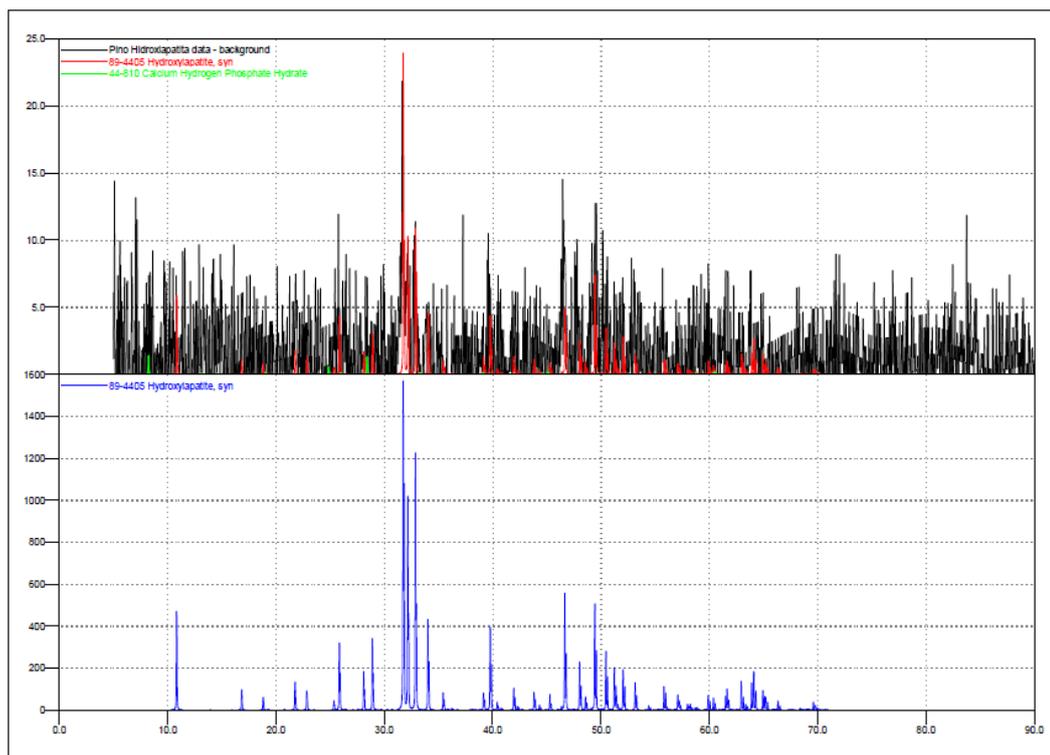
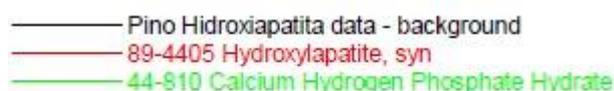


Figura 4.34: Espectro de Raios X da condição "B".

Legenda:



Pode-se visualizar que, em relação às condições de ensaio propostas, foi encontrada majoritariamente a fase Hidroxiapatita na amostra, aprovando o produto quanto a este requisito. Vale ressaltar que foi significativa a presença de ruídos e interferências na leitura, muitas em virtude da complexidade geométrica do produto revestido e sua camada de recobrimento.

4.3.6. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X - EDS

As análises foram realizadas no LCE-UFSCar e buscavam verificar a relação Ca/P após o processo de aspersão, sendo que esta informação está associada as possíveis modificações microestruturais causadas nas fases presentes biocerâmica. Foram analisados parafusos pediculares revestidos com as duas distribuições de partículas classificadas conforme início do estudo chamadas de "A" e "B", respectivamente. A razão Ca/P fornece sinais de que a fase presente é a hidroxiapatita.

A técnica também possibilita a varredura em busca de elementos contaminantes na superfície do recobrimento ou do próprio metal base, quando a análise for proposta sobre locais onde o filme apresentar fissuras. Inicialmente temos as micrografias delimitando as zonas de análise, Figura 4.35 e 4.36 onde os pontos analisados foram identificados como "A", "B", e "C" nas duas varreduras.

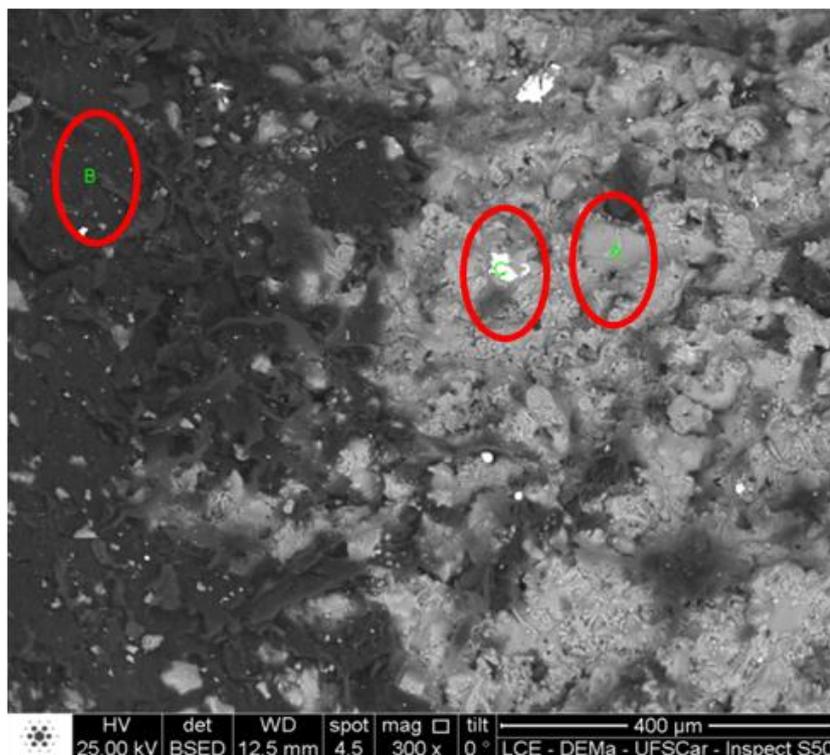


Figura 4.35: MEV inicial para a varredura por EDS no parafuso sob a condição "A", após Ensaio de Fadiga.

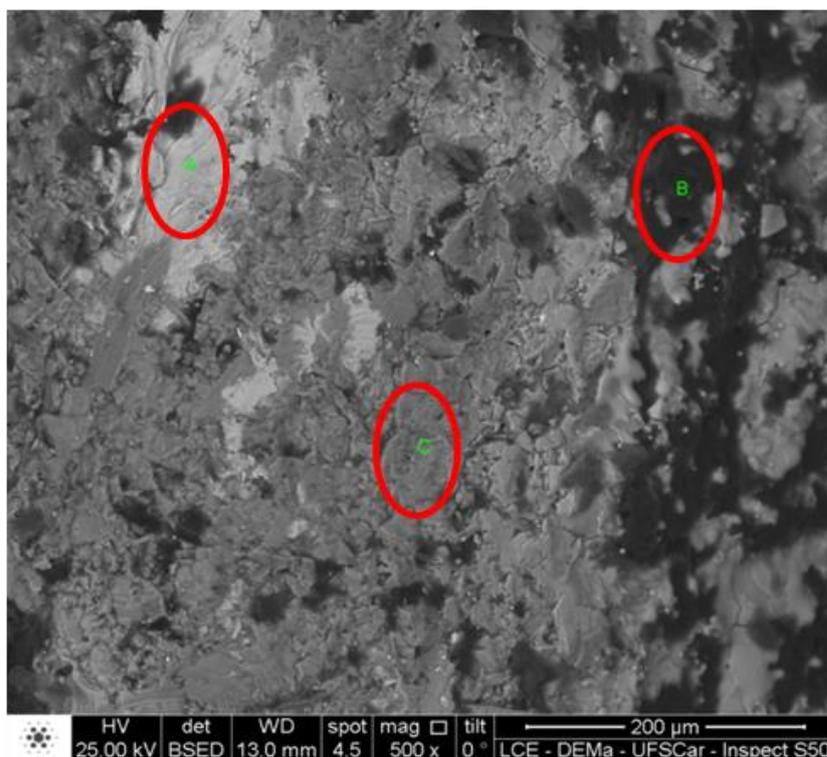


Figura 4.36: MEV inicial para a varredura por EDS no parafuso sob a condição "B", após Ensaio de Fadiga.

A caracterização foi realizada também no microscópio MEV PHILIPS XL 30 FEG - com EDS, conferindo os resultados apresentados. A Figura 4.37, que retrata o ponto "A", tem-se os picos encontrados discriminando os elementos químicos presentes. Foram analisados, também, zonas de comportamento atípico para um parafuso pedicular acabado. O carbono encontrado pode estar associado à contaminação do próprio processo por *Flame Spray*, realizado em ambiente aberto. Para o ponto "B", Figura 4.38, tem-se um pico muito evidente de carbono encontrado, uma vez que no próprio MEV pode-se verificar alta impregnação polimérica. Os parafusos foram montados em blocos a base de PEUHW (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular) para a realização dos ensaios de compressão dinâmica.

Na terceira varredura, Figura 4.39, temos o ponto "C", região mais clara na micrografia, apresentando alta concentração de tungstênio. Os parafusos são processados por usinagem com pastilhas de metal duro, que apresentam em sua composição altas concentrações de carboneto de tungstênio e de cobalto, na forma de intermetálicos sinterizados a partir da metalurgia do

pó [54]. Como o processo de usinagem conforma produtos finais através do atrito entre material e ferramenta, a presença de contaminantes deste tipo é esperada.

Para a os parafusos pediculares recobertos com a distribuição de tamanho de partículas identificado como “condição B”, foram obtidos comportamentos semelhantes, mas com diversidades. Na Figura 4.40, tem-se a presença de uma grande concentração de titânio devido à perda do revestimento local, como se pode visualizar na micrografia 4.36. Sinais de alumínio e vanádio foram detectados, uma vez que estes estão na liga de titânio utilizada.

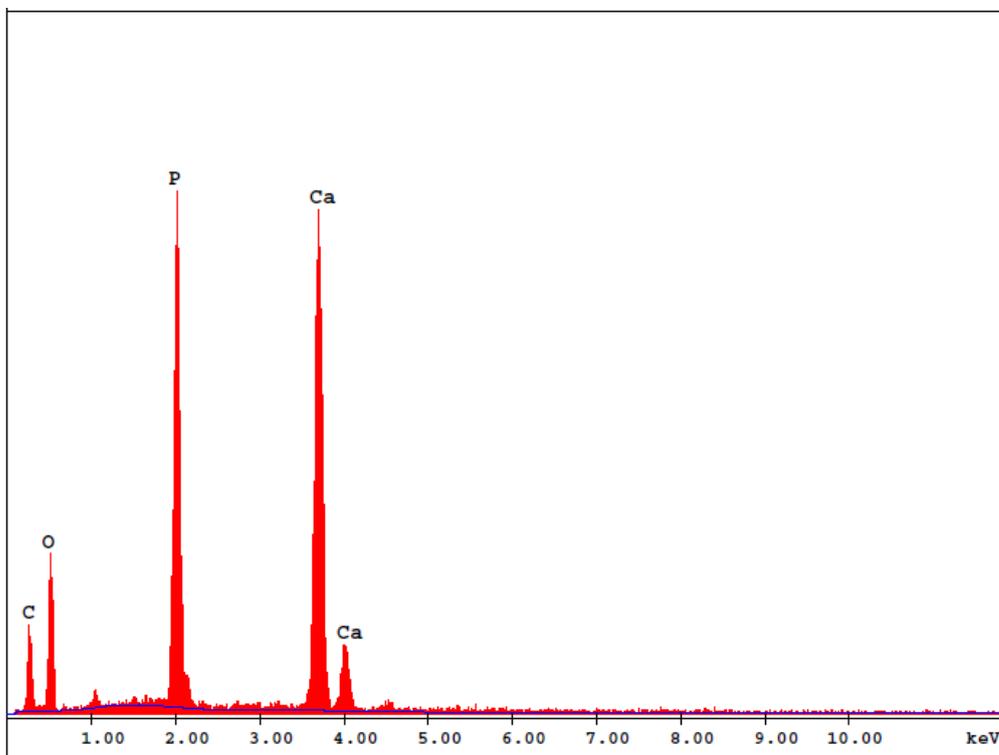


Figura 4.37: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "A" – Ponto A da Figura 4.35.

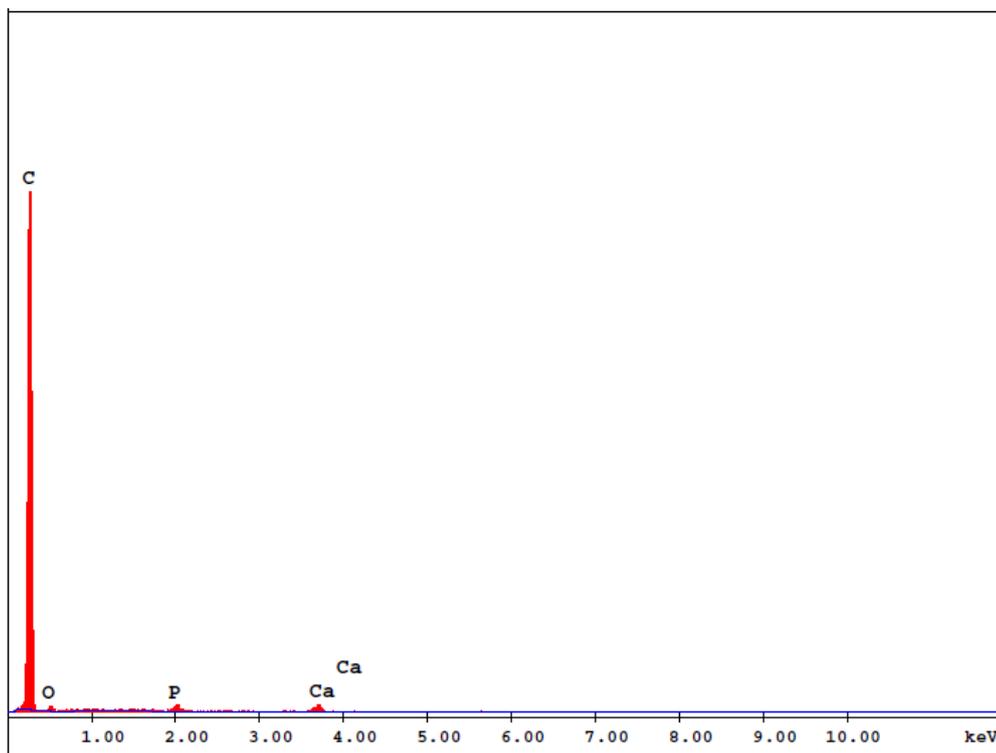


Figura 4.38: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "A" – Ponto B da Figura 4.35.

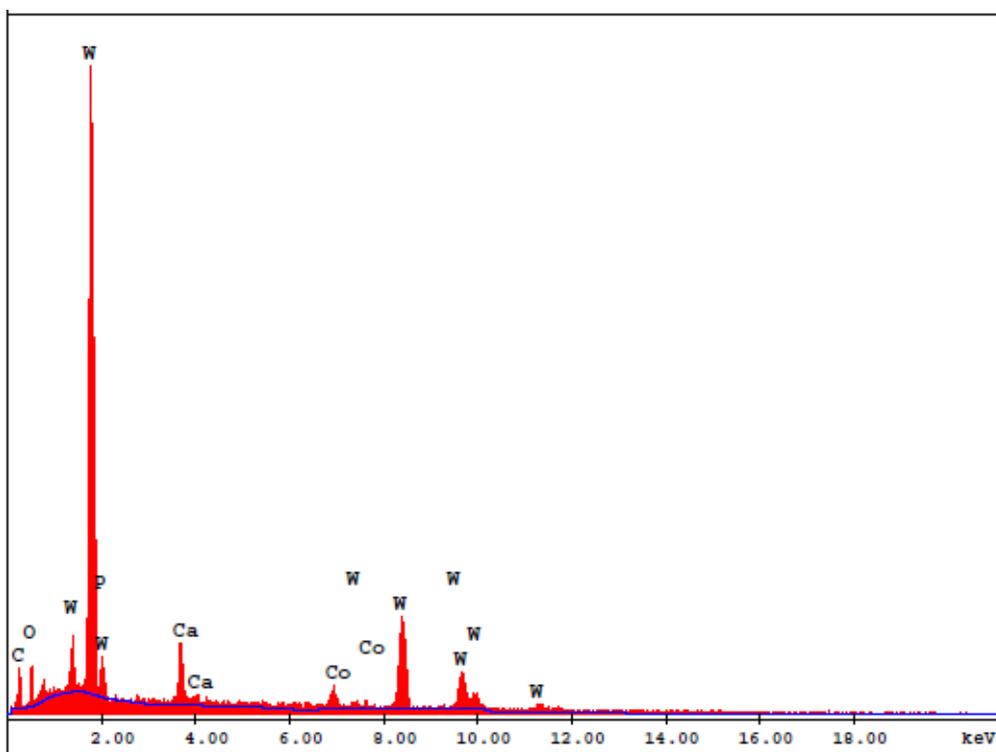


Figura 4.39: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "A" – Ponto C da Figura 4.35.

Semelhante à análise do ponto B para a condição “A”, para o ponto B para a condição “B”, Figura 4.41, também foi visualizada alta concentração de carbono. Verifica-se na Figura 4.36, também a presença de resíduos de polietileno do dispositivo de ensaio ocasionado pelo atrito entre o revestimento e o parafuso. Na Figura 4.42, ponto C da condição “B”, a EDS apresenta sinais da liga de titânio, em baixa concentração. Para a identificação do fator Ca/P, as relações dos elementos encontrados foram mensuradas pelos EDS e os resultados estão expostos na Tabela 4.7 para cada um dos pontos analisados:

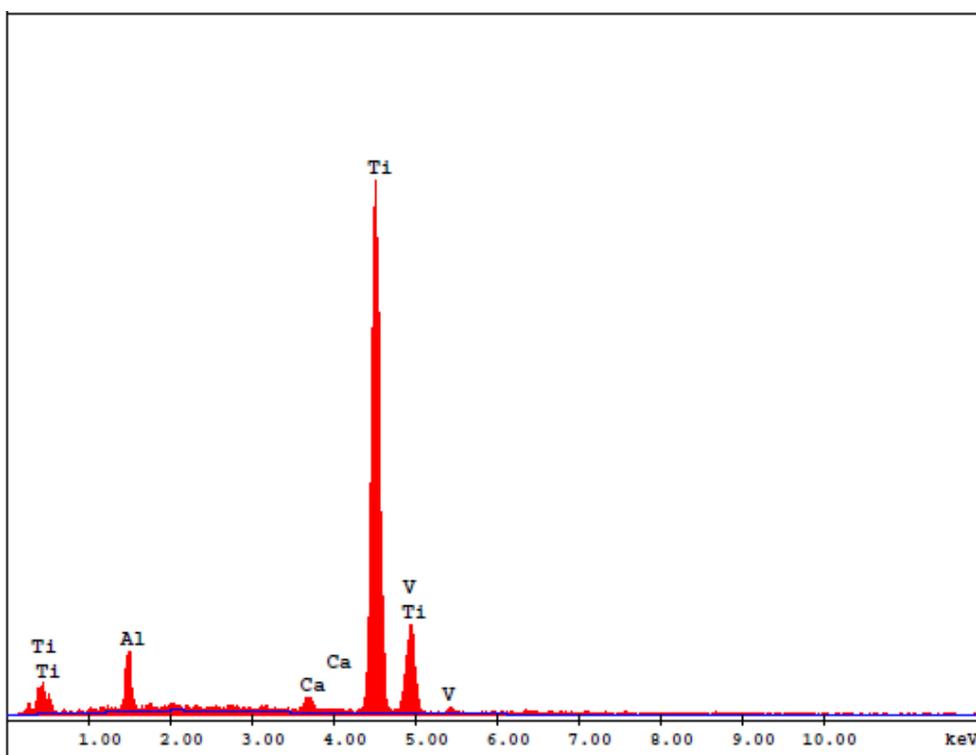


Figura 4.40: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "B" – Ponto A da Figura 4.36.

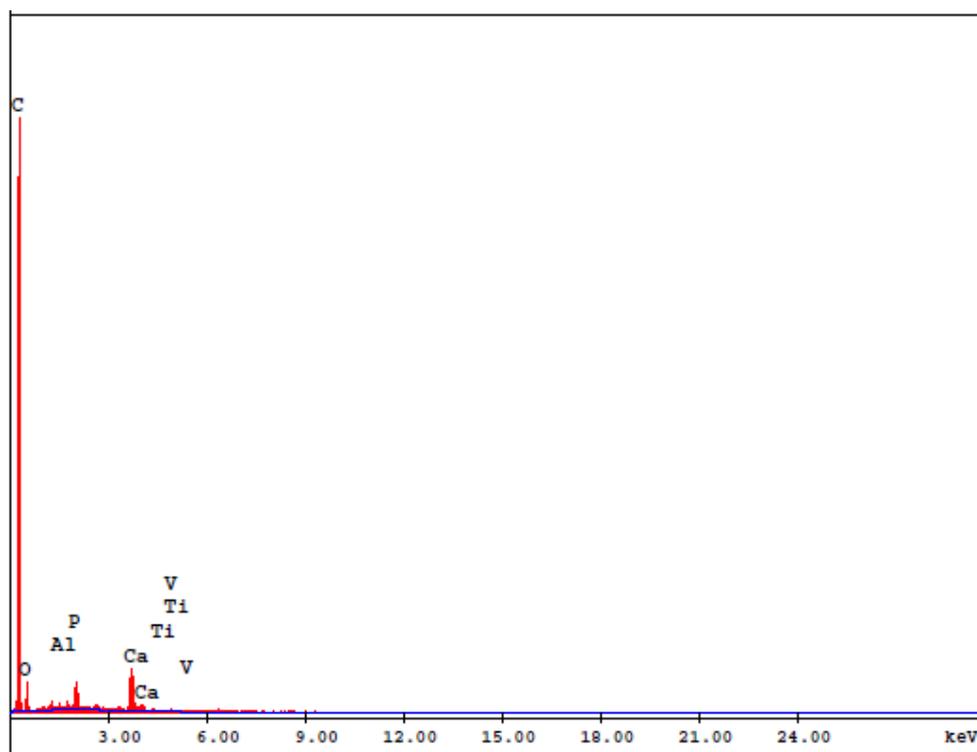


Figura 4.41: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "B" – Ponto B da Figura 4.36.

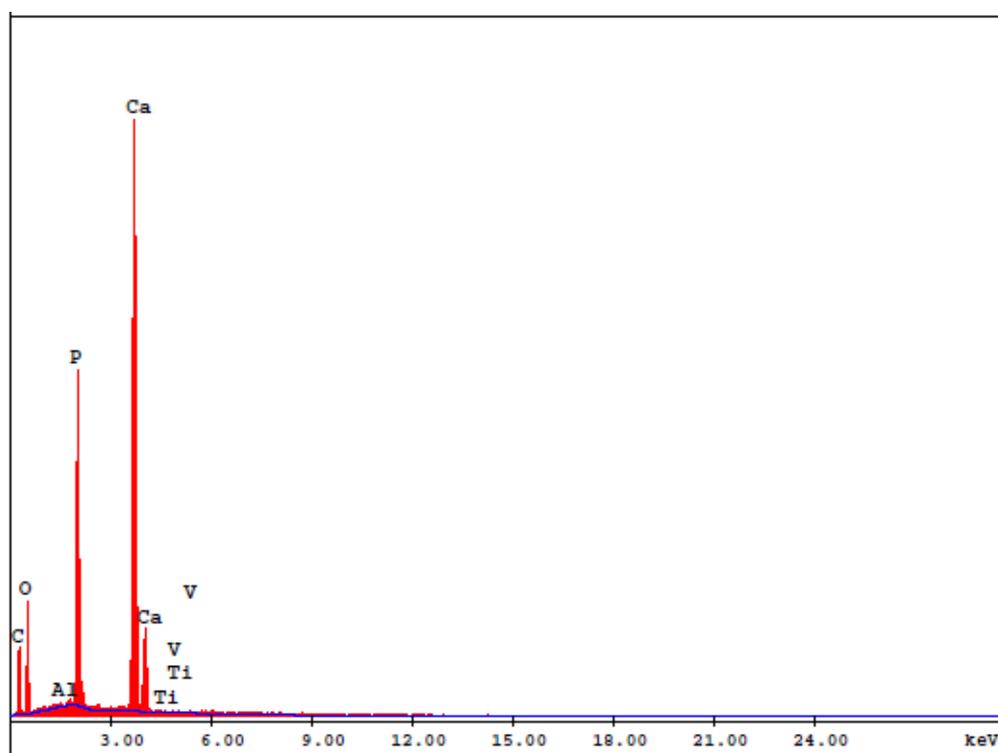


Figura 4.42: EDS no parafuso revestido com o pó na condição "B" – Ponto C da Figura 4.36.

Tabela 4.7: Resultados Obtidos - EDS.

Ca/P antes	Condição	Leitura	Ca/P após	Ca/P esteq.
1,3486	A	A	0,6067*	(1,67molar)
		B	0,2800*	
		C	0,8364	
	B	A	-*	
		B	0,5263*	
		C	1,0434	

* Leituras sujeitas à interferência de agentes contaminantes ou exposição do metal-base.

Analisando a Tabela 4.7, tem-se que, para a sistemática de testes utilizada, o processo de aspersão deslocou a condição de equilíbrio do sistema hidroxiapatita, proporcionando a formação de outros compostos derivados. Considerando apenas as leituras obtidas para os pontos “C” de ambas as condições de distribuição do tamanho de partícula, temos que para a relação Ca/P sofre variação significativa. Sendo assim, em contato com fluidos corpóreos, acarretará em degradação acelerada do produto.

Possivelmente, a decomposição da hidroxiapatita devido a desidratação do composto em virtude do calor, deslocou seu equilíbrio no sentido da formação de hidróxido e óxido de cálcio, produtos tais que acarretam na migração dos íons cálcio para outros derivados, diminuindo a relação Ca/P. Para este critério, faz-se necessário as alterações de processo de aspersão para que os critérios defendidos pela norma ISO 13779 sejam atendidos.

5. Conclusão

A deposição e ancoramento se mostraram muito satisfatórios em virtude dos resultados obtidos nos ensaios de adesão, embora a espessura de camada não tenha sido obtida. Por mais que o estudo tenha sido realizado através de cupons, os resultados atualmente são aceitos, mas futuramente deverão ser avaliados conforme a metodologia vigente.

O processo de gretamento identificado nos implantes é decorrente de respostas térmicas diferentes entre os materiais envolvidos, sendo considerada normal sua ocorrência. Estudos sobre as curvas de dilatação e retração entre os materiais promove a minimização deste efeito. O tratamento térmico foca na homogeneização da hidroxiapatita no metal-base, mas conferiu aumento das trincas térmicas, devendo ser redimensionado para novos estudos, a fim de promover esta redistribuição dos elementos, sem perder condições estruturais do revestimento.

A relação Ca/P de 1,67 não foi obtida após os processos térmicos realizados, embora a análise de DRX tenha evidenciado a presença majoritária da biocerâmica. Isso mostra que, embora a fase predominante seja a Hidroxiapatita, esta se apresentou em razões molares diferentes e concomitantemente com fases formadas a partir da decomposição da própria hidroxiapatita. Com isso o produto, em contatos com o tecido sanguíneo e demais fluidos corpóreos, apresentará forte degradação e perda do recobrimento associado. A perda da estabilidade do parafuso fixado comprometerá sua eficácia estrutural na coluna, possibilitando lesões. Redimensionar os parâmetros de aspensão ou modificar o equipamento de aplicação do filme pode conferir aos produtos médicos respostas favoráveis do ponto de vista da análise da biocerâmica.

Abordagem da Microscopia Ótica mostra que o produto não sofreu modificações microestruturais através do *Flame Spray*. A comparação das metalografias possibilitou confirmar que, para os parâmetros utilizados, que o calor associado a técnica não é suficiente para alterar o arranjo cristalino do

metal-base, assim como de formar intermetálicos ou zonas contínuas de fase α nos contornos de grão da matriz globular $\alpha+\beta$.

A porosidade, considerando as condições experimentais utilizadas, mostrou-se satisfatório pela proximidade do intervalo de aceitação para o produto revestido. Ocorreu o processo de densificação e homogeneização do revestimento aplicado, diminuindo a proporção de poros abertos existentes.

O estudo de fadiga para implantes recobertos com hidroxiapatita focado na zona pedicular da coluna vertebral apresentou resultados satisfatórios para o número de ciclos defendidos pela norma de referência, sob o carregamento aprovado para o mesmo sistema de fixação, porém sem influência de modificações térmicas. Baseado nesta condição, o implante suporta os mesmos estados de tensão propostos pelas forças biomecânicas, sem a ocorrência de lascamentos ou desprendimentos do filme depositado. Com isso, a preocupação de pseudoartrose na fixação é descartada, para a condição avaliada no ensaio dinâmico. Vale ressaltar que outros ensaios mecânicos como: ensaios de torção estática em parafuso, inserção e remoção do parafuso e arrancamento do parafuso, baseado nas descrições da ASTM F 543; Ensaio de flexo-extensão em subsistema, montados a partir da barra de união e dispositivos de bloqueio, propriedade mecânica sobre o eixo X (parafuso) e eixo Z (de dispositivos transversos de fixação) segundo a norma ASTM F1798, além dos demais ensaios estáticos e dinâmicos de compressão, tração e torção do sistema de fixação, para contemplar na sua totalidade a ASTM F 1717, para registro do produto.

A utilização do processo de *Flame Spray* para implantes revestidos com hidroxiapatita possibilitou a obtenção de bons resultados para os ensaios mecânicos realizados. O uso da técnica apresenta como desvantagem a grande perda de material (hidroxiapatita) aspergido devido à divergência do feixe de aspersão, encarecendo o produto final. Estudar os parâmetros de aplicação e monitoramento da técnica, ambientação e controle de atmosfera, além de controle de perda de matéria-prima se fazem necessários para possibilitar a aplicação da técnica para este segmento.

6. Sugestões para Estudos Futuros

- Realização das alterações de processo e confrontar com os resultados já obtidos, sejam de modificação dos parâmetros ou do equipamento. Estudos com as técnicas de HVOF e LVOF tem se mostrado realidade para vários segmentos, podendo ser uma alternativa viável ao processo, assim como a já difundida *Arc Plasma Spray* (APS);
- Estudar os resultados de ensaio sob a utilização de dispositivos que possibilitem o ensaio de arrancamento do próprio produto, aumentando a confiabilidade dos resultados e promovendo as reais análises das variáveis do processo que podem sofrer interferência da geometria;
- Realizar as curvas de aquecimento e resfriamento para o compósito Hidroxiapatita e liga de Titânio em busca da zona de comportamento linear para a adesão sem influências críticas ou minimização das tensões internas;
- Monitorar os parâmetros de tratamento térmico a fim de dimensionar a melhor configuração para a rota de processamento do filme sem danos.
- Devido ao comportamento encontrado na análise de fases, estudos para identificar e quantificar as demais fases presentes, através do uso da Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (EITF), estudando assim as bandas vibracionais, com o intuito de minimizar a presença das fases de relação Ca/P menores, em virtude da possibilidade de degradação quando em contato com fluidos corpóreos e demais agentes *in vivo*;

Referências Bibliográficas

[1] GOTO, T. Surface coating technology for biomaterials – morphology and nanostructure control. International Congress Series, v. 1284, p. 248-256, 2005.

[2] Global Data: 2011, Disponível em: www.globaldata.com, Acessado em: 02/09/2013.

[3] KAWACHI, E. Y. Biocerâmicas: tendências e perspectiva de uma área interdisciplinar. Química Nova, São Paulo, n. 23, p.4, 2000.

[4] BRANEWARK, Per-Ingvar. Branemark Novum: *protocolo para reabilitação bucal com carga imediata (same-day teeth): uma perspectiva global*. São Paulo: Quintessence, 2001. Cap. 1: Introdução ao conceito Branemark Novum, p. 9-29.

[5] HPP Algarve. Disponível em: www.algarvemedicaltourism.com/photos.php. Acessado em: 02/09/2013.

[6] Jornal da UNICAMP. Disponível em:
www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/maio2008/ju396pag7.html.
Acessado em: 02/09/2013.

[7] LINDEN, M.S.S.; MARTINS, C.A. de Q.; NETO, F.J.dos S.; ROOS, M.V.; CAMISA Jr., A.; TRENTIN, M.S.; TRENTIN, M.S.; AGOSTINI, A. *Biocompatibilidade entre implantes de titânio com e sem cobertura de hidroxiapatita*. RFO – Universidade de Passo Fundo, v.1, n.1, p. 24-30, Passo Fundo. 1996.

[8] MOURA, W. Disponível em:
www.drwagner.odo.br/_/implant_biomaterias.html. Acessado em: 02/09/2013.

[9] RIZZI, C. Disponível em: <http://celsorizzi.blogspot.com.br/2010/05/uso-de-material-biodegradavel-em.html>. Acessado em: 02/09/2013.

[10] PEDERSON, R. Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V. Licentiate thesis – Department of Applied Physics and Mechanical Engineering - Luleå University of Technology – ISSN: 1402-1757 – ISRN: LTU-LIC - - 02/30 - -SE.

[11] ASTM F136: 2011 Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).

[12] ISO 5832-3: 1996 - Implants for surgery -- Metallic materials -- Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy.

[13] MATWEB. Disponível em: www.matweb.com. Acessado em: 03/09/2013.

[14] KUTZ, M. *Biomedical Engineering and design Handbook. Vol.1: Fundamentals. Mc Graw Hill, 2 Ed. 663 pgs. 2003.*

[15] VAN NOORT, R Review Titanium: the implant material of today. *J Mater Sci*, 22(12):3801-11, 1987.

[16] DONACHIE, M.J *Introduction to Titanium and Titanium Alloys*. Metals Park, American Society for Metals,. Ohio, 1982.

[17] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

[18] Relatório de Análise Química LABMAT – nº 0035.31689-11I-A

[19] LÜTJERING, G. “Influence of Processing on Microstructure and Mechanical Properties of (α + β) Titanium Alloys”, *Materials Science and Engineering*, A243, 1998, 32-45.

[20] WILLIAMS, D.F *Definitions in Biomaterials* New York, NY.: Elsevier, 1987.

[21] TOMMER, R.M., SANTOS, L.A. e 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 CBECIMat - 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

[22] EANES, E. D. Program Crystal Growth Characteristics. vol. 3, p. 3-15, 1980.

[23] OLIVEIRA, E.J. *Bioengenharia em Implantantes Osseointegrados.* Rio de Janeiro, RJ. Pedro Primeiro, 1997.

[24] FUJIBAYASHI, S. et al. Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. *Biomaterials.* v.25. p.443-450. 2004.

[25] ALMQVIST, N.; THONSON, N.H.; SMITH, B.L. Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials. *Materials Science & Engineering.* v. 7; p. 34-43, 1999.

[26] COSTA, A. C. F. M. et al - *Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações* - Revista Eletrônica de Materiais e Processos - v.4.3 (2009) 29-38

[27] FERNANDEZ, E; GIL, F.J.; GINEBRA, M.P. Calcium phosphate bone cements for clinical applications- part II. *Journal of Materials Science - Materials in Medicine* v. 10, p. 177-183, 1999.

[28] HENCH, L.L & WILSON, J. *An Introduction to Bioceramics.* London, England: World Scientific, 1993.

[29] TELLEMAN G, ALBREKTSSON T, HOFFMAN M, JOHANSSON CB, VISSINK A, MEIJER HJ et al. Peri-Implant Endosseous Healing Properties of Dual Acid-Etched Mini-Implants with a Nanometer-Sized Deposition of CaP: A Histological and Histomorphometric Human Study. *Clin Implant Dent Relat Res* 2009 Apr; 23.

[30] ABRAHAMSSON I, ALBOUY JP, BERGLUNDH T. Healing at fluoride-modified implants placed in wide marginal defects: an experimental study in dogs. *Clin Oral Implants Res* 2008; 19(2):153-9.

- [31] RIGO, E. C. da S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita pelo método da precipitação. *Revista Dental Press Periodontia Implanto.*, Maringá, v. 1, n. 3, p. 39-50, jul/ago/set. 2007.
- [32] FERNANDES, B. G. *Bioativação superficial do PEUAPM com hidroxiapatita*. Porto Alegre. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
- [33] Centro de Informação Metal Mecânica – CIMM. Disponível em: <http://www.cimm.com.br>. Acesso em 31 de janeiro de 2012.
- [34] KASEMO, B. & LAUSMAA, J, Surface Properties and Processes of the Biomaterial-Tissue Interface, *Mater. ScL Eng.*, C1(3)115-19, 1994.
- [35] LIMA, C.C.; TREVISAN, R. de E.; *Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações* – 2ª ed. 152 p. São Paulo. Artliber Editora, 2007.
- [36] TSUI, T. C., DOYLE, C. CLYNE, T. W. “*Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels*” *Biomaterials*. Elsevier Science - 19 (1998) 2015-2029
- [37] SILVA, S. N., BRANCO, J. R. T., PEREIRA, M. de M.; “Avaliação da influência dos parâmetros de spray a plasma sobre a cristalinidade de recobrimentos de hidroxiapatita” Tese de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 1999.
- [38] OGRAMAC Soluções em Engenharia. Disponível em: www.ogramac.com.br. Acessado em 12/08/2012.
- [39] ZAAT, J. H. *A quarter of a century of plasma spraying*. *Annual Reviews Materials Science*, vol. 13, p. 9 – 42, 2000.
- [40] PAREDES, R. S. C. - *Aspersão Térmica* – Apostila De Aula - Universidade Federal Do Paraná - Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem Especiais – Curitiba: 2009.

- [41] ALMEIDA F., E. ASSIS, C.M.; VERCIK, L. O.; GUASTALDI, A.C.; *Biomateriais: Deposição de Hidroxiapatita sobre a superfície do Ti-CP modificada por Aspersão Térmica. Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1229-1232, 2007.
- [42] SITE DA SOLDAGEM. Disponível em: www.sitedasoldagem.com.br. Acessado em: 03/09/2013.
- [43] ISO 13779-1:2008 Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 1: Specifies requirements for ceramic hydroxyapatite intended for use as surgical implants.
- [44] ISO 13779-2:2008 specifies requirements for ceramic hydroxyapatite –Part 2: Coatings applied to metallic or non-metallic surgical implants.
- [45] ISO 13779-3:2008 Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 3: Chemical analysis and characterization of crystallinity and phase purity
- [46] ASTM F 1185 - Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants
- [47] ASTM F 1147 – 2005 (2011) Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings
- [48] ASTM F 1717 – 12 “*Standard Test Methods for Spinal Implant Constructs in a Vertebrectomy Model.*
- [49] REDDY,S;. DUBEY , A. K.; BASU , B.; GUO, R. & BHALLA, A. S. (2011) Thermal Expansion Behavior of Biocompatible Hydroxyapatite-BaTiO₃. Composites for Bone Substitutes, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 131:1, 147-152.
- [50] MENEZES, R. R. et al.: Aspectos fundamentais da expansão por umidade: uma revisão Parte I: Aspectos históricos, causas e correlações. *Cerâmica* 52 (2006) 1-14.

[51] BOLFARINI, C. - *Análise e Prevenção de Falhas* – Apostila da Disciplina de Prevenção e Análise de Falhas - DEMa/UFSCar.

[52] VALERETO, I.C.L.; LIMA, R.S.; BERGAMANN, C P; ZAVAGLIA, C.A.C. *Estudo do Revestimento de Hidroxiapatita Depositada por Aspensão Térmica na Liga Ti-6Al-7Nb para Aplicação Odontológica* In: 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, Out. 02-17, 1997, São Paulo.

[53] RODRIGUES, J. de A. - RAIOS X: DIFRAÇÃO E ESPECTROSCOPIA – Apostila Série Apontamento - Editora EdUfscar – São Carlos: 2005.

[54] CHIAVERINI, V. *Tecnologia Mecânica Vol. II* – Processos de Fabricação e Tratamento. 2ed. Makron Books. São Paulo: 1986.