

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA EM SAÚDE

ANDREA JAMUR PACHECO

ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO
SOBRE PLACAS E PARAFUSOS DE AÇO INOX 316L

CURITIBA

2005

ANDREA JAMUR PACHECO

**ESTUDO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE MATERIAL CERAMICO
SOBRE PLACAS E PARAFUSOS DE AÇO INOX 316L**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia em Saúde da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Beatriz Luci Fernandes

CURITIBA

2005



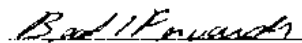
Pontifícia Universidade Católica do Paraná
Centro de Ciências Biológicas e da Saúde
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Saúde

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA EM SAÚDE
DA PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 020

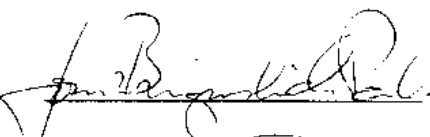
Aos 31 dias do mês de outubro de 2005 realizou-se a sessão pública de defesa da dissertação “**Estudo do Processo de Eletrodeposição de Hidroxiapatita Sobre Aço Inox 316L para Aplicação em Implantes Dentários**”, apresentada por **Andréa Jamur Pacheco Canto** como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Tecnologia em Saúde**, – Área de Concentração – **Bioengenharia**, perante uma Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

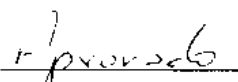
Prof^ª. Dr^ª. Beatriz L Fernandes
PUCPR (Presidente)


assinatura


parecer (aprov/ reprov.)

Prof. Dr. Josué B de Paula
PUCPR



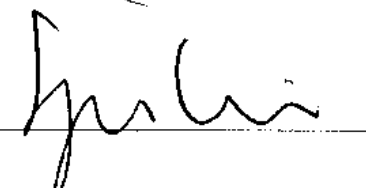



Prof. Dr. Etney Neves
(IGCB)




APROVADO

Prof. Dr. Sergio Vieira
(PUCPR)




APROVADO

Conforme as normas regimentais do PPGTS e da PUCPR, o trabalho apresentado foi considerado APROVADO (aprovado/reprovado), segundo avaliação da maioria dos membros desta Banca Examinadora. Este resultado está condicionado ao cumprimento integral das solicitações da Banca Examinadora registradas no Livro de Defesas do programa.

Prof. Dr. João da Silva Dias
Diretor do PPGTS PUCPR

DEDICATÓRIA:

Para Renan, meu filho, minha mais pura forma de amor.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

À minha amiga e Professora Dr^a. Beatriz Luci Fernandes, pelo apoio, paciência e compreensão.

Ao meu filho, Renan, que nasceu e cresceu vendo a mãe estudar.

Aos meus pais e irmãos, que são a base da minha vida, do que e de quem eu sou.

Ao amigo Ângelo G. de Paula pela participação.

Aos meus amigos mais leais e verdadeiros, por escutarem os meus momentos de angústia, e sempre me darem força para superar todos os obstáculos, mesmo sem saber da grande influência que têm na minha felicidade.

Ao Prof. Dr. Ricardo Diego Torres, pelas imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura.

Aos colegas e funcionários da PUCPR.

A todos aqueles que, embora não tenham sido especificamente mencionados, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

RESUMO

Os implantes endósseos estão, atualmente, sendo fabricados em titânio e suas ligas devem ser biocompatíveis e capazes de permitir a osseointegração e a fixação biológica, que permite a conexão de componentes protéticos ao tecido vivo. As ligas de aço-inox 316L não são utilizadas por não possibilitarem a osseointegração e sofrerem corrosão, mesmo em baixo grau, quando em contato permanente com os fluidos biológicos. No entanto, essas ligas são fabricadas no Brasil e são de fácil usinagem, o que diminui o custo dos parafusos, sendo uma vantagem em relação às ligas de titânio. O problema da corrosão e da osseointegração poderia ser solucionado com a aplicação, nesses metais, de revestimento poroso de materiais biocompatíveis e osseointegráveis. Os objetivos desse trabalho foram: estudar os parâmetros do processo de eletrodeposição de hidroxiapatita sobre peças de aço inoxidável 316L e entender como esses parâmetros interferem na quantidade de hidroxiapatita depositada e na qualidade do revestimento. Para tanto, utilizou-se um eletrólito rico em cálcio e fosfato, mantendo-se a temperatura constante e variando-se a tensão, corrente e tempo de deposição. Os resultados mostraram que tanto a corrente como a tensão influenciam na quantidade de material depositado e o tempo de deposição influencia na qualidade do revestimento em termos de rugosidade e porosidade. A otimização dos parâmetros do processo pode levar a um revestimento onde se tenha a rugosidade e porosidade adequadas à aplicação em parafusos de próteses dentárias osseointegráveis.

Palavras chaves: implantes dentários, eletrodeposição de hidroxiapatita

ABSTRACT

The endosseous dental implants have been, currently, manufactured in titanium and its alloys because of its biocompatibility and capacity to allow the osseointegration, that is, to promote the biological fixation that allows the connection of prosthetic components to the live tissue. The 316L stainless steel is not used because it does not permit the osseointegration and because it is prone to suffer corrosion, even in low degree, when in permanent contact with biological fluids. However, these alloys are manufactured in Brazil and are relatively easy to machine, hence decreasing the cost of the screws, being an advantage related to the titanium alloys. The problem of the corrosion and the osseointegration could be solved by the application, in these metals, of a porous coating of biocompatible and osseointegratable materials. The general purpose of this work was to study the parameters of the electrodeposition process of hydroxyapatite on 316L stainless steel and to understand how these parameters interfere with the amount of deposited hydroxyapatite and with the quality of the coating. For these purposes, an electrolyte rich in calcium and phosphate was used, remaining the temperature constant and varying the potential applied, the current and the time of deposition. The results showed the current influences the amount of deposited material as much as the potential and the deposition time influence only the quality of the coating in terms of roughness and porosity. The optimization of the parameters of the process can lead to a coating which roughness and porosity are adequate to applications in screws of osseointegratable dental prostheses.

Key words: dental implants, electrodeposition of hydroxyapatite

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FRAGMENTOS DE UMA MANDÍBULA HUMANA MOSTRANDO DENTES ARTIFICIAIS(osso esculpido) (400-600 A.C.). (GÖTZEN, 2003).....	17
FIGURA 2 - IMPLANTES OSSEointegráveis ATUAIS. (LEE, 1997).....	18
FIGURA 3 - FIXAÇÃO DE UM DENTE NATURAL E FIXAÇÃO DE UM IMPLANTE DENTÁRIO OSSEointegrável. (ASHMORE, 1999)	19
FIGURA 4 - MICROGRAFIAS MOSTRANDO IMPLANTE OSSEointegrável (PARAFUSO) (A) OSSEointegrado E (B) NÃO OSSEointegrado. (WORTHINGTON; LANG; LAVELLEWE, 1996).	21
FIGURA 5 - CORTE DE UMA SUPERFÍCIE ÓSSEA MOSTRANDO A SUA HETEROGENEIDADE. (OTT, 2003).	23
FIGURA 6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA (A) FIBRAS DE COLÁGENO EM CORTE TRANSVERSAL E LONGITUDINAL. (B) PADRÃO REGULAR DAS FIBRAS DE COLÁGENO (LAMELAR). (OTT, 2003)	25
FIGURA 7 - OSSO DO FÊMUR MOSTRANDO O ARRANJO ESTRUTURAL DA FASE MINERAL DO TECIDO ÓSSEO. (OTT, 2003).....	26
FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DAS ESTRUTURAS ÓSSEAS. (CHYNOWETH, 2005)	28
FIGURA 9 - ILUSTRAÇÃO DE UM CORPO DE PROVA CILÍNDRICO IDEALMENTE SENDO SUBMETIDO A UMA FORÇA DE TRAÇÃO (F).	30
FIGURA 10 - ILUSTRAÇÃO DE UMA CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO EXTRAÍDA DE UM ENSAIO DE TRAÇÃO. TRECHO DE 1 A 2: REGIÃO ELÁSTICA, TRECHO DE 2 A 3: REGIÃO DE ESCOAMENTO, TRECHO DE 3 A 4: REGIÃO PLÁSTICA, PONTO 5: RUPTURA.	32
FIGURA 11- MICROESTRUTURA TÍPICA DA MARTENSITA. (HAROLD, 2004).....	43
FIGURA 12- MICROESTRUTURA TÍPICA DA FERRITA. (HAROLD, 2004).....	44
FIGURA 13-MICROESTRUTURA TÍPICA DA AUSTENITA. (HAROLD, 2004).....	45
FIGURA 14- MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX 50% AUSTENITA (REGIÕES CLARAS), 50% FERRITA (REGIÕES ESCURAS). (KOBAYASHI, 1999)	46
FIGURA 15- MICROSCOPIA DE (A) OSSO ESPONJOSO E (B) HAP SINTÉTICA. (NICOLODI, SJÖLANDER, OLSSON 2004)	57
FIGURA 16- ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO A ESTRUTURA DA HAP AO LONGO DA DIREÇÃO c. (MAVROPOULOS, 1999)	58
FIGURA 17- ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO O PLANO PERPENDICULAR À DIREÇÃO c NA ESTRUTURA DA HAP. (MAVROPOULOS, 1999)	59
FIGURA 18- ESQUEMA MOSTRANDO O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO (GROOVE, 2002).	67
FIGURA 19 - ESQUEMA ILUSTRANDO A DUPLA CAMADA ELÉTRICA FORMADA POR ÍONS ADSORVIDOS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO METÁLICO E POR ÍONS SOLVATADOS. (A) CAMADA INTERNA DE HELMHOLTZ, (B) CAMADA EXTERNA DE HELMHOLTZ.	71
FIGURA 20 - DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA OPERAÇÃO DE UM MEV. (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).	79
FIGURA 21- ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO SUPERFÍCIES COM A MESMA RUGOSIDADE SUPERFICIAL MÉDIA (RA), PORÉM COM DIFERENTES TOPOGRAFIAS. (RATNER ET AL., 1996).....	81
FIGURA 22 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM RUGOSÍMETRO. (FERNANDES, 1999)...	82
FIGURA 23- ELETRODOS (CATODOS) DE AÇO INOX 316L UTILIZADOS PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE HAP.	85
FIGURA 24- ESQUEMA DA CÉLULA USADA PARA AS DEPOSIÇÕES DE HAP.	91
FIGURA 25- FONTE DIGITAL CORRENTE ALTERNADA - CORRENTE CONTÍNUA, ICEL PS4000 UTILIZADO PARA A DEPOSIÇÃO DE HAP.	92
FIGURA 26- POSICIONAMENTO DOS ELETRODOS COM CATODO DE PARAFUSO (SETA) E ANODO DE GRAFITA.	93
FIGURA 27- POSICIONAMENTO DOS ELETRODOS COM CATODO DE PARAFUSO (SETA) E ANODO DE PLATINA.	93
FIGURA 28- POSICIONAMENTO DA PLACA REVESTIDA PARA A ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL.	95
FIGURA 29- PLACA E PARAFUSO DE AÇO INOX 316L, REVESTIDOS COM HAP.	96
FIGURA 30- MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA B (15,0V, 45 MIN., SOL 1 ESTOCADA POR MAIS DE 20 DIAS), 200x.	102

FIGURA 31– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA B (15,0V, 45 MIN., SOL 1 ESTOCADA POR MAIS DE 20 DIAS), 1000x.	102
FIGURA 32– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA C (15,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.	103
FIGURA 33–MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA C (15,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.	103
FIGURA 34– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA D (10,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.	104
FIGURA 35– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA D (10,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.	104
FIGURA 36– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA E (20,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.	105
FIGURA 37– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA E (20,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.	106
FIGURA 38– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA F (25,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.	106
FIGURA 39– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA F (25,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.	107
FIGURA 40 – MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 1 (25,0 V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.	108
FIGURA 41– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 3 (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE PLATINA COM IMERSÃO EM NaOH), 500x.	108
FIGURA 42– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 4 (25,0V, 25 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.	109
FIGURA 43– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 5 (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.	109
FIGURA 44– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 25 MIN., SOL 2, ELETRODO DE GRAFITA), 1000x.	110
FIGURA 45– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SBF, ELETRODO DE GRAFITA), 1000x.	111
FIGURA 46– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 45 MIN., SMUF, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.	112
FIGURA 47– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).	113
FIGURA 48– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).	114
FIGURA 49– MICROSCOPIA ELETRÔNICA (BES) DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).	114
FIGURA 50– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).	115
FIGURA 51– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).	115
FIGURA 52– MICROSCOPIA ELETRÔNICA (BES) DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).	116
FIGURA 53– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA B (15,0 V, 45 MIN., SOL 1 EM ESTOQUE POR MAIS DE 20 DIAS, ELETRODO DE GRAFITA). $RA = 7.855\mu m$.	117
FIGURA 54– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA C (15,0 V, 45 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA). $RA=7.874\mu m$.	118
FIGURA 55– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA D (10,0 V, 45 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA). $RA=8.939\mu m$.	118
FIGURA 56– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA E (20,0 V, 45 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA). $RA=12,867\mu m$.	119
FIGURA 57– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA F (25,0 V, 45 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA). $RA=12,839\mu m$.	119
FIGURA 58– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE UMA REGIÃO DE UM PARAFUSO DE TITÂNIO COM ATAQUE ÁCIDO.	124

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO OSSO CORTICAL.....	29
TABELA 2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO OSSO COMPARADAS COM OUTROS MATERIAIS.....	29
TABELA 3 - PROPRIEDADES DO TECIDO ÓSSEO E DAS LIGAS PARA APLICAÇÃO EM ODONTOLOGIA.....	40
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO 316L.....	48
TABELA 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO 316L.....	48
TABELA 6 - CLASSIFICAÇÃO DO TITÂNIO UTILIZADO EM ODONTOLOGIA, SEGUNDO NORMAS INTERNACIONAIS.....	53
TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO TITÂNIO PURO.....	54
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SBF (SIMULATED BODY FLUID).....	86
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE CÁLCIO E FOSFATO (SOL1).....	87
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE CÁLCIO E FOSFATO (SOL2).....	88
TABELA 11 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SMUF (SIMULATED MILK ULTRA FILTRATED).....	88
TABELA 12- PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO EM PARAFUSOS PARA A SBF, SMUF E SOL 2.....	89
TABELA 13- PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO EM PLACAS PARA A SOL 1.....	89
TABELA 14 - PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO EM PARAFUSOS PARA A SOL 1.....	90
TABELA 15- VARIAÇÃO DE MASSA DOS PARAFUSOS PARA A SBF, SMUF E SOL 2.....	97
TABELA 16- VARIAÇÃO DE MASSA DAS PLACAS PARA A SOL 1.....	98
TABELA 17- VARIAÇÃO DE MASSA DOS PARAFUSOS PARA A SOL 1.....	99

LISTA DE SÍMBOLOS

Al (aluminio)

Cl⁻ (cloreto)

Cr (cromo)

HAp (hidroxiapatita)

MPa (mega pascal)

Mo (molibdênio)

Na⁺ (sódio)

Nb (nióbio)

Ni (níquel)

Pd (paládio)

Ru (rutênio)

Ti (titânio)

TiO₂ (dióxido de titânio)

TiN (nitreto de titânio)

V (vanádio)

Zn (zinco)

LISTA DE SIGLAS

Co-Cr-Mo = liga metálica Cobalto-Cromo-Molibdênio

AISI (Instituto Americano do Ferro e aço)

CFC (Estrutura cristalina cúbica de face centrada)

CCC (Estrutura cristalina ferrítica cúbica de corpo centrado)

Cp (comercialmente puro)

HC (estrutura cristalina hexagonal compacta)

MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura)

NCA (Notched Coating Adhesion)

SBF (Simulated Body Fluid)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 IMPLANTES OSSEOINTEGRADOS.....	17
2.2 OSSEOINTEGRAÇÃO.....	20
2.2.1 <i>Tecido Ósseo</i>	21
2.2.2 <i>Osso</i>	27
2.2.3 <i>Meio Biológico</i>	34
2.2.4 <i>Resposta Inflamatória dos Tecidos aos Biomateriais</i>	35
2.3 LIGAS METÁLICAS APLICADAS À ODONTOLOGIA	39
2.3.1 <i>Aços Inoxidáveis</i>	40
2.3.2 <i>Titânio e Ligas de Titânio</i>	49
2.4 MATERIAIS CERÂMICOS.....	54
2.4.1 <i>Hidroxiapatita</i>	55
2.5 INTERFACE OSSO IMPLANTE	61
2.5.1 <i>Porosidade Superficial do Implante</i>	62
2.5.2 <i>Ciclos Biológicos Relacionados à Formação da Interface</i>	64
2.6 ELETRODEPOSIÇÃO	65
2.6.1 <i>Eletrodeposição de hidroxiapatita</i>	72
2.6.2 <i>Tratamentos Superficiais do Substrato Anterior à Deposição</i>	74
2.7 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	77
2.7.1 <i>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	77
2.7.3 <i>Determinação da Rugosidade Superficial</i>	80
3 METODOLOGIA	84
3.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA SOBRE AÇO INOX 316L.....	84
3.1.1 <i>Eletrodos</i>	84
3.1.2 <i>Eletrólitos</i>	86
3.1.3 <i>Processo de eletrodeposição</i>	90
3.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO FILME	93
3.2.1 <i>Microscopia Ótica</i>	93
3.2.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	94
3.2.3 <i>Rugosidade superficial</i>	94
4 RESULTADOS.....	96
4.1 ELETRODEPOSIÇÃO	96
4.2 MICROSCOPIA ÓTICA	100
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	112
4.4 RUGOSIDADE SUPERFICIAL	116
5 DISCUSSÃO	120
6 CONCLUSÕES	125
6 REFERÊNCIAS.....	127
REFERÊNCIAS TAMBÉM CONSULTADAS.....	133
ANEXO A – DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	135

1 INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia na área da Bioengenharia tem, como finalidade, a prevenção, a correção e a reabilitação de doenças, em estudos conjuntos entre engenheiros e profissionais da saúde. Uma das vantagens relacionadas com esta multidisciplinaridade é o desenvolvimento de implantes biocompatíveis e funcionais. Um implante de sucesso, atualmente, é o implante osseointegrado.

O sucesso da implantação dental pode ser definido segundo alguns parâmetros como a imobilidade clínica do implante, a habilidade de transmitir forças mastigatórias sem perder a integração óssea, a ausência de sintomas relacionados ao uso do implante, a ausência de danos relacionados às estruturas adjacentes, a ausência de radiolucidez perimplantar progressiva e a mínima perda óssea progressiva na altura da crista. (ALBREKTSSON, 1986)

Historicamente, metais e suas ligas têm sido os materiais de eleição para a fabricação de implantes dentários. Ligas de aço inoxidável 316L e ligas de cobalto-Cromo-Molibdênio (Co-Cr-Mo) já foram utilizadas para a fabricação de implantes, mas foram descartadas por não promoverem a osseointegração e sofrerem corrosão em contato com o meio biológico. Revestimentos aplicados em aços inoxidáveis se apresentam como uma alternativa para a obtenção da rugosidade necessária à osseointegração e para a eliminação do problema de corrosão.

Ponto 1 :Muitos processos de revestimentos estão disponíveis atualmente, porém a maioria necessita de equipamentos caros e de operadores especializados para a sua aplicação.

Ponto 2 :Estudos revelaram que hidroxiapatita reduz a osseointegração de

seis para um mês.

Este trabalho teve, como objetivo, estudar o processo de eletrodeposição de filme de hidroxiapatita sobre peças de aço inoxidável 316L e caracterizar esse revestimento em termos de qualidade superficial, relacionando-a com os parâmetros de deposição. Com isto pretendeu-se avaliar a possibilidade da confecção de implantes dentários em aço inox 316L, de custo inferior do que as ligas de titânio atualmente empregadas.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a deposição eletroquímica da hidroxiapatita sobre placas e parafusos confeccionados em aço inoxidável 316L.

Os objetivos específicos foram os seguintes:

1. Identificar eletrólitos adequados para a deposição da hidroxiapatita;
2. Estudar os parâmetros envolvidos no processo;
3. Estudar a influência dos parâmetros de deposição na textura do revestimento e na morfologia dos cristais depositados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Implantes Osseointegrados

A perda de dentes causada por doenças e traumas tem sido estudada há um longo tempo, desde as civilizações mais antigas, onde foram feitas tentativas de recolocar dentes perdidos através de contenção com metais de dentes artificiais em dentes remanescentes. Os primeiros implantes foram encontrados em sítios arqueológicos da antiga China e Egito. Esses eram feitos com pedras, marfim e ossos esculpidos, como ilustra a Figura 1. Os materiais mais utilizados como alternativa a estes implantes foram dentes naturais extraídos, porcelana e acrílico. (GÖTZEN, 2003)



FIGURA 1 - FRAGMENTOS DE UMA MANDÍBULA HUMANA MOSTRANDO DENTES ARTIFICIAIS(osso esculpido) (400-600 A.C.). (GÖTZEN, 2003)

Implantes osseointegrados modernos começaram a ser utilizados no início do século IX. Durante os anos 50 e 60, na Suécia, o médico e Professor Per-Ingvar Branemark, juntamente com seus colaboradores descobriu um mecanismo alternativo de fixação do implante, enquanto estudavam a microcirculação óssea no tecido vivo. Observaram que, quando o titânio foi introduzido no osso através de uma pequena técnica cirúrgica, o osso aderiu ao metal com crescimento do tecido vivo sobre o mesmo (osseointegração). (HOBBO, SUMIYA, 1997).

A Figura 2 ilustra alguns tipos de parafusos de implantes utilizados atualmente.



FIGURA 2 - IMPLANTES OSSEOINTEGRÁVEIS ATUAIS. (LEE, 1997)

Os implantes osseointegrados modernos substituem a raiz de um dente e servem como um meio de fixação para a colocação de uma arcada artificial completa, ou seja, prótese parcial ou total. Com um comprimento entre 8 mm e 14 mm e diâmetro entre 3 mm e 5 mm, o implante deve cumprir sua função causando o mínimo de desconforto ao usuário. (HOBBO; SUMIYA, 1997).

O implante osseointegrado está mais próximo de uma raiz dentária anquilosada (aderido diretamente ao osso, sem a presença do ligamento periodontal) do que a de uma raiz normal, portanto não há uma camada de tecido fibroso envolvendo o implante. (HOBÓ; SUMIYA, 1997).

A Figura 3 ilustra a diferença entre a fixação de um dente natural e a de um implante.

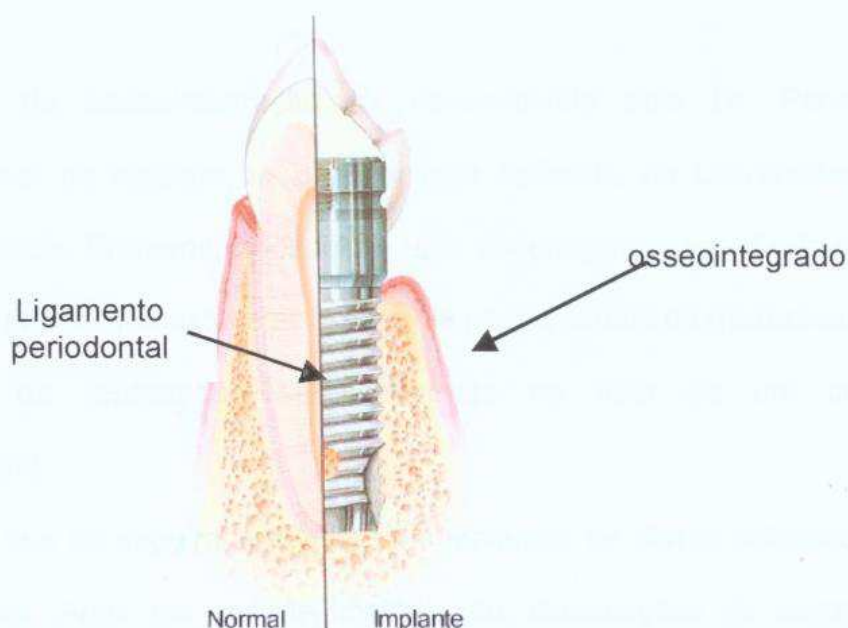


FIGURA 3 - FIXAÇÃO DE UM DENTE NATURAL E FIXAÇÃO DE UM IMPLANTE DENTÁRIO OSSEOINTEGRÁVEL. (ASHMORE, 1999)

Durante muitos anos houve a crença de que o sucesso da osseointegração estava relacionado com o projeto e desenho do implante apenas. No entanto, sabe-se que, através de vários trabalhos desenvolvidos neste tema, o material utilizado na confecção do implante, assim como as características superficiais do mesmo, têm uma importância fundamental neste processo. (HOBÓ, SUMIYA, 1997).

Os implantes endósseos estão sendo fabricados segundo os estudos de Branemark que desenvolveu o modelo em forma de parafuso com rosca, atualmente considerado como padrão de implante. (WORTHINGTON; LANG; LAVELLEWE, 1996).

2.2 Osseointegração

O conceito de osseointegração foi desenvolvido pelo Dr. Per-Ingvar Branemark, professor do Instituto de Biotecnologia Aplicada, da Universidade de Gotemburgo na Suécia. Branemark descobriu uma ancoragem óssea direta e forte de uma câmara de titânio, que estava sendo usada para o estudo da microcirculação em mecanismos da reparação óssea, inserida na tíbia de um coelho. (BRANEMARK, 1969)

Os estudos que se seguiram envolveram implantes de titânio colocados em mandíbulas de cães. Após um ano de implantação, dissecações de segmentos ósseos para exame microscópico mostraram inflamações discretas do tecido ao redor do implante que não se estendeu ao tecido ósseo. (ALBREKTSSONET, 1983)

A osseointegração é definida como uma ancoragem direta do osso a um corpo implantado, o qual pode proporcionar uma fundação para suportar uma prótese, transmitindo forças oclusais diretamente ao osso. (ALBEBREKTSSON, 1981; BRANEMARK, 1983; CARLSSON, 1986). Isto significa dizer que o implante deve estar em contato direto com o tecido ósseo, sem a formação de uma interface de tecido mole. A osseointegração, portanto, está baseada na idéia de uma ancoragem óssea estável de um implante oral, ao invés de uma ancoragem de

tecido mole, já que o próprio dente é ancorado pelo periodonto de suporte, ou, ligamento periodontal. Para assegurar a osseointegração é necessário assegurar uma técnica cirúrgica muito cuidadosa, obedecendo o princípio da mínima agressão aos tecidos. (WORTHINGTON; LANG; LAVELLEWE ,1996). A Figura 4 mostra um implante endósseo com e sem osseointegração.

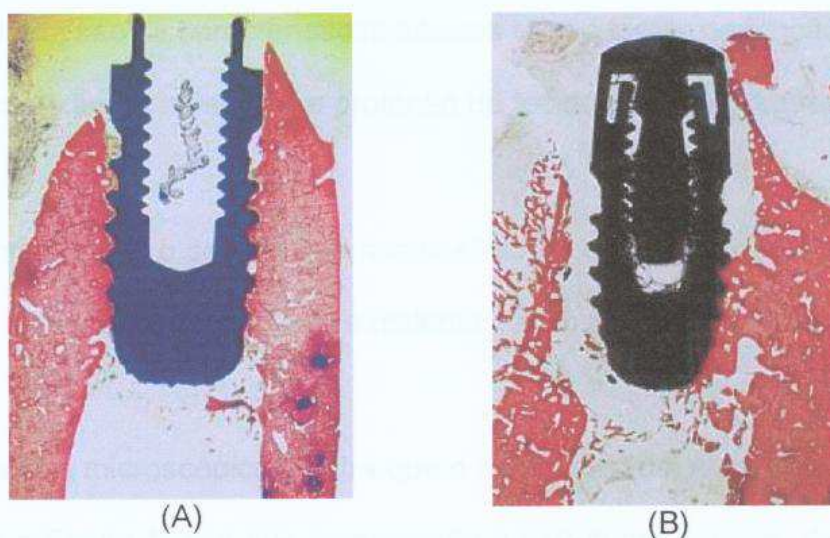


FIGURA 4 - MICROGRAFIAS MOSTRANDO IMPLANTE OSSEOINTEGRÁVEL (PARAFUSO) (A) OSSEOINTEGRADO E (B) NÃO OSSEOINTEGRADO. (WORTHINGTON; LANG; LAVELLEWE ,1996).

2.2.1 Tecido Ósseo

O osso é um tecido que, embora aparentemente estático, tem funções fisiológicas fundamentais. Em conjunto com os rins e intestino, contribui para a regulação da quantidade de cálcio no organismo. A diminuição de cálcio pode

ocorrer na transformação de íons cálcio em matriz óssea durante sua mineralização e o aumento do cálcio acontece quando ocorre a passagem de íons cálcio pela ação dos osteoclastos para a corrente sangüínea durante a reabsorção óssea.

Além dessa atividade metabólica fundamental que requer a participação de células ósseas e fatores sistêmicos e locais, o osso é responsável por funções mecânicas vitais. A sua dureza, a sua elasticidade moderada e a sua plasticidade bastante limitada são as características básicas desse tecido na função estrutural do esqueleto, conexão de músculos e proteção de tecidos macios, órgãos e da medula óssea.

Adicionalmente, o seu arranjo microestrutural e a presença de cavidades em seu interior fornece ao osso uma excelente razão massa-resistência. (ARAÚJO, 1998)

Um exame microscópico mostra que o tecido ósseo é altamente heterogêneo, como ilustra a Figura 5, e a sua composição e estruturas, variam, dependendo do local do esqueleto onde se situa, da função fisiológica, da idade e do sexo. No entanto, a despeito de sua heterogeneidade, seus componentes básicos são sempre os mesmos. A matriz óssea contém dois componentes: a matriz orgânica e a substância mineral. (YUEHUEI H, 2000)



FIGURA 5 – CORTE DE UMA SUPERFÍCIE ÓSSEA MOSTRANDO A SUA HETEROGENEIDADE. (OTT, 2003).

2.2.1.1 Matriz Orgânica

A matriz orgânica do osso é formada, essencialmente, de fibras de colágeno I, que corresponde a cerca de 90% de toda a matriz, com os 10% remanescentes correspondendo a proteínas não colagenosas, proteoglicanos e fosfolipídios. As fibras de colágeno são formadas por filamentos de moléculas de polipeptídios arranjados em uma configuração helicoidal. Essas moléculas podem ser formadas por uma variedade de seqüências de aminoácidos. (ARAÚJO, 1998)

O colágeno tipo I consiste de fibras relativamente grossas de, aproximadamente, 78 nm de diâmetro. As moléculas são arranjadas de forma a apresentar um padrão repetido e são estabilizadas por ligações cruzadas intra e intermoleculares, essenciais para a sua resistência à tração das fibras e para a sua mineralização. (YUEHUEI H, 2000)

A microscopia eletrônica das fibras de colágeno presentes no tecido ósseo, mostrando o seu padrão lamelar pode ser vista na Figura 6.

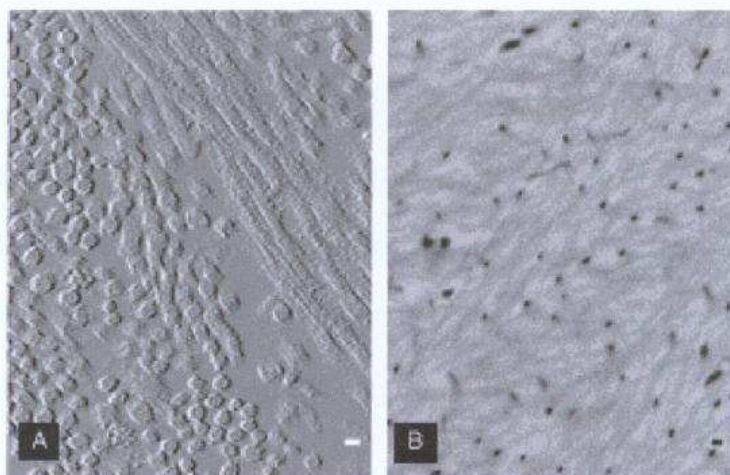


FIGURA 6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA (A) FIBRAS DE COLÁGENO EM CORTE TRANSVERSAL E LONGITUDINAL. (B) PADRÃO REGULAR DAS FIBRAS DE COLÁGENO (LAMELAR). (OTT, 2003)

A matriz calcificada possui ainda enzimas e fatores de crescimento. A distribuição e quantidade desses componentes dependem do tipo do osso e de sua localização no esqueleto. Muitos fatores de crescimento estão envolvidos na diferenciação das células ósseas. Uma substância de especial interesse é a proteína morfogenética que possui propriedade osseoindutiva e é encontrada na matriz óssea calcificada. (YUEHUEI H, 2000)

2.2.1.2 Substância mineral

A substância mineral do osso é um material cerâmico de fosfato de cálcio chamado hidroxiapatita. Esta substância apresenta um arranjo cristalino, com os cristais em forma de tabletes, cilindros ou agulhas. Agulhas e tabletes parecem ocorrer simultaneamente, sendo que os primeiros, aparentemente, são derivados

dos segundos. (RATNER, 1996)

A evidência de que a substância mineral forma bandas correspondentes às do colágeno, sugere que os cristais se encaixam exatamente nos vazios deixados pelos arranjos das fibras de colágeno. Isso permite que os cristais se fixem dentro das fibras sem desarranjar sua estrutura. (YUEHUEI, 2000). O padrão de arranjo dos cristais minerais pode ser visto através da Figura 7.



FIGURA 7 - OSSO DO FÊMUR MOSTRANDO O ARRANJO ESTRUTURAL DA FASE MINERAL DO TECIDO ÓSSEO. (OTT, 2003)

A resistência mecânica, a elasticidade e outras características biofísicas do osso dependem fortemente da quantidade de substância inorgânica, da perda de água e de material orgânico durante a calcificação, da integridade das fibras de colágeno e, acima de tudo, da relação de proporcionalidade entre as fibras de colágeno e os cristais. (YUEHUEI, 2000).

2.2.2 Osso

O osso, considerado um órgão, consiste não apenas de tecido ósseo, mas também de vasos sanguíneos, fibras nervosas e medula óssea, cujas proporções relativas variam de acordo com a idade e tipo do osso. As propriedades fisiológicas do osso são dependentes da quantidade dessas estruturas macias.

Dependendo do local do esqueleto onde estão localizados, os ossos podem se apresentar como segmentos longos e tubulares (ossos longos), placas bilaminares (ossos chatos) ou estruturas prismáticas curtas (ossos curtos). (ARAÚJO, 1998)

Porém, independente da anatomia macroscópica, todos os ossos do esqueleto consistem de uma camada externa de osso compacto, também chamado de osso cortical, e de uma camada interna com estrutura irregular e espaços intercomunicantes de lâminas ou cilindros, chamada de osso esponjoso ou trabecular que contém a medula óssea. A proporção relativa entre o osso compacto e o esponjoso varia de acordo com a localização do osso no esqueleto e com a sua função. No entanto, como é nos espaços vazios do osso esponjoso que se alojam os vasos sanguíneos, fibras nervosas e outros tecidos macios, a área ocupada pela medula óssea (de 20 a 25% de matriz calcificada) é muito maior do que a ocupada pelo osso cortical (cerca de 95% de matriz calcificada). (YUEHUEI, 2000)

A Figura 8 ilustra a complexidade da estrutura óssea, mostrando a localização do osso cortical e do osso esponjoso.

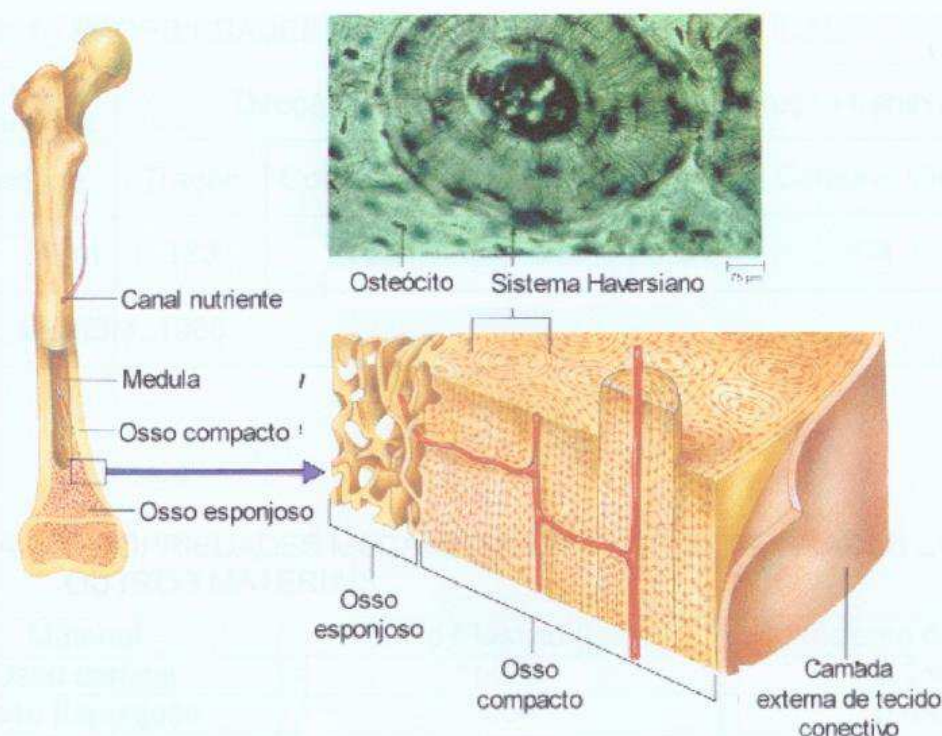


FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DAS ESTRUTURAS ÓSSEAS. (CHYNOWETH, 2005)

Por ser o osso cortical o maior responsável pela resistência mecânica do osso, visto ser o material mais compacto e mais externo, em simulações do osso sob carregamento, costuma-se considerar apenas as propriedades deste material, embora o osso esponjoso exerça alguma influência sobre a resistência mecânica global. A Tabela 1 mostra algumas propriedades do osso cortical. A título de comparação das propriedades do osso com materiais sintéticos, a Tabela 2 mostra o módulo elástico e o coeficiente de Poisson para alguns materiais.

TABELA 1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO OSSO CORTICAL

Modo de carregamento	Direção longitudinal			Direção transversal		
Propriedade	Tração	Compressão	Módulo Elástico	Tração	Compressão	Módulo Elástico
Valores (MPa)	133	193	17	51	153	11,5

FONTE: LEREIM, 1988

TABELA 2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO OSSO COMPARADAS COM OUTROS MATERIAIS.

Material	Módulo Elástico (MPa)	Coefficiente de Poisson
Osso cortical	15000	0,250
Osso Esponjoso	2000	0,495*
Titânio	110000	0,167
Polioximetileno (POM)	3000	0,350
Ligas não-nobres	280000	0,250
Ligas de ouro	90000	0,250

FONTE: LEREIM, 1988

NOTA: *Material viscoelástico

Para se entender o significado dos valores apresentados nas Tabelas 1 e 2, é necessário fazer um breve apanhado sobre as propriedades mecânicas citadas.

As propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 2 são as que definem as características dos materiais quando submetidos a uma força de tração. Um material se deforma de acordo com a tensão aplicada. Tensão é definida como força aplicada dividida pela área da seção transversal da peça submetida à tração. A Figura 9 ilustra um corpo de prova cilíndrico submetido a um esforço de tração.

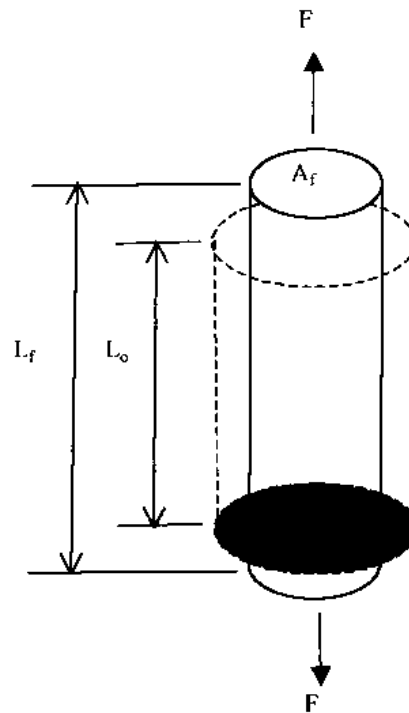


FIGURA 9 - ILUSTRAÇÃO DE UM CORPO DE PROVA CILÍNDRICO IDEALMENTE SENDO SUBMETIDO A UMA FORÇA DE TRAÇÃO (F).

Na Figura 9, a área sombreada representa a área original do corpo cilíndrico e a área A_f indica a área após a força de tração ter sido aplicada. Da mesma forma, L_0 representa o comprimento original e L_f o comprimento após a tração. Desta Figura pode-se extrair uma característica importante dos materiais quando submetidos à tração que é a deformação, representada pela Equação 1:

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

A deformação, ε , é adimensional e representada em %.

O alongamento no cilindro que ocorre na direção da força aplicada provoca também uma constrição na lateral do mesmo. O coeficiente de Poisson, ν , é definido como a razão entre a deformação lateral e a deformação axial. Para uma deformação uniaxial, como ilustrada na Figura 9, considerando d_o como o diâmetro inicial do cilindro e d_f como o diâmetro final tem-se que:

$$\varepsilon_x = \frac{d_f - d_o}{d_o} \quad (\text{Eq.2})$$

$$\varepsilon_z = \frac{L_f - L_o}{L_o} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde ε_x é a deformação sofrida pelo cilindro na direção x, ε_z é a deformação sofrida pelo cilindro na direção z, d_f e d_o são os diâmetros final e inicial, respectivamente e L_f e L_o são os comprimentos final e inicial, respectivamente.

O coeficiente de Poisson é determinado, portanto, através da Equação 4:

$$\nu = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} \quad (\text{Eq.1})$$

Um coeficiente de Poisson alto indica pouca deformação do material em z para uma mesma deformação em x. Isso é característico de materiais viscoelásticos que apresentam algumas propriedades similares aos fluidos viscosos e algumas similares aos sólidos elásticos tendo em seu comportamento sob tração, portanto,

características intermediárias entre estes dois. O material viscoelástico continua a se alongar enquanto a força está sendo aplicada. Quando a força é retirada, o material tentará recuperar suas dimensões originais de forma mais lenta do que os sólidos elásticos. Estes materiais também sofrem a influência do tempo, sofrendo fluência mesmo que a força externa seja mantida constante. Além disso, também possuem a forte dependência da taxa de aplicação da carga. Quanto maior a taxa de aplicação, maiores as características elásticas do material e quanto menor a taxa, mais próximo é o comportamento de um fluido viscoso.

Em um ensaio de tração, uma curva tensão-deformação é gerada, de onde pode-se extrair informações importantes em relação ao comportamento mecânico dos materiais sob carregamento estático (não cíclico). Uma ilustração da curva tensão-deformação pode ser vista na Figura 10.

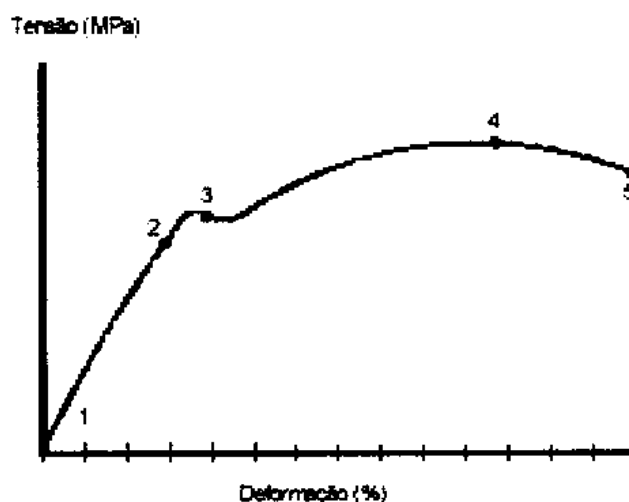


FIGURA 10 - ILUSTRAÇÃO DE UMA CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO EXTRAÍDA DE UM ENSAIO DE TRAÇÃO. TRECHO DE 1 A 2: REGIÃO ELÁSTICA, TRECHO DE 2 A 3: REGIÃO DE ESCOAMENTO, TRECHO DE 3 A 4: REGIÃO PLÁSTICA, PONTO 5: RUPTURA.

Na Figura 10, pode-se notar os pontos principais a serem analisados em um ensaio de tração. O ponto 1 representa o início do ensaio e, entre o ponto 1 e o ponto 2, tem-se uma variação proporcional entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova. Esta região é chamada elástica e, em qualquer ponto deste trecho, o corpo de prova retorna às suas dimensões originais se a força de tração for retirada. A deformação do material entre os pontos 1 e 2 é chamada, portanto, de deformação elástica.

O número 2 representa o ponto onde a proporcionalidade entre a tensão e a deformação deixa de existir (também chamado de limite de proporcionalidade) e o material começa a sofrer deformação plástica, ou seja, se a força for retirada, o material não retornará mais às suas dimensões originais, mantendo uma deformação permanente. Do ponto de vista atômico a deformação plástica representa a quebra das ligações atômicas.

Alguns materiais apresentam uma flutuação de valores nesta região, devido à propagação de defeitos em suas estruturas, e o ponto 3 representa o ponto de transição de deformação elasto-plástica, chamada de escoamento. A tensão de escoamento e a deformação de escoamento, neste caso, representam as coordenadas do ponto e o início da deformação plástica.

Após o escoamento, a continuidade na aplicação da força faz com que ocorra um aumento da tensão até um valor máximo representado pelo ponto 4. As coordenadas deste ponto são a tensão de tração (também chamada de tensão última ou tensão máxima) e a deformação na tensão máxima. Esta tensão representa o valor máximo suportado pelo material sob tração, ou seja, a partir deste ponto o material começa a se romper e, mesmo que a tensão seja mantida, irá

chegar à fratura.

O ponto 5 indica a tensão de fratura e a deformação na fratura onde o material se separa em duas partes.

Da região elástica (do ponto 1 ao 2) pode-se extrair uma propriedade muito importante dos materiais que é o módulo elástico ou módulo de Young. Nesta região de proporcionalidade pode-se dizer que:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{Eq.2})$$

Onde σ é a tensão, ε é a deformação e E é a constante de proporcionalidade, chamada de módulo elástico. Portanto, para uma mesma tensão, quanto maior a deformação sofrida pelo material, menor o módulo elástico e mais dútil é o material. Da mesma forma, quanto menor a deformação sofrida, maior o módulo elástico e mais frágil é o material.

2.2.3 Meio Biológico

O corpo humano é um meio extremamente agressivo para os metais e suas ligas. Os fluidos corpóreos são soluções salinas (0,9%) oxigenadas que operam em pH de aproximadamente 7,4 e temperatura de 37°C. Quando um implante é posicionado no corpo humano, é constantemente banhado por esses fluidos extracelulares e todos os biomateriais metálicos, mesmo os mais resistentes à

corrosão, sofrem dissolução química ou eletroquímica em uma determinada taxa.

(MUDALI; SRIDHAR; RAJ, 2003)

A composição química desses fluidos é água, oxigênio dissolvido e uma grande quantidade de íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-), além de outros eletrólitos como bicarbonato e pequenas quantidades de potássio, cálcio, magnésio, fosfato, sulfato, aminoácidos, proteínas, plasma, linfócitos, etc.

As espécies iônicas possuem várias funções, entre elas, a de manter o pH estável e participar das reações de transferência de elétrons. Com uma intervenção cirúrgica, o meio biológico interno é altamente perturbado na distribuição sangüínea e no equilíbrio iônico. De um ponto de vista eletroquímico, o início do processo de corrosão em um implante metálico pode ocorrer devido às variações das condições do meio ao longo do implante, formando células eletroquímicas em vários pontos da peça.

Adicionalmente à agressividade do meio e às cargas as quais o implante está sujeito, as interações entre o material e os tecidos são de fundamental importância, pois essas interações induzem a corrosão ou ionização do metal. A corrosão pode ter dois efeitos: o implante pode perder a resistência mecânica e fraturar e a reação do tecido pode levar à liberação de produtos de corrosão do implante. Por outro lado, implantes não metálicos são totalmente resistentes à corrosão ou ionização pelos tecidos vivos, mas apresentam falta de resistência mecânica à flexão podendo ser caracterizados como de baixa tenacidade. (MUDALI; SRIDHAR; RAJ, 2003).

2.2.4 Resposta Inflamatória dos Tecidos aos Biomateriais

Quando qualquer material é inserido no corpo humano, torna-se rapidamente coberto por várias camadas de proteínas. As proteínas aderem-se à superfície do implante e controlam, através de processos enzimáticos, a adesão inicial das células determinando, portanto, o tipo de interface com o implante. (ALBREKTSSON, 1986)

Após a instalação de implantes endósseos, existem três possíveis respostas dos tecidos do hospedeiro. Primeiro, um processo inflamatório agudo ou crônico que pode resultar na perda precoce do implante. Segundo, uma encapsulação por tecido conjuntivo fibroso, resultando em falha da ancoragem óssea. Terceiro, a resposta mais positiva, a formação de um tecido ósseo vivo em torno do implante, de forma previsível e duradoura, estabelecendo um contato mecânico que resulta na ancoragem do implante, denominada osseointegração. (KRAUSER, 1989)

As reações inflamatórias têm início por dois motivos. Primeiro por se tratar de um corpo estranho que traz injúria ao organismo e segundo porque o procedimento da cirurgia de implantação aquece o local causando necrose do tecido ósseo. As reações podem ser locais ou sistêmicas. Nas locais podem ocorrer inflamações, necroses e transformações neoplásicas e a resposta local do tecido depende da situação em que o mesmo se encontra, já que em locais de implantação ocorre uma injúria tecidual e a reação inflamatória é geralmente proporcional ao tamanho da cirurgia, além da natureza física e química do implante. (RESENDE, 1993)

A inflamação aguda é geralmente de curta duração podendo durar menos de uma semana, dependendo da extensão do corte e injúria tecidual local. As principais características das inflamações agudas são o exudato de fluido e plasma causando edema e emigração de leucócitos do tipo neutrófilo, que acontece pelo aumento da permeabilidade capilar. (RESENDE, 1993)

A inflamação aguda pode ter uma ou a combinação de uma das características:

1. Ser totalmente resolvida se a injúria é media ou superficial;
2. Induzir a formação de tecido cicatricial se a injúria foi muito destrutiva ou quando a injúria ocorreu em um tecido não regenerativo;
3. Resultar em abscesso se houve uma infecção por bactéria;
4. Entrar em uma fase de inflamação crônica.

A inflamação crônica é de longa duração e é histologicamente associada com macrófagos, linfócitos, proliferação de tecidos, deposição de matriz protéica e formação de neocapilares e tecido de granulação. Desta forma, a reação a um corpo estranho é composta por macrófagos e células gigantes multinucleadas que podem ser formadas pela fusão de macrófagos. O tecido de granulação pode aparecer de três a cinco dias após a colocação do implante. Esse processo é chamado de angiogênese ou neovascularização. (RESENDE, 1993)

Dentre as condições para ocorrer uma adequada resposta óssea inclui-se a presença de células adequadas, a nutrição adequada destas células, e um estímulo certo para a reparação óssea. As células ósseas adequadas são formadas por células diferenciadas (osteoblastos, osteoclastos e osteócitos) e por células indiferenciadas que poderão ser estimuladas para indução osteogênica. No entanto, a reparação óssea é também dependente da formação de uma quantidade de tecido macio, por exemplo, os capilares. A injúria é o mecanismo iniciador, por estimular vários fatores de crescimento e sensibilizar vários tipos de células. A segunda fase da reparação ocorre algumas semanas após a implantação e é denominada fase de granulação, onde aparecem novos tecidos conjuntivos locais, novos capilares e tecido de suporte. A próxima fase é denominada de callus ou calo. A informação

entre os diferentes subgrupos celulares é mantida através de sinais químicos mediadores. (RESENDE, 1993)

2.3 Ligas Metálicas Aplicadas à Odontologia

Os biomateriais são expostos, durante o uso prolongado dentro do organismo, a vários ânions, cátions, substâncias orgânicas e oxigênio dissolvido. Em geral, os ânions são íons cloro, fosfato e bicarbonato e os cátions são íons sódio, potássio, cálcio e magnésio, entre outros em menores concentrações. O pH é, geralmente, 7,4 e a temperatura corpórea é cerca de 37°C.

A forma mais comum de corrosão dos biomateriais é a corrosão em meio aquoso, que ocorre quando acontecem reações eletroquímicas de oxidação na superfície do metal.

Do ponto de vista termodinâmico, as moléculas biológicas, podem afetar o equilíbrio das reações de corrosão pelo consumo de produtos das reações anódicas ou catódicas. Por exemplo, as proteínas podem se juntar aos íons metálicos e transportá-los para fora da superfície do implante. As proteínas também podem alterar o potencial elétrico nas reações químicas, assim como as bactérias podem alterar o pH do local implantado, causando a formação de produtos metabólicos ácidos que também provocam a corrosão.

A estabilidade da camada de óxido sobre a superfície metálica vai depender da disponibilidade de oxigênio local, já que a adsorção de proteínas sobre a superfície dos metais pode limitar a difusão do oxigênio para certas regiões da superfície.

A reação catódica geralmente resulta na formação de hidrogênio, o que pode facilitar a proliferação vicinal de bactérias que aumentam a corrosão dos metais.

Desde o início do século XX, tem-se desenvolvido várias ligas metálicas com

propriedades físicas, químicas, mecânicas e anticorrosivas melhoradas. As ligas não nobres mais usadas em dispositivos médicos e materiais dentários são os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo e o titânio puro ou ligado.

A Tabela 3 mostra os valores de algumas propriedades para o tecido ósseo e as ligas abordadas neste trabalho.

TABELA 3 - PROPRIEDADES DO TECIDO ÓSSEO E DAS LIGAS PARA APLICAÇÃO EM ODONTOLOGIA.

Material	Módulo Elástico (MPa)	Densidade (g/cm ³)	Força de Tensão (MPa)
Aço Inox	190	7,35	820-1050
Osso Esponjoso	5	1,20	12
Osso Cortical	20	1,80	100
FONTE: LEREIM, 1988			

2.3.1 Aços Inoxidáveis

Uma pequena quantidade de carbono ligado quimicamente com ferro produz o aço. Ferro é um material alotrópico, pois existe em duas formas cristalinas distintas dependentes, primeiramente, da temperatura. Em altas temperaturas a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do ferro é estável e o termo usado para descrever essa fase é austenita. Em temperaturas muito elevadas e em baixas temperaturas a estrutura cúbica de corpo centrado é mais estável e recebe o nome de ferrita delta e alfa, respectivamente. Essas estruturas são encontradas nos aços e a adição de elementos ligantes altera as faixas de temperatura onde essas fases são mais estáveis. Átomos de níquel possuem, aproximadamente, o mesmo

tamanho do que os átomos de ferro e se arranjam na estrutura CFC, substituindo os átomos de ferro e estabilizando a austenita em baixas temperaturas. Os átomos de cromo se arranjam na estrutura CCC (Estrutura cristalina ferrítica cúbica de corpo centrado) e, portanto, o acréscimo do conteúdo de cromo no aço estabiliza a ferrita. Os átomos de carbono e de nitrogênio são menores e ocupam regiões intersticiais (entre os átomos) do ferro. A estrutura cristalina da fase austenita acomoda esses átomos intersticiais com maior facilidade do que a estrutura cristalina ferrita. Portanto, o carbono e o nitrogênio são fortes estabilizadores da austenita em relativamente pequenas quantidades. Enxofre e fósforo são considerados impurezas. (SEDRIKS, 1996)

A microestrutura do aço aparece como grãos, dentro dos quais os elementos químicos se arranjam em pequenos cristais. Os vários grãos da estrutura se tocam nos contornos de grãos e quanto mais refinada a microestrutura, ou seja, quanto menor o tamanho dos grãos, mais resistente e tenaz é o aço. (KORINKO, 2001)

A expressão aço inoxidável designa várias categorias de aços resistentes à corrosão. Esta resistência se deve, principalmente, à presença de cromo (Cr), que a partir de um determinado valor e em contato com o oxigênio, permite a formação de uma película finíssima de óxido de cromo passivante sobre a superfície do aço, que é impermeável e insolúvel nos meios corrosivos comuns. Este filme protetor possui uma espessura entre 30 e 50 Å. (KORINKO, 2001)

Portanto, pode-se definir como aços inoxidáveis o conjunto de ligas ferrosas de baixo conteúdo de carbono (0,03 a 1%), resistentes à corrosão, que contêm, no mínimo, 12% de Cr. Essas ligas, de forma geral, possuem altas resistências mecânicas, grande facilidade de conformação e de soldagem e mantêm suas propriedades constantes em altas ou baixas temperaturas. (KORINKO, 2001)

Os aços inoxidáveis são classificados em famílias que possuem propriedades mecânicas e resistências à corrosão distintas. São, basicamente, ligas ferro-cromo. Outros metais, em menores quantidades, atuam como elementos de liga. Elementos de liga comumente presentes são o Ni, Mo, Nb e Ti, em proporções que definem a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas e o comportamento final em serviço do aço inoxidável. (SEDRIKS, 1996)

De acordo com a sua microestrutura, são classificados em cinco grupos: Martensíticos (série 400), Ferríticos (série 400), Austeníticos (série 300), Duplex (ferríticos e austeníticos) e endurecíveis por precipitação. (SEDRIKS, 1996)

Os aços inoxidáveis Martensíticos possuem de 12 a 18% em massa de Cr e o conteúdo de carbono pode chegar a 1%. Possuem resistência à corrosão moderada (geralmente inferior aos demais), são ferromagnéticos, podem ser endurecidos por tratamento térmico e podem apresentar níveis mais elevados da resistência mecânica e de dureza mecânicas. Estes aços, após resfriamento rápido de alta temperatura, formam uma estrutura de alta dureza e alta fragilidade, denominada Martensita, como ilustra a Figura 11. (SEDRIKS, 1996)

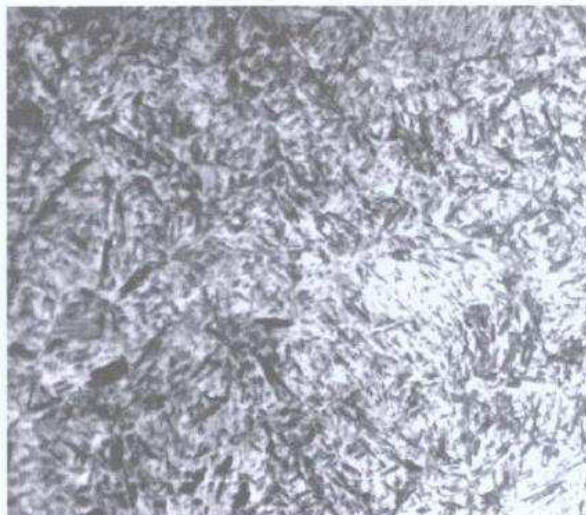


FIGURA 11– MICROESTRUTURA TÍPICA DA MARTENSITA. (HAROLD, 2004)

Os aços inoxidáveis Ferríticos são ligas contendo cromo com estrutura cristalina ferrítica cúbica de corpo centrado. O conteúdo de cromo, geralmente, se encontra na faixa de 16 a 30%. São ferromagnéticos podem ter boa ductilidade e apresentarem facilidade de conformação, porém as propriedades mecânicas em altas temperaturas são inferiores àquelas dos aços inoxidáveis austeníticos. A sua tenacidade é limitada a baixas temperaturas. A Figura 12 ilustra uma microestrutura típica dos aços ferríticos. (CALLISTER Jr., 2001)

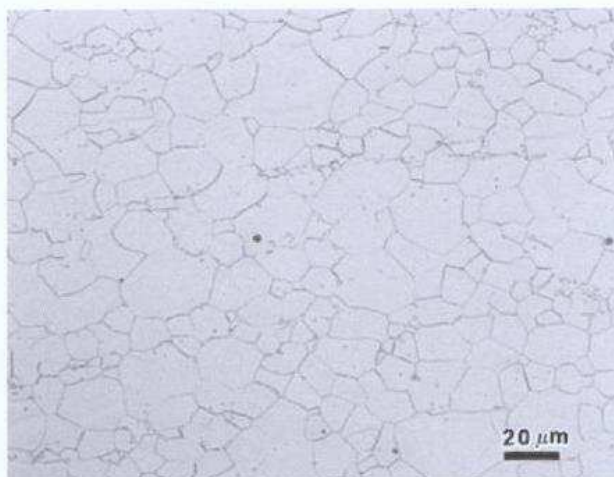


FIGURA 12– MICROESTRUTURA TÍPICA DA FERRITA. (HAROLD, 2004)

Os aços inoxidáveis Austeníticos possuem uma estrutura cúbica de face centrada e são formados pelo acréscimo generoso de elementos austenitizantes como níquel, manganês e nitrogênio. São efetivamente não magnéticos na condição recozida e podem ser endurecidos apenas através de trabalho a frio. Possuem boas propriedades mecânicas, e elevada resistência à corrosão, tanto em atmosfera criogênica quanto em altas temperaturas. O conteúdo de cromo varia entre 16 e 26% e o conteúdo de níquel é, geralmente, inferior a 35%. (CALLISTER Jr., 2001). A Figura 13 mostra a microestrutura típica de aço austenítico.

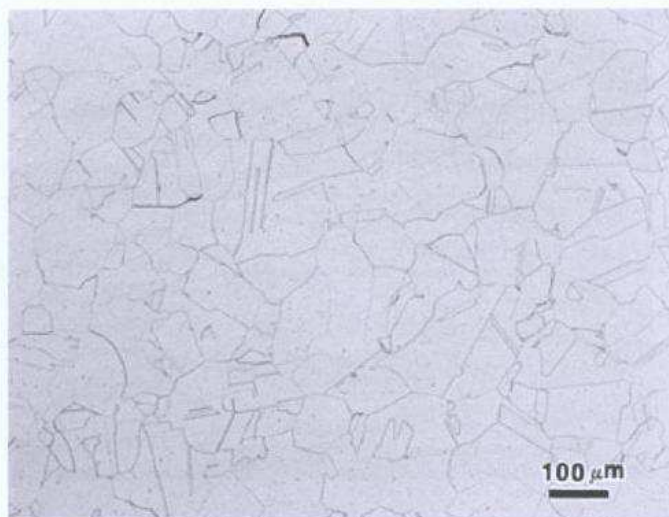


FIGURA 13-MICROESTRUTURA TÍPICA DA AUSTENITA. (HAROLD, 2004)

Os aços inoxidáveis Duplex são uma mistura de ferrita (CCC) com a ferrita (CFC) e estrutura austenítica. A porcentagem de cada fase depende da composição e dos tratamentos térmicos sofridos pelo aço. A maioria dos aços duplex é fabricada para formar quantidades iguais das fases ferrita e austenita na condição recozida. Os elementos de liga principais são o níquel e o cromo. Possuem, geralmente, resistência à corrosão similar aos aços inoxidáveis austeníticos. Também apresentam, em geral, maiores resistências à tração e ao escoamento do que os austeníticos. (KOBAYASHI, 1999). A Figura 14 mostra a microestrutura típica dos aços inoxidáveis Duplex.

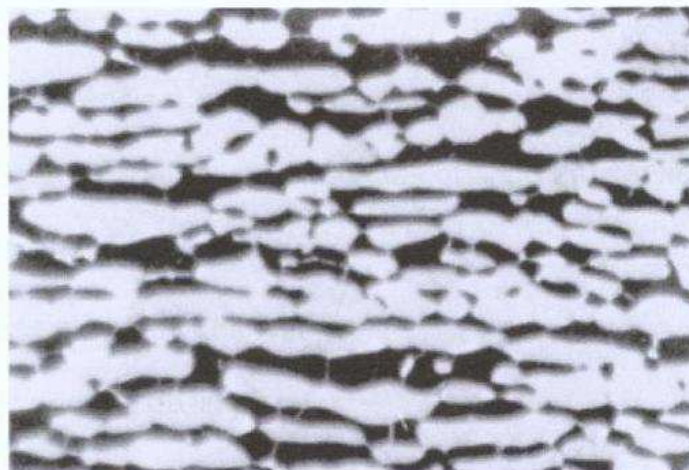


FIGURA 14. MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX 50% AUSTENITA (REGIÕES CLARAS), 50% FERRITA (REGIÕES ESCURAS). (KOBAYASHI, 1999)

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas de cromo-níquel. Podem ser tanto austeníticos como martensíticos na condição recozida. Na maioria dos casos, mantêm alta resistência mecânica através da precipitação da estrutura martensítica.

Para a seleção do aço inoxidável, as propriedades físicas, mecânicas e a resistência à corrosão estão entre as principais características consideradas. Para uma seleção mais adequada, a lista de características a ser investigada é:

- Resistência à corrosão;
- Tenacidade;
- Resistência criogênica;
- Resistência à abrasão e à erosão;
- Acabamento superficial;
- Propriedades magnéticas;
- Resistência ao meio;

- Dutilidade;
- Resistência a temperaturas elevadas;
- Estabilidade das propriedades quando em serviço;
- Condutibilidade térmica;
- Resistividade elétrica;
- Facilidade de limpeza;
- Facilidade na aplicação de processos de fabricação.

A resistência à corrosão é, geralmente, a característica mais importante do aço inoxidável, porém é difícil de mensurar para uma aplicação específica, pois os meios de serviço são, quase sempre, complexos. Para a seleção adequada do aço inoxidável vários parâmetros devem ser considerados como a velocidade do fluido, os pontos de estagnação, turbulência, pares galvânicos, soldas, depósitos, impurezas, variação da temperatura e variação química do meio, dentre outros fatores. (SEDRIKS, 1996)

2.3.1.1 Aços Inoxidáveis 316L

Os aços do tipo AISI (American Iron and Steel Institute) 316L (L para baixo carbono) são austeníticos com a composição, mostrada na Tabela 4, dependente da especificação do fabricante. Essas ligas têm quantidade de níquel suficiente (8% no mínimo) para garantir estrutura totalmente austenítica e quantidade adequada de cromo (18% no mínimo) para garantir a resistência à corrosão. A Tabela 5 apresenta algumas das propriedades mecânicas do aço 316L. (KORINKO, 2001)

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO 316L.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
(%) AISI	0,03 Máx.	2,00 Máx.	0,45 Máx.	0,30 Máx.	1,00 Máx.	6,00 a 18,00	10,00 a14,00	2,00 a 3,00

FONTE: KORINKO, 2001

TABELA 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO 316L.

Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de tração (MPa)	Alongamento (% em 2in)	Dureza HRB	Módulo Elástico em tração (GPa)
289,59	579,18	50	80	179,27

FONTE: KORINKO PS, 2001

A perda de cromo livre ou não ligado pode reduzir drasticamente a proteção à corrosão localizada, levando ao ataque intergranular preferencial, com conseqüente degradação das propriedades mecânicas. Essa condição é chamada de sensitização. A perda de átomos de cromo em escala volumétrica é devida à formação, crescimento e precipitação de partículas de carbeto de cromo nos contornos de grão, quando o aço se encontra em temperaturas na faixa de 450°C a 850°C. Esta condição leva a uma diminuição da resistência à corrosão devido à perda de átomos de cromo e a uma diminuição da tenacidade à fratura devido à deposição dos carbetos nos contornos de grão. Reduzindo a quantidade de carbono disponível para que ocorra a reação com o cromo, como é realizado nos graus L dos aços inoxidáveis, aumenta-se a resistência à sensitização.

A adição de molibdênio ao aço 316L melhora a sua resistência à corrosão e a resistência à fluência em temperaturas elevadas. Esse tipo de aço resiste ao ataque

de ácido clorídrico e é o aço de seleção para serviços em atmosferas marítimas.

(KORINKO, 2001)

2.3.2 Titânio e Ligas de Titânio

O titânio é o material de usual para os implantes dentários devido a sua baixa toxicidade, quando comparado com outros metais. Sendo cerca de 46% mais leve do que o aço. (RESENDE, 1993)

O Titânio é um metal reativo que forma espontaneamente uma camada de, aproximadamente, 3nm de espessura de óxido altamente aderente em sua superfície (TiO_2 , Ti_2O_3 ou ambos), seja em contato com a água, com o ar ou com qualquer outro eletrólito, protegendo o metal do ataque químico, inclusive dos líquidos corporais agressivos. É considerado inerte aos tecidos, pois a camada de óxido é praticamente insolúvel, não liberando íons que possam reagir com as moléculas orgânicas. Possui boas propriedades mecânicas sendo que a sua resistência à tração é muito próxima de alguns aços inoxidáveis, usados na confecção de implantes cirúrgicos que suportam cargas. São também mais resistentes do que o osso cortical ou a dentina, permitindo, desta forma, a fabricação de implantes dentários mais finos, capazes de suportar grandes cargas.

Uma das propriedades mais atrativas do titânio para aplicação em próteses dentárias é a capacidade de osseointegração, ou seja, permite o crescimento ósseo sobre a sua superfície rugosa. (DESTEFANI, 1997)

Titânio existe em duas formas cristalográficas. O comercialmente puro (cp) na temperatura ambiente possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC),

denominada de fase Alfa. Em 889°C, a estrutura se transforma cúbica de corpo centrado (CCC) sendo, então, denominada de fase Beta. A liga também pode apresentar as duas fases simultaneamente, ou seja, Alfa + Beta.

O titânio comercialmente puro, geralmente é liga Alfa, enquanto que muitas das ligas possuem as duas fases. Existem também ligas de titânio altamente ligadas que formam estrutura predominantemente Beta. As ligas Alfa não podem ser termicamente tratadas para o aumento da resistência mecânica, porém um acréscimo de 2,5% de cobre resulta em material que responde à solubilização e ao envelhecimento de forma similar às ligas Al-Cu.

As ligas Alfa contêm elementos como alumínio e nitreto de titânio (TiN) e são escolhidas para aplicações em altas temperaturas ou para aplicações criogênicas.

As ligas Beta contêm elementos de transição tais como, vanádio, nióbio e molibdênio, os quais têm a função de diminuir a temperatura de transição da fase Alfa para a fase Beta. Possuem excelente forjabilidade e apresentam resposta rápida ao tratamento térmico.

As ligas Alfa + Beta podem conter entre 10 e 50% da fase Beta na temperatura ambiente. A liga geralmente usada é a Ti6Al4V (ASTM F67-95). As propriedades destas ligas podem ser controladas por tratamento térmico usado para ajustar a quantidade da fase Beta presente. A temperatura do tratamento térmico pode variar de 480 a 650°C, precipitando a fase Alfa. (DESTEFANI, 1997)

O titânio e suas ligas são também classificados pelos tipos de elementos ligantes e pelas suas quantidades. A maioria é titânio acrescido de paládio (Pd), alumínio (Al), vanádio (V), níquel (Ni), rutênio (Ru), molibdênio (Mo), cromo (Cr) ou zinco (Zn), a fim de melhorar as propriedades mecânicas, de resistência ao calor, de condutibilidade, alterar a microestrutura, melhorar as características de fluência,

dutibilidade, resistência à corrosão, etc. (DESTEFANI, 1997)

Pd, Ru, Ni e Mo são elementos que aumentam a resistência à corrosão, particularmente em atmosfera redutora onde o titânio pode encontrar dificuldade na formação da camada protetora de óxidos, devido à baixa concentração de oxigênio.

As propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro são, na verdade, controladas pelo acréscimo de elementos de liga em vários níveis de oxigênio e de nitrogênio, a fim de se obter resistências variando de 290 MPa a 550 MPa.

Al e V devem ser adicionados para resistências superiores. Por exemplo, a liga 3Ti2Al5V possui uma resistência à tração mínima de 620 MPa em condição recozida e de 860 MPa quando trabalhada a frio. (SITTIG, 1999)

O titânio de grau 4 é um material com elevado conteúdo de oxigênio e ferro, os quais melhoram as propriedades mecânicas do titânio. A resistência do material forjado simples é, contudo, insuficiente para os implantes dentários altamente sobrecarregados. Pode-se aumentar a resistência através de trabalho a frio e tratamento térmico adequado. Juntamente com o grau 1, 2 e 3, o grau 4 é considerado comercialmente puro (Alfa), com alta resistência à corrosão. Em relação às demais graduações, no entanto, têm dureza elevada e baixa dutibilidade.

O titânio de grau 5 (Alfa-Beta) é considerado um dos mais usados em aplicações médicas.

As graus 7, 11, 16 e 17, também ligas Alfa, contêm paládio (Pd) que aumenta a resistência à corrosão, principalmente contra os ácidos clorídricos. Os graus 26 e 27, ligas alfa, e contêm 1% de rutênio (Ru).

As propriedades mecânicas das ligas de grau 7, 16, 26 e 2, são idênticas, assim como as de grau 11, 17, 27 e 1.

A grau 12 (alfa) também oferece resistência superior à corrosão para o titânio

comercialmente puro, assim como maior resistência mecânica e mantém suas propriedades em temperaturas de até 300°C. (DESTEFANI, 1997)

Filmes de Ti podem ser usados como revestimentos de materiais para a proteção contra corrosão como, por exemplo, sobre o aço inox 316L que, apesar de ser o material mais utilizado em implantes, sofre corrosão quando em contato com os fluidos biológicos, geralmente causando necrose nos tecidos vizinhos. Experiências já foram realizadas em deposição de nitretos de Ti e Ti6Al4V sobre substrato de aço inox. (LIN, 2004)

A biocompatibilidade do titânio comercialmente puro e das suas ligas está relacionada às suas características superficiais tais como a composição da camada de óxidos e topografia. As superfícies do titânio comercialmente puro e das ligas Ti6Al7Nb e Ti6Al4V tem sido as mais investigadas por tratarem-se dos metais mais utilizados como implantes intraósseos. (SITTIG, 1999)

A análise química da superfície tem uma grande importância, pois pode influenciar propriedades como a adsorção de células, importante nos primeiros estágios do crescimento ósseo, por exemplo, assim como a rugosidade superficial. Por ser altamente reativo com o meio a contaminação superficial é outro parâmetro de importância. (SITTIG, 1999)

O titânio é particularmente utilizado na odontologia devido à seu peso (quatro vezes menor do que do ouro), a baixa condutibilidade térmica, (cerca de 14 vezes menor do que do ouro) e por possuir um módulo de elasticidade próximo ao do tecido ósseo, o que permite a absorção da carga mastigatória sem a proteção excessiva ao osso que pode levar à absorção óssea. Essa característica vinculada à biocompatibilidade, é condição essencial à osseointegração. Outras propriedades importantes são a baixa expansão térmica e a ausência de propriedades

magnéticas. (SITTIG, 1999)

De acordo com as normas internacionais, o titânio utilizado em odontologia é classificado de acordo com o indicado na Tabela 6 e as propriedades físicas e mecânicas do titânio puro estão apresentadas na Tabela 7. (BEDINI, 2001)

TABELA 6 - CLASSIFICAÇÃO DO TITÂNIO UTILIZADO EM ODONTOLOGIA, SEGUNDO NORMAS INTERNACIONAIS

Grau	Principais componentes da Liga (%)	Norma
I	Ti (15 Fe, 12 O ₂)	ASTM F 67 e ISO 5832-2
II	Ti (20 Fe, 18 O ₂)	ASTM F 67 e ISO 5832-2
III	Ti (25 Fe, 25 O ₂)	ASTM F 67 e ISO 5832-2
IV	Ti (30 Fe, 35 O ₂)	ASTM F 67 e ISO 5832-2
V	Ti (6 Al, 4 V)	ASTM F 136 e ISO 5832-3

FONTE: BEDINI, 2001

O titânio de grau II é o mais empregado na área médica, pois reúne as melhores propriedades físicas, melhor biocompatibilidade com a melhor resistência à corrosão. Essas características estão vinculadas à rápida formação de uma camada de óxidos (TiO₂, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₄) sobre a sua superfície. Essa película é inerte, extremamente homogênea, tenaz e aderente e, se retirada, se regenera automaticamente em milissegundos. A esta camada passivada, também se atribui a ação bacteriológica do metal e a facilidade com a qual se pode remover as placas bacterianas e o tártaro depositados. Em condições ideais nota-se que ocorre liberação de pequena quantidade de titânio no tecido ao redor do implante, porém com baixa consequência às células. (BEDINI, 2001)

TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO TITÂNIO PURO .

Propriedade	Valores
Densidade	4,5
Temperatura de fusão (°C)	1677
Condutibilidade térmica (W/mK)	22
Tensão de tração (MPa)	730-950
Deformação na ruptura (%)	12
Módulo de elasticidade (MPa)	110000
Dureza Brinell	120
Dureza Vickers	217

FONTE: BEDINI, 2001

Uma liga a base de titânio de grande interesse na implantologia dentária é a que contém 4% de vanádio e 6% de alumínio. O alumínio melhora a dureza, reduz a massa específica e diminui o módulo de elasticidade. O vanádio reduz a condutibilidade térmica em cerca de 50% e aumenta a resistência ao desgaste e à fadiga. (BEDINI, 2001)

2.4 Materiais Cerâmicos

Cerâmico é o termo genérico usado para quatro grupos de materiais inorgânicos, que são formados pela aplicação de pressão e calor (sinterização) aos seus ingredientes básicos:

- Cerâmicos ligados: óxidos metálicos são mantidos unidos através de uma matriz vítrea;
- Vidros: estruturas desordenadas;
- Cimentos: contém fases cristalinas e fases amorfas;

- Cerâmicos cristalinos: materiais compostos por uma ou mais fases de cristais.

Os materiais cerâmicos podem ser extremamente frágeis ou tenazes, porém a sua resistência à compressão é extraordinária, portanto, peças cerâmicas devem manter-se sob compressão e deve-se eliminar qualquer concentrador de tensão. A dureza desses materiais é direcionada para aplicações como abrasivos, ferramentas de corte e sistemas para resistência ao desgaste.

Dentre outras propriedades, os cerâmicos apresentam baixa resistência à flexão e à torção, baixo coeficiente de expansão térmica e baixo coeficiente de fricção, o que significa que liberam menos calor quando em movimento relativo e menor consumo de lubrificantes e baixa densidade (60% menor do que a do aço). (HILL, 1998)

2.4.1 Hidroxiapatita

Cerâmicas a base de fosfato de cálcio estão sendo usadas na odontologia a mais de 30 anos e o interesse em um dos complexos em particular, a hidroxiapatita (HAp), devido à sua grande similaridade com a fase mineral do osso. A HAp apresenta uma forte interação cerâmica-tecido ósseo e biocompatibilidade, o que leva esse material a ser especialmente interessante para aplicações em implantes, sendo a principal em revestimentos de implantes metálicos, combinando as propriedades mecânicas dos metais com a excelente biocompatibilidade e osseointegração.

A HAp pode ser produzida densa ou porosa, com poros chegando a dimensão

de 500 μ m. A densa apresenta porosidade de 5% , com diâmetro de poros de 1 μ m e cristais com dimensões em torno de 2000Å. (VERCIK et al., 2003)

A fórmula química da HAp é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A rede formada pelos grupos PO_4 é responsável pelo esqueleto que confere estabilidade à HAp. O material puro é composto, teoricamente por 39,68% em massa de Ca, 18,45% em massa de P e uma relação molar Ca/P de 1,667. Uma razão Ca/P inferior favorece, após a sinterização, o aparecimento de tetrafosfato de cálcio (TCP) e outras fases, enquanto que, uma razão superior favorece a presença de CaO. (VERCIK et al., 2003)

Observa-se que o aumento da porosidade implica em uma diminuição das propriedades mecânicas e o aumento na temperatura de sinterização, aumenta a densidade, a resistência à flexão e à compressão. A tenacidade à fratura tem seu valor máximo alcançado com sinterização entre 1100°C e 1150°C. Além desses parâmetros, a matéria prima a partir da qual é preparada, influencia fortemente essas propriedades, pois governam as dimensões dos grãos.

As propriedades mecânicas da HAp são superiores às do osso cortical, do esmalte e da dentina. A degradação in vitro depende do pH, do grau de saturação da solução, da cristalinidade e de sua composição.

A HAp densa, como outros cerâmicos de fosfato de cálcio, é osteocondutiva e não osteoindutiva. Um material osteoindutivo permite a formação de tecido ósseo sobre sua superfície, funcionando como um substrato.

Em um implante ósseo ideal, os poros interconectados devem permitir o crescimento de tecido vascularizado e a adesão de tecido ósseo novo sobre sua estrutura. A função dos poros na HAp é, portanto, fundamental para a regeneração ou a fixação óssea. Uma ilustração da HAp porosa é mostrada na Figura 15, ao lado

da microscopia do osso esponjoso. (NICOLODI, SJÖLANDER, OLSSON 2004).

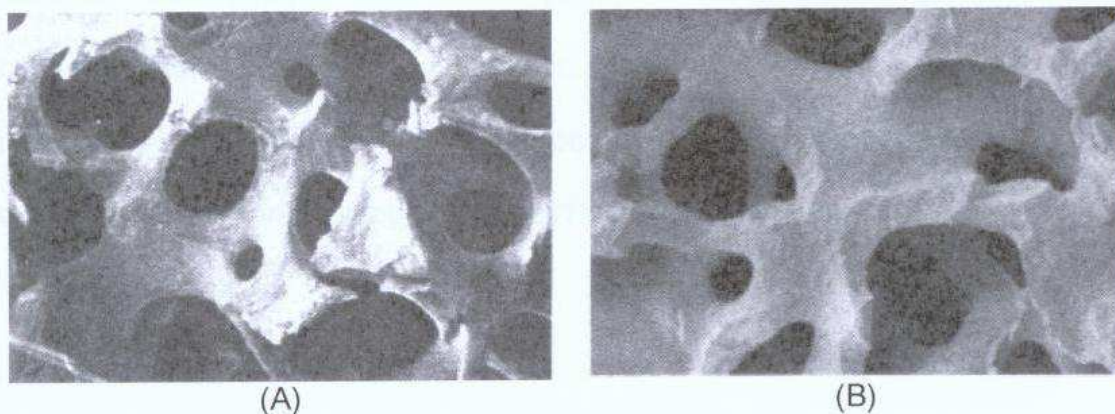


FIGURA 15- MICROSCOPIA DE (A) OSSO ESPONJOSO E (B) HAp SINTÉTICA. (NICOLODI, SJÖLANDER, OLSSON 2004).

A propriedade biomecânica da HAp porosa depende do grau de porosidade e da anisotropia. A rigidez de algumas hidroxiapatitas é comparável ao osso, mas quando implantados, esse material está sujeito a fratura com facilidade. Como a forma densa, a HAp porosa tem baixa resistência à fadiga.

Alguns estudos mostraram que o crescimento de tecido vascular nos poros da HAp começa a partir do terceiro ou quarto dia após a implantação e, após 28 dias, o crescimento está completo. (NICOLODI, SJÖLANDER, OLSSON 2004)

A HAp cristaliza-se no sistema hexagonal com dimensões da célula unitária iguais a: $a = b = 9,42 \text{ \AA}$ e $c = 6,88 \text{ \AA}$. A célula unitária contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca^+) e seis no sítio II (Ca^{+2}). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto que os íons do sítio II

formam triângulos equiláteros, perpendiculares à direção c da estrutura, como ilustra a Figura 16. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio, relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz conseqüências importantes para a hidroxiapatita que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza. (MAVROPOULOS, 1999)

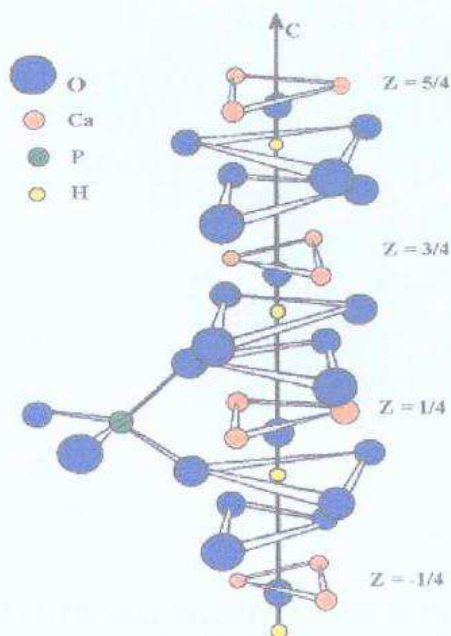


FIGURA 16- ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO A ESTRUTURA DA HAp AO LONGO DA DIREÇÃO c. (MAVROPOULOS, 1999)

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular à direção cristalina de mais alta simetria (direção c). Colunas

constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons óxidos (O^{2-}) e de íons cálcio (Ca^{2+}) estão ligados 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 forma um ângulo de aproximadamente 30° com a direção c, como ilustra a Figura 17. 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. (MAVROPOULOS, 1999)

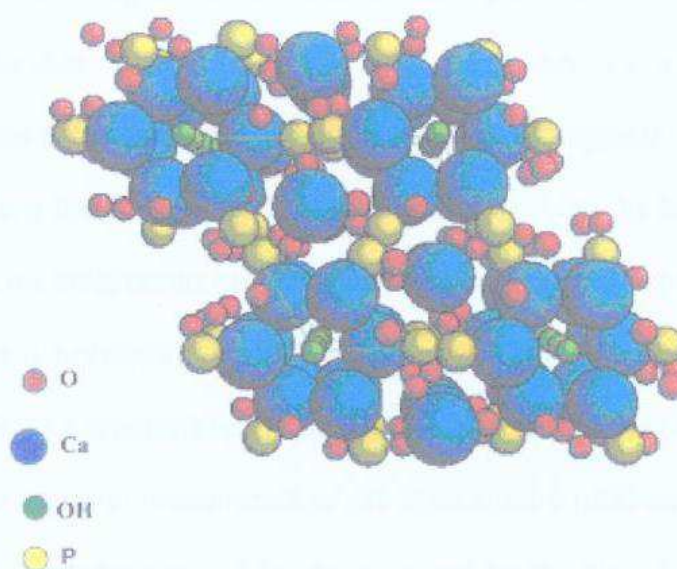


FIGURA 17- ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO O PLANO PERPENDICULAR À DIREÇÃO c NA ESTRUTURA DA HAp. (MAVROPOULOS, 1999)

Os tetraedros dos grupos PO_4 estão arranjados de tal forma que possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal com diâmetro de 2 Å é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca^{+} . Em cada célula unitária, encontram-se 2 canais ocupados por íons CaI que estão localizados em $z=0$ e $z=\frac{1}{2}$ do parâmetro cristalino. O segundo canal que tem

diâmetro de 3,0 a 3,5 Å, é constituído por íons Ca^{+2} e estão localizados em $z = \frac{1}{4}$ e $z = \frac{3}{4}$. No interior desses canais dá-se a distinção entre a forma hexagonal e a monoclinica. Na estrutura hexagonal o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições estatisticamente possíveis. (MAVROPOULOS, 1999)

A estrutura da hidroxiapatita permite substituições catiônicas e aniônicas com grande facilidade. 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.

Do ponto de vista biológico, o flúor é uma das impurezas mais importantes da hidroxiapatita dos tecidos calcificados. O flúor pode ser incorporado a HAp substituindo os grupos OH^- , tornando a estrutura mais hexagonal, mais estável e menos solúvel do que a hidroxiapatita estequiométrica. A ação do flúor na proteção de cáries dentárias e no tratamento de osteoporose tem sido muito pesquisada.

A HAp, por ser o principal constituinte da fase inorgânica do osso, tem sido bastante estudada. Suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses. Na ortopedia existe um particular interesse em usá-la como revestimento de próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo ou osseointegração.

Na área odontológica a hidroxiapatita é utilizada para evitar perda óssea após a extração de um dente. Implantes de titânio revestidos com hidroxiapatita são usados no implante para a substituição da raiz. (MAVROPOULOS, 1999)

Revestimentos porosos para a estabilização de implantes e crescimento de tecido podem ser formados pela sinterização de pó metálico, cerâmico ou polimérico, ou fibras sobre substratos sólidos, criando uma rede de poros

interconectados e tridimensionais através da espessura do revestimento.

A eficiência desse tipo de revestimento está fortemente relacionada com as características geométricas do revestimento, bem como de sua integridade mecânica e de sua adesão ao substrato. (VON RECUM, 1999)

Devido à grande área superficial que este revestimento, geralmente, apresenta (de 5 a 10 vezes maior do que uma superfície não porosa), a possibilidade de corrosão e de liberação de altas taxas de íons metálicos deve ser considerada. Além disso, a região resultante da junção dos revestimentos com o substrato introduz áreas de concentração de tensão que podem afetar as propriedades mecânicas do revestimento.

Embora o vidro bioativo, cerâmicos e vitrocerâmicos evoquem reações desejáveis dos tecidos vizinhos sobre sua superfície (fixação biológica), a baixa resistência à tração e à fratura desses materiais, os torna ineficazes para implantes que sofrem carregamento. Podem, no entanto, ser usados, de forma eficiente, como revestimentos superficiais. A HAp aplicada através do processo de plasma spray encontrou várias aplicações. Uma preocupação comum com esses revestimentos é a adesão apropriada ao substrato, de forma a impedir a delaminação e liberação de partículas durante o uso. (VON RECUM, 1999)

2.5 Interface Osso Implante

A função principal da interface osso-implante é fornecer uma transferência de carga segura e efetiva da prótese para o osso. Implantes não cimentados podem ser

fixados ao osso através da osseointegração e crescimento ósseo. O termo osseointegração se refere ao contato íntimo entre o osso e a superfície do implante e o crescimento ósseo se refere à formação verdadeira de osso dentro da estrutura porosa dessa superfície. A superfície do implante, portanto, tem um papel fundamental na sua estabilidade inicial e no tipo de fixação conseguida. (YUEHUEI, 2000)

2.5.1 Porosidade Superficial do Implante

Superfícies revestidas por materiais porosos são utilizadas para a obtenção de fixação biológica em implantes não cimentados e têm se tornado muito populares em pacientes jovens e ativos. Várias superfícies porosas diferentes vêm sendo desenvolvidas com pequenas diferenças na resistência da fixação ao osso.

A resposta fisiológica à superfície porosa é similar ao efeito que ocorre na cicatrização de defeitos do osso esponjoso. A estabilidade inicial do implante determina o seu sucesso clínico, permitindo que haja crescimento de tecido ósseo ao invés de tecido fibroso, o que fornece uma resistência significativa à interface osso-implante. A resistência ao cisalhamento nesta interface após o crescimento ósseo, se iguala ou excede àquela do osso esponjoso. (YUEHUEI, 2000)

Movimento relativo entre o implante e o tecido ósseo é um fator importante na estabilidade do implante. Micromovimentos de 100 μm a 500 μm entre osso e implante é suficiente para inibir o crescimento ósseo e resultar na formação de uma membrana fibrosa entre os dois, resultando em um implante mecanicamente instável.

Os revestimentos porosos utilizados para promover a fixação biológica

incluem materiais cerâmicos e metálicos. Atualmente, a maioria dos implantes possui superfícies porosas metálicas. O tamanho dos poros tem sido extensivamente estudado e descobriu-se que afeta a resistência da fixação. (YUEHUEI, 2000)

Utilizando um modelo cerâmico, alguns autores determinaram que um tamanho mínimo de poro de 100 μm é necessário para que ocorra crescimento de células ósseas. Implantes com tamanho dos poros variando entre 400 μm a 800 μm tiveram respostas mais favoráveis à fixação do que os variando entre 50 μm a 400 μm . Através desses estudos e levando-se em consideração o aumento da fragilidade do revestimento com o aumento do tamanho de poro, chegou-se a um valor ótimo entre 100 μm e 400 μm . (CALLAGHAN, 1992 e RATNER, 1996)

A manipulação da topografia superficial do implante influencia a resposta do tecido ósseo em contato. Esta topografia é geralmente descrita através do parâmetro R_a , que é a média dos valores absolutos dos desvios da linha média da rugosidade. Estudos de diferentes rugosidades superficiais de Ti, relacionados à formação de osso peri-implantar, têm demonstrado diferenças significativas na formação óssea.

Esses estudos indicaram formação óssea para valores de R_a variando de 1 μm e 6,7 μm , enquanto que implantes com rugosidades superficiais menores do que 0,4 μm são envolvidos apenas por tecidos fibrosos. Acima de 0,5 μm tem início a estimulação para o crescimento ósseo. A magnitude da superfície rugosa pode determinar a taxa de formação óssea. Alguns estudos mostram que texturas entre 1 μm e 2 μm desenvolvem a cobertura óssea mais rapidamente do que texturas entre 4 μm e 5 μm . (HACKING, SA, 2003)

Qualquer revestimento aplicado à superfície metálica pode afetar a resistência à fadiga daquele metal. Espessuras de revestimento entre 30μ e $90\mu\text{m}$ são recomendadas, pois não afetam as propriedades mecânicas do substrato metálico. (YUEHUEI, 2000)

2.5.2 Ciclos Biológicos Relacionados à Formação da Interface

Pode-se classificar os estágios biológicos de formação da interface osso-implante, da seguinte forma:

- **Pré-interface Hematoimplante:** representa o início do processo durante o qual ocorre a proliferação dos osteoblastos em contato com o implante, formando uma fusão que constituirá a chamada osseointegração ultra-estrutural;
- **Interface Citoimplante:** correspondem a fenômenos dos processos celulares dos osteoblastos e substância intercelular na união química com a superfície do implante. As células epiteliais (hemidesmossomas e lamina basal) se aderem à superfície do implante formando uma delgada capa amorfa consistente;
- **Interface Histoimplante:** processo de união entre os tecidos duros e macios que constituem os rebordos residuais e o implante;
- **Interface Gengiva-implante:** formação do epitélio juncional sulcular bucal, análogo ao que envolve a dentição natural;
- **Interface osso-implante:** nesta etapa, para se integrar totalmente o implante deverá estar intimamente rodeado por tecido ósseo próprio dos maxilares,

sem a interposição de tecidos macios. (RESENDE, 1993)

A interface formada pode ter as seguintes características:

- Interface com osso vivo: neste caso, o osso pode se transformar em uma interface osseointegrada ou se transformar em interface fibroblástica. A carga aplicada sobre a peça determina o tipo de transformação;
- Interface osteoblástica com osso lisado: o osso fica parcialmente conectado ao implante sem a capacidade de receber as mesmas cargas da interface osteoblástica osseointegrada, correndo o risco de uma posterior reabsorção;
- Interface osteoblástica com osso necrótico isolado: formação de um tecido conectivo que conduz à morte óssea das zonas periféricas, levando o implante a um curto período de estabilidade no leito ósseo;
- Interface osteoblástica com osso fisiologicamente desenvolvido: é a interface osseointegrada. Esta interface pode não se formar caso ocorra contaminação da superfície do implante, formação de tecido ósseo sem memória genética, formação de leito ósseo sem a formação de coágulo, falta de rigidez inicial do implante dentro do leito ósseo, trauma oclusal, ação mecânica na primeira fase da osseointegração, presença de óxido ferroso na superfície do implante ou ausência de dióxido de titânio (TiO_2) que é um fator para oxigenação celular. (RESENDE, 1993).

2.6 Eletrodeposição

Durante os últimos anos, tem-se notado um interesse crescente em revestimentos de materiais para a melhoria das propriedades superficiais sem

alteração das propriedades do material do substrato. Isso é demonstrado pelo aumento do número de técnicas de aplicações. (BALAMURUGAM, 2005)

A proteção contra a corrosão dos metais pode ser feita através da eletrodeposição de uma camada, sobre sua superfície, de um material mais inerte. Um dos processos utilizados para formar o revestimento é a eletrodeposição.

A eletrodeposição é a deposição de um filme fino sobre um substrato. O substrato a ser revestido, que pode ser um metal ou um plástico revestido com grafite, assume a posição do catodo e o eletrólito é uma solução aquosa de um sal do material a ser depositado. O depósito é feito com os íons presentes na solução do eletrólito. Esses íons podem ser fornecidos pelo sal dissolvido ou pela oxidação do anodo que, neste caso, é o material a ser depositado.

O mecanismo de eletrodeposição ou eletrocristalização envolve o direcionamento de uma reação em um sentido não espontâneo, através de uma corrente elétrica. Em uma célula eletrolítica os dois eletrodos, geralmente, dividem o mesmo recipiente, existe um único eletrólito e as concentrações são diferentes das condições padrão (1 M). (ATKINS, 1997)

O objeto a ser recoberto é imerso no eletrólito e atua como o catodo (carga negativa). O eletrodo positivo (anodo) completa o circuito elétrico. Uma fonte alimentadora que converta corrente alternada em corrente contínua de baixa voltagem, deve ser conectada à célula para direcionar o fluxo de elétrons. (SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M., 2000)

A Figura 18 ilustra uma célula eletrolítica. A oxidação (corrosão) ocorre no anodo e a redução no catodo e os elétrons transitam através do fio condutor, do anodo para o catodo. (ATKINS, 1997)

Tipicamente, a espessura do eletrodepositado varia de 0,1 a 0,3 μm . A

geometria da peça a ser recoberta influencia de forma decisiva a espessura da camada depositada. De forma geral, objetos com formas anguladas, tendem a formar depósitos mais espessos nos cantos vivos e mais finos nas regiões em vales. A corrente contínua é a responsável por este comportamento, pois esta flui mais densamente em regiões delgadas. Isso significa dizer que a distribuição da corrente (campo elétrico) na peça não é uniforme. Para manter a uniformidade na espessura do revestimento é preciso alterar a densidade de corrente. (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2000)

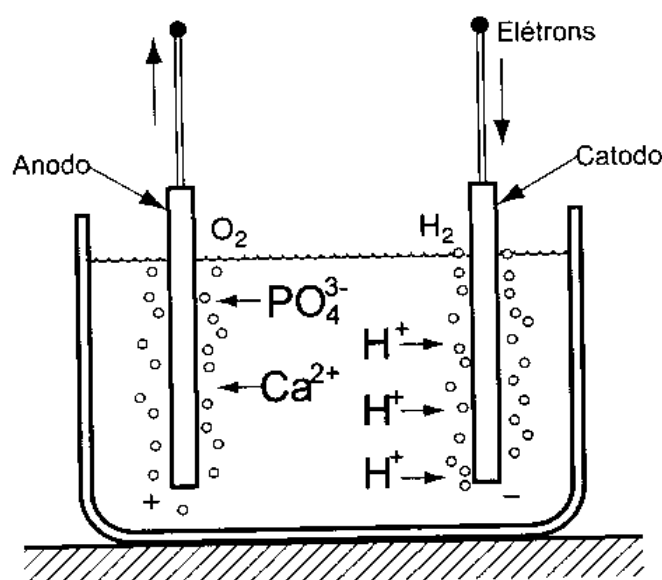


FIGURA 18- ESQUEMA MOSTRANDO O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO (GROOVE, 2002).

A eletrodeposição oferece um controle rígido da espessura do filme, assim como da uniformidade e da taxa de deposição, além de utilizar equipamentos baratos e simples e o processo ocorrer em baixas temperaturas. Como é utilizado um campo elétrico, o revestimento pode ser aplicado em superfícies de geometria

complexa, para revestimentos porosos ou deposição em áreas selecionadas.

(ATKINS, 1997)

O objetivo principal da aplicação de células eletrolíticas é a transformação de energia química (processos de oxidação e redução) em energia elétrica. Para que ocorra a condução da eletricidade, deve-se ter, portanto, um eletrólito e dois eletrodos interligados por um fio condutor. (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)

Uma das aplicações das células eletrolíticas está no processo de deposição controlada. A corrente elétrica ocorre por transferência de cargas na solução ou na interface entre o eletrólito e o eletrodo.

No estudo dos processos de deposição, a lei de Faraday é a mais importante. Quando uma corrente passa através da interface eletrodo-eletrólito, ocorrem reações de oxidação ou de redução nas quais o eletrodo pode ou não participar.

Segundo Faraday "a passagem de uma corrente elétrica para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica". De forma quantitativa, a lei de Faraday diz que "a magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa." (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)

Pode-se dizer, portanto, que segundo as leis de Faraday, a massa que se forma em um eletrodo durante o processo de deposição é diretamente proporcional à quantidade de carga que atravessa o circuito, ou seja, quando a corrente é mantida constante, a massa de material depositado é dada pela Equação 3:

$$m = \frac{E_q \cdot I \cdot t}{F} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde m é massa depositada, E_q é o equivalente em grama da espécie envolvida no processo (Mol do elemento depositado/número de elétrons envolvidos ou número de carga do íon), I é a corrente, t é o tempo de deposição e F é a constante de Faraday (96500C). Devido ao valor do E_q estar relacionado a um elemento químico e seu número de oxidação, não é possível aplicar esta equação para a deposição da HAp, que é um composto. (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)

As correntes catódicas (redução) correspondem à formação de depósitos no eletrodo e as correntes anódicas (oxidação) correspondem à remoção de depósitos do eletrodo. No processo de deposição, existe um consumo de energia para a formação dos núcleos de crescimento do material depositado, quando o eletrodo ainda não está revestido. Para a compensação deste gasto de energia, ocorre um aumento da corrente, quando o potencial é mantido constante. A partir do momento que o eletrodo sofre um recobrimento, a corrente diminui gradualmente.

O processo de deposição pode ser realizado em corrente constante ou em potencial constante (processo potencioestático). Através do processo potencioestático é possível depositar multicamadas (composições distintas) através de um único eletrólito. O tempo de deposição controla a espessura da camada.

Durante o processo eletroquímico ocorre movimentos de íons no eletrólito comandados pela difusão, convecção e migração.

A difusão ocorre devido ao gradiente de concentração dos íons na solução. Como o processo de deposição ocorre na interface eletrodo-eletrólito, esta região que consome os íons dissolvidos, possui uma concentração menor do que na solução. Quanto maior a corrente, maior o consumo do íon e a sua concentração tende a zero em uma corrente limite (muito elevada). Neste ponto, a difusão domina

o processo de deposição.

A convecção é devida ao movimento dos íons na solução provocado pela agitação da mesma. Esta convecção pode ser forçada através de um agitador ou pode ser provocada pelo gradiente de temperatura na solução.

A migração é o movimento dos íons do eletrólito comandado pela ação de campos elétricos ou diferença de potencial elétrico. (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)

Em uma interface eletrodo-eletrólito, a queda de potencial pode ser controlada através de um circuito externo. Para o processo de deposição, a região mais importante é esta interface, ou seja, a camada adjacente ao eletrodo que sofrerá a deposição, chamada de dupla camada elétrica. (TICIANELLI E GONZALEZ, 1998)

Quando um eletrodo metálico é imerso em um eletrólito, devido às suas cargas negativas, irá alterar a camada de solução imediatamente vizinha da sua superfície. Na tentativa de neutralização da camada, estado termodinamicamente estável, ocorre a atração de cargas opostas. Esta camada, adjacente ao eletrodo, é chamada de Camada Interna de Helmholtz (CIH) e é composta de íons ou moléculas adsorvidas, conforme ilustra a Figura 19.

Além dessa camada, existe uma outra composta por íons solvatados (envolvidos por moléculas de água), ligados ao eletrodo apenas por ligações eletrostáticas fracas. Esta segunda camada, que se estende desde a CIH até o seio da solução é chamada de Camada Externa de Helmholtz (CEH) ou Camada de Difusão. A camada de difusão é mais larga do que a CIH, variando entre 0,3 a 0,5 mm num ambiente sem agitação mecânica. Com agitação esta camada possui uma extensão entre 0,01 a 0,001 mm. Para além dessa camada existe o seio da solução onde os íons livres não sofrem interação com o eletrodo. (MUNFORD, 1998)

O processo de formação do depósito é dividido entre a formação dos núcleos

e o crescimento do depósito a partir desses núcleos. Os íons do eletrólito presentes na solução e na dupla camada elétrica são solvatados. Inicialmente estes íons são adsorvidos na superfície do eletrodo metálico, formando os núcleos e, o crescimento de diversos núcleos dá origem à formação de grãos. A formação dos grãos aumenta a área superficial do eletrodo que se torna mais eletroativo, já que esses íons adsorvidos não são neutralizados, impondo um aumento da corrente. Quando as bordas dos grãos se encontram, a corrente diminui, devido à diminuição da área superficial eletroativa do eletrodo. Quando a taxa de reação (deposição) passa a ser totalmente controlada pelo processo difusivo, a corrente tende a um valor estacionário. (MUNFORD, 1998)

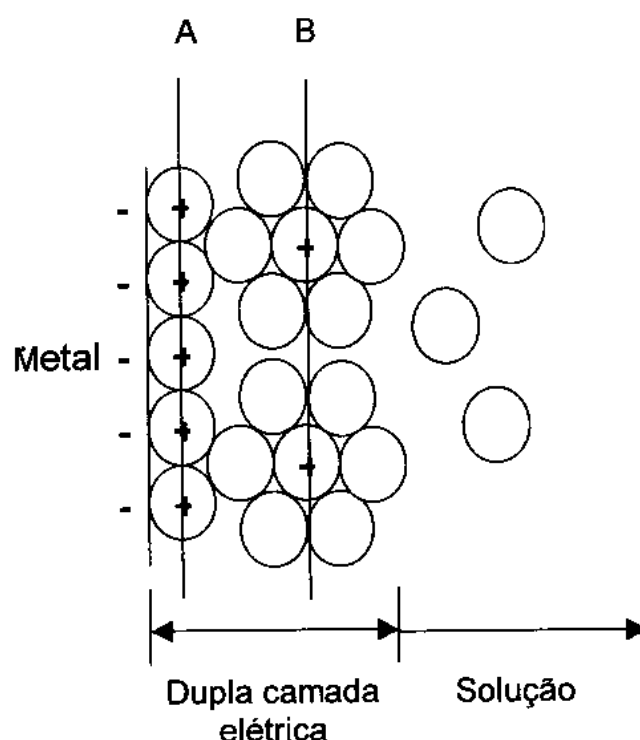


FIGURA 19 – ESQUEMA ILUSTRANDO A DUPLA CAMADA ELÉTRICA FORMADA POR ÍONS ADSORVIDOS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO METÁLICO E POR ÍONS SOLVATADOS. (A) CAMADA INTERNA DE HELMHOLTZ, (B) CAMADA EXTERNA DE HELMHOLTZ.

Durante o processo de eletrodeposição, pode ocorrer a evolução de hidrogênio no eletrodo que sofrerá a deposição. Em alguns casos, essas bolhas são cobertas pelo depósito gerando porosidade no revestimento.

A eficiência da corrente ou eficiência do catodo é definida como a razão entre a quantidade de material depositado e a quantidade de material que teoricamente se espera depositar através da lei de Faraday. (SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M., 2000)

2.6.1 Eletrodeposição de hidroxiapatita

Segundo ROSMANINHO et al., 2005, a deposição e adesão de cristais de fosfato de cálcio sobre uma superfície sólida é resultado da competição entre diferentes tipos de interações envolvendo esses cristais, a superfície a ser depositada, o solvente e qualquer outro soluto presente no sistema. O mecanismo de deposição pode ser dividido em várias etapas onde todos os fatores podem ser incluídos. O processo tem início com a formação, sob aquecimento de fosfato de cálcio. Inicialmente, os íons de cálcio e de fosfato se transformam em fosfato de cálcio amorfo (ACP) o qual se transforma em octa-fosfato de cálcio (OCP) e, finalmente em hidroxiapatita (HAp) que é a forma termodinamicamente mais estável do fosfato de cálcio. A formação desse material pode ser associada ao aumento da turbidez da solução, que indica o aparecimento das partículas na solução. As partículas de HAp, juntamente com os íons de outras espécies presentes, são

transportados para a superfície aquecida, à qual podem se aderir, dependendo das forças estabelecidas entre essas partículas e a superfície. As forças responsáveis pela adesão do fosfato de cálcio sobre a superfície de um metal aquecido são as interações de van der Waals (VW), as forças de interação eletrostáticas de dupla camada (EL), as forças de interação ácido-base de Lewis (AB) e os movimentos Brownianos (Br).

Após a primeira camada ser formada sobre a superfície sólida, outras partículas se aproximam, vindas da solução, e se aderem sobre esta camada, desenvolvendo a estrutura do revestimento que depende da estrutura da primeira camada que, por sua vez, depende das propriedades superficiais do metal e das partículas e íons presentes na solução. Portanto, pode-se afirmar que o processo de deposição envolve não apenas a adesão das partículas, mas também o crescimento das mesmas. Com o aumento do tempo de deposição, o revestimento alcança uma estrutura mais consolidada e estável. (ROSMANINHO et al., 2003)

Fluidos Corpóreos Sintéticos (SBF), preparados através da análise química dos fluidos corpóreos humanos, possui concentrações iônicas próximas àquelas dos constituintes inorgânicos do plasma sanguíneo humano. Essa solução foi primeiramente usada para provar a similaridade entre o comportamento *in vivo* e *in vitro* da deposição de fosfatos de cálcio sobre vitrocerâmicos. Nestes estudos ficou provado que ocorre deposição de apatitas similares às encontradas no tecido ósseo.

A HAp em pó para aplicações como biocerâmico vêm sendo sintetizada através de cristalização em soluções aquosas. Sabe-se que a HAp é o composto menos solúvel e mais estável dos fosfatos de cálcio em soluções aquosas com valores de pH superiores a 4,2. Os pós sintetizados em meio altamente alcalino possuem alta estabilidade térmica e a sua pureza permanece mesmo em altas

temperaturas (entre 1100°C e 1300°C). A precipitação de HAp em meios ácidos ou neutros é mais complicada. (BAYRAKTAR, 2000).

2.6.2 Tratamentos Superficiais do Substrato Anterior à Deposição

O principal mecanismo de aderência do revestimento no substrato é a ancoragem mecânica. Portanto, a superfície do substrato deve ser adequadamente preparada antes de receber a camada de revestimento. A qualidade dessa ancoragem interfere, de forma diretamente proporcional, na adesão do filme depositado. Em alguns casos, a rugosidade do substrato influencia, também, a rugosidade do revestimento.

Segundo a norma ASTM de 2004 o preparo da superfície do substrato consiste, basicamente, em limpeza, texturização, formação de camada de ligação e pré-aquecimento.

Antes do início de qualquer processo de revestimento, é preciso eliminar qualquer contaminante presente na superfície para que se consiga a maior aderência possível do revestimento ao substrato. Desta forma, a superfície deve estar limpa e isenta de umidade, ferrugem, crostas de óxidos, óleos, graxas e tintas.

Superfícies metálicas expostas ao ar, idealmente limpas podem existir somente por alguns segundos, formando, instantaneamente, um filme de óxidos, sobre o qual serão acrescidas camadas de água, graxa, óleo, pó e de gases adsorvidos. Este conjunto é chamado de Superfície Real. De forma geral, a

superfície real é constituída por: partículas de pó, camada de graxa e de óleo, camada de água adsorvida, íons de oxigênio e moléculas de gases, camada de óxido, impurezas metálicas.

Existem vários processos de limpeza, dependendo da qualidade esperada do revestimento, tanto de ordem técnica como de ordem econômica. Portanto, é extremamente importante a caracterização do tipo de limpeza necessária. A norma mais adotada no Brasil é a Sueca SIS 0559900/1967 e a ABNT NBR 6405. Estas normas prevêm a inspeção das superfícies através de padrões que podem ser comparados visualmente.

E importante que o grau de limpeza da superfície seja mantido até que se dê início ao processo de revestimento. Portanto, a superfície deve ser protegida contra contaminações advindas de transporte, armazenamento e manuseio inadequado, sob pena de recontaminação da mesma.

A limpeza química pode ser subdividida em três categorias: detergência, desengraxamento e decapagem ácida.

A detergência ou limpeza alcalina é um dos meios mais efetivos e a composição e natureza dos compostos variam de acordo com o material.

O desengraxamento é realizado através a utilização de solventes a quente de alto custo. Este processo sempre deixa resíduos após a evaporação, sendo que muitos deles são inflamáveis.

A decapagem ácida deve ser realizada imediatamente após o desengraxamento. Os ácidos utilizados são:

- 1-ácido sulfúrico comercial na concentração de 5 a 25% em peso.
- 2-ácido clorídrico comercial na concentração de 25 a 50 % em volume.
- 3- ácido fosfórico comercial na concentração de 15 a 40 % em peso.

O principal problema deste tipo de tratamento é a ocorrência de corrosão após a decapagem sendo, então, necessário a passivação da superfície, que irá neutralizar o banho ácido, seguida de uma secagem com ar quente.

A limpeza mecânica baseia-se no princípio da abrasão, ou seja, desgaste da superfície, utilizando-se um material de maior dureza. O jateamento abrasivo é o mais recomendado, onde partículas de material como partículas de alumina seca ou molhada ou limalhas de ferro, são impingidas sobre a superfície através de ar comprimido.

Os principais parâmetros para jateamento abrasivo são o tipo de equipamento (pressão ou sucção), tipo e condições do abrasivo (angular ou não esférico), ângulo (45°), distância de entre o abrasivo e o substrato (maiores do que 100 mm), pressão (de 0,4 MPa a 0,6 MPa), e tempo (cerca de 3 segundos).

A proporção de abrasivo na solução deve ser na ordem de 20 a 30% em volume. Após a limpeza mecânica a superfície deve ser limpa com aspirador, ar comprimido ou escova, para a eliminação dos resíduos.

Após a limpeza, a superfície deve ser preparada para apresentar uma rugosidade apropriada para que ocorra uma adesão satisfatória do revestimento ao substrato. As superfícies devem sofrer um processo de texturização superficial. Quanto maior o número de picos e vales dentro de um espaço, maior será o efeito de ancoragem. A textura superficial pode ser medida através de um rugosímetro.

Em alguns casos, a camada de ligação pode ser necessária para melhorar as propriedades de adesão. Tipicamente os materiais de ligação são aqueles que têm afinidade para formar, com o material do substrato, uma forte ligação interatômica, física ou de difusão. Na prática as ligas de Ni-Al são as mais usadas como camada de ligação. Isso se deve às suas características em altas temperaturas e sua

aplicação ser menos dependente de técnicas de operação. Ela adere bem em vários substratos, incluindo aços ao carbono e aços inoxidáveis. Normalmente, o substrato deve ser aquecido para remover condensação da superfície. Espessuras de 0,005 mm a 0,0125 mm são, geralmente, recomendadas. Na prática corrente, a espessura da cama de ligação é da ordem de 1/10 da espessura da camada do revestimento esperado.

O pré-aquecimento do metal base tem mostrado melhorar a adesão do revestimento. As temperaturas podem variar de 80°C e 120°C. Em alguns casos, o pré-aquecimento previne a condensação de vapor d'água e em outros pode retardar o resfriamento das partículas para melhorar o contato substrato-partícula e promover ligação térmica. No entanto, cuidados devem ser tomados, pois altas temperaturas por tempos longos, podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos. (ASTM, 2004)

2.7 Caracterização do Revestimento

A caracterização do filme depositado pode ser mecânica ou superficial. Neste tópico, apenas as caracterizações superficiais relacionadas aos ensaios realizados são abordadas.

2.7.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Imagens obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura têm alta

resolução e profundidade de campo, com qualidade tridimensional e pode operar em aumentos que vão de 10 a 300000x. Não apenas informações topográficas podem ser adquiridas pelo MEV, mas também informações sobre a composição em regiões próximas à superfície.

O MEV funciona por rastreamento de um feixe de elétrons de relativamente alta energia (5 a 100keV) sobre uma amostra. Elétrons de baixa energia são emitidos de cada ponto por onde o feixe de elétrons passa. A intensidade de emissão dos elétrons secundários é uma função da composição atômica da amostra e da geometria das amostras em observação. Devido à baixa penetração dos feixes de elétrons, MEV é uma análise apenas superficial como rugosidade, textura e porosidade. Um esquema do funcionamento de um MEV pode ser visto na Figura 20. Materiais não condutivos são, geralmente, recobertos com uma fina camada metálica para minimizar o acúmulo de cargas negativas do feixe de elétrons. (RATNER et al., 1996).

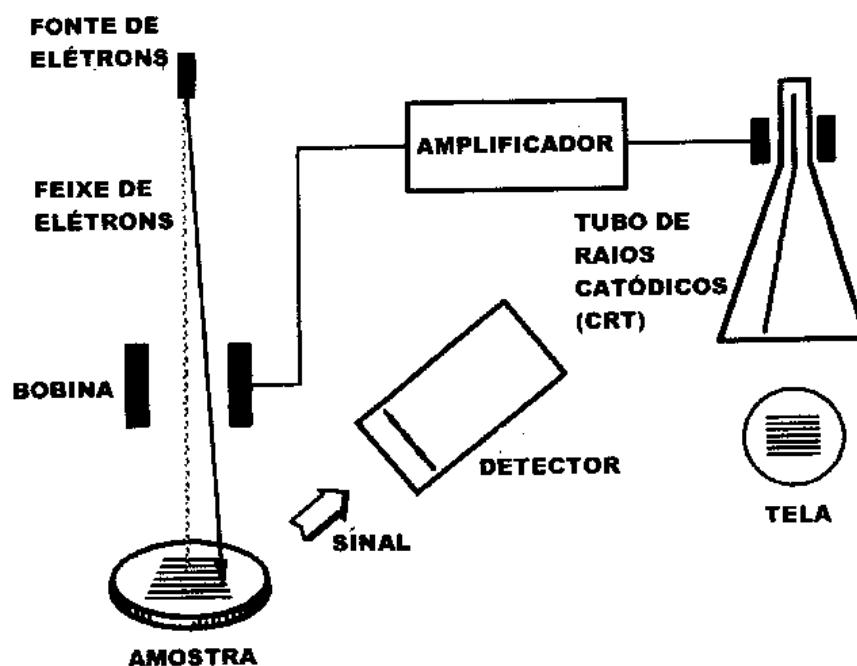


FIGURA 20 - DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DA OPERAÇÃO DE UM MEV.
(BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

2.7.2 Microscópio Ótico

Há uma grande variedade de tipos de microscópios ópticos, mas todos são compostos de uma parte ótica formada por um conjunto de lentes ou meios transparentes que conduzem o feixe luminoso usado na microscopia.

O microscópio ótico é um instrumento simples, sendo uma extensão dos olhos humanos, viabilizando a observação de estruturas menores do que 0,1 mm. Através de um microscópio ótico comum, pode-se observar a morfologia e o tamanho de partículas em amostras.

Não existem requisitos específicos para preparação das amostras e o limite máximo teórico do poder de resolução dos equipamentos comuns é de cerca de 0,2 μm , utilizando luz branca (não polarizada). Os microscópios modernos permitem uma ampliação de imagem de até 5000x. No entanto, através da utilização deste equipamento, não se pode revelar maiores detalhes do material analisado com um aumento de 5000x, do que em um aumento de 1400x. (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992)

Ao contrário do MEV, o microscópio ótico não fornece imagens com profundidade de foco, o que dificulta a análise de amostras que possuam geometrias complexas (não planas).

2.7.3 Determinação da Rugosidade Superficial

A determinação da rugosidade é de fundamental importância em processos, pois é a rugosidade de uma superfície que determina seu coeficiente de fricção quando em contato com outra. A rugosidade de uma superfície define sua aparência e como se comporta em contato com outra ou em relação ao revestimento ou selagem. Rugosidade é também extremamente importante na fixação de materiais em tecidos duros. (SILVA, 2001)

De acordo com a norma ABNT NBR 6405, os principais parâmetros de avaliação da rugosidade são:

- Rugosidade média (R_a): média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição;

- Rugosidade média (R_z): média aritmética de 5 valores da rugosidade parcial Z , que é definida como a soma dos valores absolutos das ordens dos pontos de maior afastamento, acima da linha média, existente dentro de um comprimento de amostragem. Este valor corresponde à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, dentro do comprimento de amostragem;
- Máxima Distância Pico Vale (R_y): é a soma da máxima altura e máxima profundidade de rugosidade, dentro do comprimento de avaliação.

Uma complicação no uso de parâmetros de rugosidade está na diferenciação entre porosidade e rugosidade e também na apreciação da diferença entre a amplitude média ou rugosidade média, R_a , e a natureza da rugosidade, como ilustrado na Figura 21. (RATNER et al., 1996)

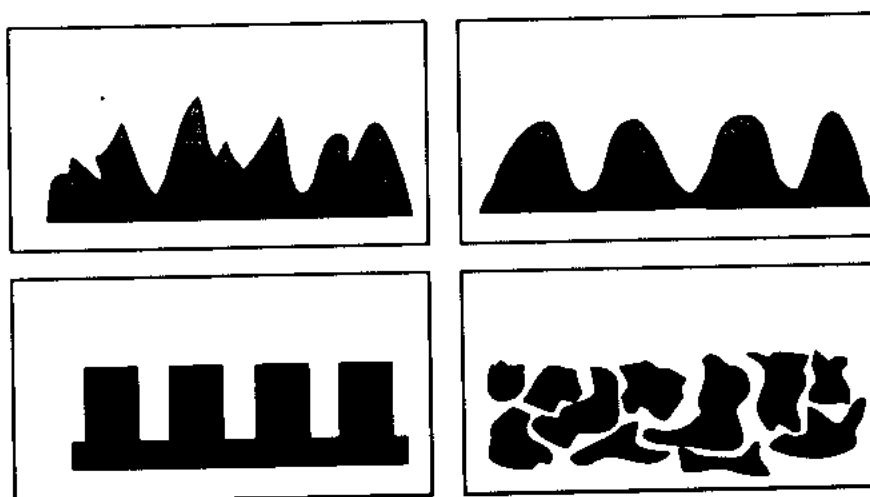


FIGURA 21– ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO SUPERFÍCIES COM A MESMA RUGOSIDADE SUPERFICIAL MÉDIA (R_a), PORÉM COM DIFERENTES TOPOGRAFIAS. (RATNER et al., 1996)

Rugosímetros medem a rugosidade através do movimento de uma ponta de diamante sobre a superfície da amostra de interesse, como mostra o esquema da Figura 22.

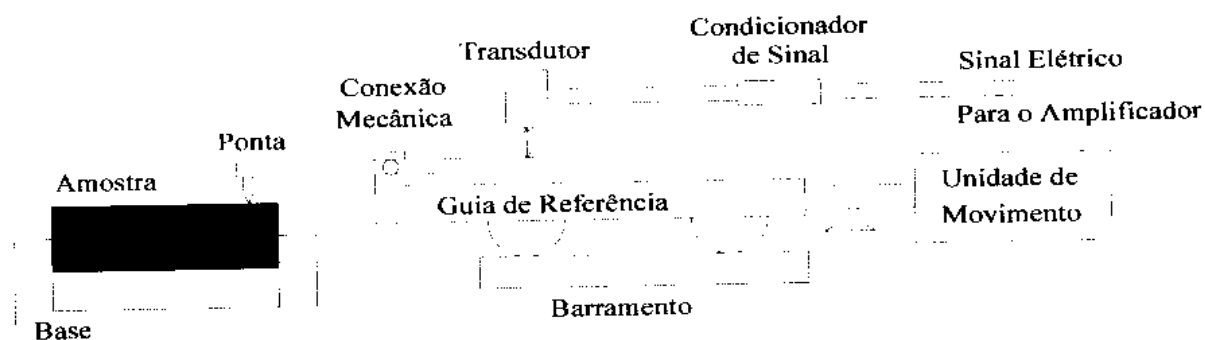


FIGURA 22 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM RUGOSÍMETRO.
(FERNANDES, 1999)

Nenhuma preparação anterior da amostra é necessária e praticamente qualquer amostra, que não é deformada pela ponta, pode ser mapeada rapidamente. O traçado da superfície é digitalizado e armazenado em um computador para visualização em uma tela ou para impressão. A força aplicada na ponta pode ser monitorada para não causar danos em superfícies delicadas. O peso aplicado varia, geralmente, de poucos miligramas a dezenas de miligramas. Pequenas regiões podem ser localizadas com o auxílio de um microscópio ou câmera montados sobre o rugosímetro. O raio típico de uma ponta é de cerca de $3\mu\text{m}$, mas raios ainda menores são disponíveis. (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992)

3 METODOLOGIA

Este capítulo mostra a preparação do substrato (cátodo), das soluções para a deposição (eletrólitos), a aparelhagem e os parâmetros utilizados no processo. Também são descritos os procedimentos utilizados para a caracterização superficial e interfacial do filme de hidroxiapatita formado sobre o aço inox 316L.

3.1 Eletrodeposição de Hidroxiapatita sobre aço inox 316L

A seguir, será descrito o equipamento utilizado para a eletrodeposição da HAp, assim como os eletrodos, eletrólitos e parâmetros do processo.

3.1.1 Eletrodos

Alguns cuidados foram tomados como a utilização de luvas para o manuseio dos eletrodos, a fim de não contaminar as superfícies dos mesmos.

Os catodos, substratos para a deposição, foram confeccionados em aço inoxidável 316L em forma de chapas e parafusos. As dimensões das chapas foram de 40 mm x 12 mm x 1 mm. Os parafusos utilizados foram confeccionados de acordo com o modelo Branemark com comprimento de 12 mm e 2 mm de diâmetro. A Figura 23 mostra as duas configurações dos catodos utilizadas.

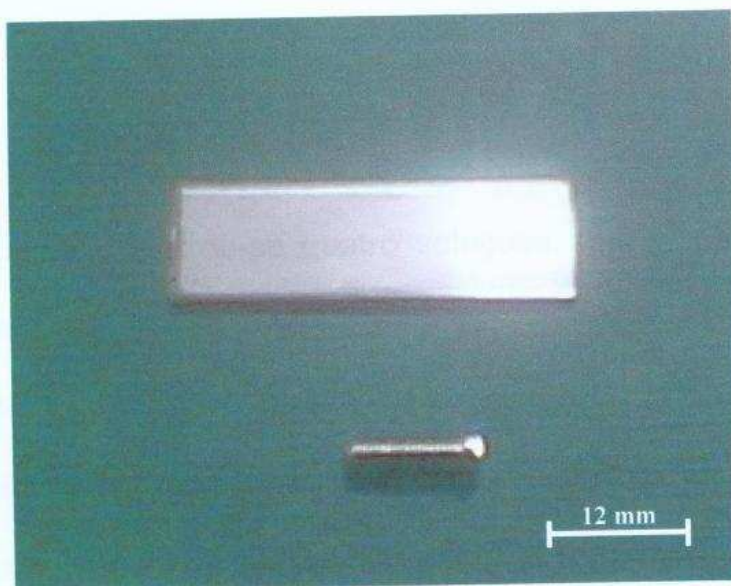


FIGURA 23– ELETRODOS (CATODOS) DE AÇO INOX 316L UTILIZADOS PARA A ELETRODEPOSIÇÃO DE HAP.

As peças sofreram tratamentos superficiais para garantir a retirada de contaminantes e de óxidos, favorecendo a deposição dos cristais de HAp.

O procedimento para a preparação de cada peça metálica foi a seguinte (ACESITA,2005)

1. Limpeza com água destilada e 2% de detergente em ultrassom por 5 minutos;
2. Decapagem e ativação: Imersão em solução de ácido nítrico 15% em volume e ácido fluorídrico 2% em volume, a 60°C, durante 5 minutos;
3. Limpeza em água destilada e imersão imediata no eletrólito para deposição.

Optou-se por um contraeletrodo de grafite (anodo) por ser este um material inerte, geralmente utilizado em células eletrolíticas onde o anodo não deve participar

da reação.

3.1.2 Eletrólitos

Para a deposição utilizou-se quatro soluções aquosas, cujas composições são mostradas nas Tabelas 8, 9, 10 e 11.

Uma das deposições foi realizada através do método chamado biomimético que consiste na eletrodeposição através de solução sintética SBF (Simulated Body Fluid) cuja composição química é semelhante àquela do plasma sanguíneo. O pH e a temperatura também foram mantidos em valores iguais ao do corpo humano, ou seja pH de 7,4 e temperatura de 37°C. Esta solução, segundo VERCIK et al., 2003, permite a deposição de diferentes fases de fosfatos de cálcio que possuem características benéficas para a formação óssea.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SBF (Simulated Body Fluid).

Ordem	Reagente	Quantidade (g/L)	Pureza (%)
1	NaCl	6,547	99,5
2	NaHCO ₃	2,268	99,5
3	KCl	0,373	99,0
4	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,178	99,5
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305	98,0
6	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,368	99,0
7	Na ₂ SO ₄	0,071	99,2
8	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₃	6,057	99,2

FONTE: BAYRAKTAR D., 2000

A preparação da SBF seguiu as seguintes etapas, de acordo com BAYRAKTAR D., 2000:

1. Em 700 mL de água deionizada, adiciona-se os componentes um a um,

na ordem especificada na tabela e após completa dissolução do componente anterior;

2. Após a adição do quinto componente ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), corrige-se o pH com a adição de HCl 37% vol. (cerca de 15 mL de um total de 40 mL a ser utilizado). O HCl restante deve ser adicionado no final da mistura (25 mL);
3. Após a adição do oitavo componente, a solução deve ser aquecida a 37°C e titulada para a correção de pH em 7,4, com a adição de HCl, 1M. Durante a correção do pH deve ser adicionada continuamente água deionizada até que se complete 1 L de solução.

A segunda solução de cálcio e fosfato, chamada de SOL1 apresentou a composição mostrada na Tabela 9 e foi usada na proporção 1:1:1/2, na ordem que os compostos aparecem na tabela.

TABELA 9 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE CÁLCIO E FOSFATO (SOL1).

Reagente	Concentração	Quantidade
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,5M	20mL
H_3PO_4	0,3M	20mL
$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{HOH}$ (ac. Láctico)	1M	10mL
FONTE: SILVA et al, 2001.		

A terceira solução de cálcio e fosfato, chamada de SOL2 apresentou a composição mostrada na Tabela 10 e foi utilizada na proporção 1:1 dos componentes.

TABELA 10 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DE CÁLCIO E FOSFATO (SOL2).

Reagente	Concentração	Quantidade
CaCl ₂ .2H ₂ O	1 M	40mL
NH ₄ H ₂ PO ₄	1,5 M	40mL

FONTE: KANNAN, 2002

A SMUF (Simulated Milk Ultra Filtrate), a quarta solução de cálcio e fosfato, simula a composição mineral do leite, Tabela 11, principal fonte de fosfatos para a produção de hidroxiapatita que é o principal componente mineral do osso.

A SMUF é uma solução aquosa, cujo valor de pH foi ajustado em 6,7 com o auxílio de NaOH 0,5 M e mantida em 5°C por uma noite antes de sua utilização. (BENDICHO, et al., 2002)

TABELA 11 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SMUF (SIMULATED MILK ULTRA FILTRATED).

Item	Concentração (g/L)
Lactose	50,00
Fosfato de potássio	1,58
Citrato de tripotássio	0,98
Sulfato de potássio	0,18
Citrato de trisódio	1,79
Cloreto de cálcio dihidratado	1,30
Citrato de magnésio	0,38
Carbonato de potássio	0,30
Cloreto de potássio	1,00

FONTE: BENDICHO, et al., 2002

Os procedimentos para as deposições utilizando cada uma das soluções estão descritos nas Tabelas 12, 13 e 14.

TABELA 12– PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO EM PARAFUSOS PARA A SBF, SMUF E SOL 2.

Solução	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (A)
SMUF	45	60	25,0	0,01-0,05
SBF	15	60	25,0	0,01-0,05
SOL 2	25	60	25,0	0,01-0,05

TABELA 13– PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO EM PLACAS PARA A SOL 1.

Solução 1	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (A)
Placa A	45	60	5,0	0,01-0,04
Placa B*	45	60	15,0	0,01-0,05
Placa C	45	60	15,0	0,18–0,20
Placa D	45	60	10,0	0,18-0,20
Placa E	45	60	20,0	0,06–0,08
Placa F	45	60	25,0	0,18–0,20

*Solução com mais de 20 dias em estoque.

TABELA 14 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO EM PARAFUSOS PARA A SOL 1.

Solução 1	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (A)
Parafuso 1*	15	60	25,0	0,01-0,05
Parafuso 2*	15	60	25,0	0,01-0,05
Parafuso 3**	15	60	25,0	0,01-0,05
Parafuso 4*	25	60	25,0	0,01-0,05
Parafuso 5*	60	60	25,0	0,01-0,05

*Anodo de grafite

**Anodo de platina

Os parafusos 2 e 3 foram imersos em solução de NaOH 5M, durante 24 horas e à temperatura ambiente, após a deposição. A imersão é necessária para que ocorra a conversão de monelita (CaHPO_4) em hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). (ROSMANINHO et al., 2003)

Os parafusos e as placas foram pesados em balança analítica antes e depois da deposição, para verificação da quantidade de material depositado.

3.1.3 Processo de eletrodeposição

O equipamento e o arranjo para o processo de deposição foram sempre os mesmos e está esquematizado na Figura 24. A distância entre os eletrodos foi mantida constante e igual a 30 mm.

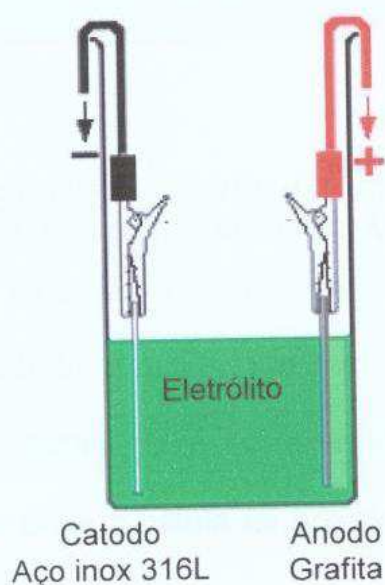


FIGURA 24– ESQUEMA DA CÉLULA USADA PARA AS DEPOSIÇÕES DE HAp.

A corrente foi aplicada utilizando-se uma fonte digital ICEL modelo PS4000 que permitiu o controle do potencial e da corrente, como mostra a Figura 25.



FIGURA 25– FONTE DIGITAL CORRENTE ALTERNADA - CORRENTE CONTÍNUA, ICEL PS4000 UTILIZADO PARA A DEPOSIÇÃO DE HAp.

As Figuras 26 e 27 mostram a montagem da célula com o parafuso de aço inoxidável na posição do catodo. Pode-se também, visualizar o anodo de grafite e o de platina. O controle da temperatura do eletrólito foi realizado através de um aquecedor com termostato onde a célula foi posicionada e através de aferição por termômetro.



FIGURA 26- POSICIONAMENTO DOS ELETRODOS COM CATODO DE PARAFUSO (SETA) E ANODO DE GRAFITA.



FIGURA 27- POSICIONAMENTO DOS ELETRODOS COM CATODO DE PARAFUSO (SETA) E ANODO DE PLATINA.

3.2 Caracterização superficial do Filme

A caracterização do filme foi realizada através de análise superficial em microscópio ótico, eletrônico de varredura e rugosímetro.

3.2.1 Microscopia Ótica

Para a microscopia ótica foram observados parafusos e placas com deposições que tiveram variáveis de tempo, voltagem e corrente.

Os aumentos utilizados para o estudo, foram de 200, 500 e 1000 vezes, a fim de comparar as diferentes morfologias.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a microscopia eletrônica foram observados dois parafusos com deposições em 25 V, com anodos de grafita e tempos de deposição de 15 e 60 minutos a fim de se observar como a variável tempo interferiu na textura.

3.2.3 Rugosidade superficial

A Figura 28 mostra a análise da rugosidade superficial sendo realizada em rugosímetro Taylor Hobson, pertencente ao Laboratório de Metrologia do Curso de Engenharia Mecânica da PUCPR.

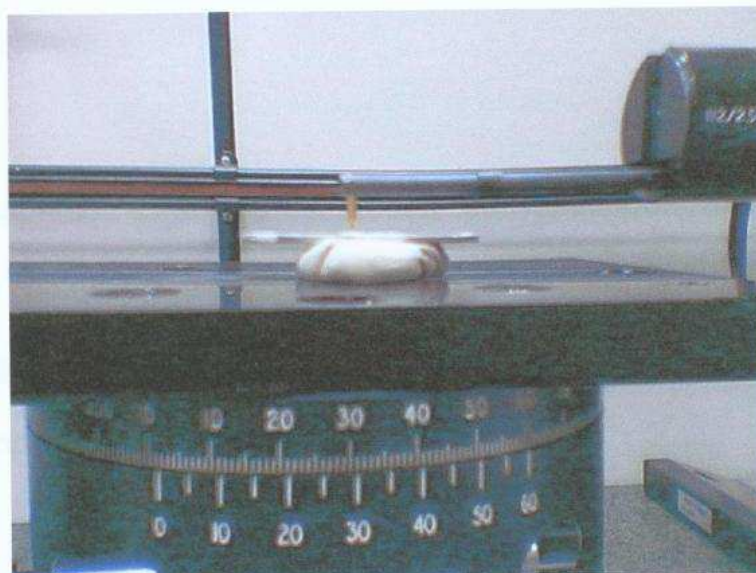


FIGURA 28- POSICIONAMENTO DA PLACA REVESTIDA PARA A ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL.



4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das eletrodeposições realizadas nas placas e nos parafusos, relacionados à quantidade de massa depositada, rugosidade superficial e textura das superfícies vinculadas às diferentes voltagens e tempos de deposição.

4.1 Eletrodeposição

A Figura 29 mostra uma placa e um parafuso após o processo de deposição. As placas foram mascaradas nas extremidades, de forma que apenas o centro sofreu deposição.



FIGURA 29– PLACA E PARAFUSO DE AÇO INOX 316L, REVESTIDOS COM HAp.

As Tabelas 15, 16 e 17 mostram os resultados das massas depositadas nas placas e nos parafusos.

TABELA 15– VARIAÇÃO DE MASSA DOS PARAFUSOS PARA A SBF, SMUF E SOL 2.

Solução	Massa pré-deposição ($\pm 0,0001\text{g}$)	Massa pós-deposição ($\pm 0,0001\text{g}$)	Massa depositada ($\pm 0,0001\text{g}$)
SMUF	0,7638g	0,7682	0,0044
SBF	0,7638g	0,7657	0,0019
SOL 2	0,7638g	0,7705	0,0067

Após o processo, constatou-se que os eletrólitos SMUF e SBF não apresentaram resultados satisfatórios de deposição visto que não foi possível a identificação de cristais na superfície dos catodos e a variação de massa, mostrada na Tabela 15, foi insignificante.

Os catodos imersos na SOL 2 apresentaram uma variação de massa levemente superior às anteriores. Nessas amostras foi possível a identificação de algumas regiões revestidas, mesmo a olho nu.

TABELA 16– VARIAÇÃO DE MASSA DAS PLACAS PARA A SOL 1.

Solução 1	Massa pré-deposição ($\pm 0,0001\text{g}$)	Massa pós-deposição ($\pm 0,0001\text{g}$)	Massa depositada ($\pm 0,0001\text{g}$)
Placa A	5,3819	5,4010	0,0191
Placa B*	5,3821	5,4786	0,0965
Placa C	5,3819	5,4896	0,1077
Placa D	5,3822	5,6269	0,2447
Placa E	5,3821	5,4135	0,0314
Placa F	5,3818	5,5314	0,1496

*Solução com mais de 20 dias em estoque.

Analisando a Tabela 16, constata-se que a tensão e a corrente influenciam na quantidade de massa depositada.

As deposições foram realizadas mantendo-se o tempo constante de 45 minutos e a temperatura constante de 60°C. As tensões aplicadas variaram de amostra para amostra, mas permaneceram constantes durante a deposição.

Nota-se que com a tensão de 10,0 V (placa D), é a mais eficiente em termos de quantidade de massa depositada. A intensidade de corrente nas placas C, D e F variou entre 0,18 A e 0,20 A, embora tenham trabalhado em tensões diferentes, 15,0 V, 10,0 V e 25,0 V, respectivamente, demonstrando a influência da tensão na quantidade de material depositado. Além disso, comparando-se essas placas com

as demais, nota-se também a influência da intensidade de corrente, visto que os maiores valores de massa depositada estão concentrados nas placas C, D e F.

Analisando-se as placas C, D e F nota-se que existe um ponto ótimo de deposição, não relacionada com o aumento da tensão aplicada. Para as tensões analisadas, este ponto ótimo está em 10,0 V.

O valor da massa depositada na placa E está fora do esperado. Esse comportamento pode ter sido devido à uma decapagem ineficiente na região do depósito, o que aumentou a resistência do catodo, indicado pela diminuição da intensidade de corrente em relação às demais (tensão = resistência x corrente).

A placa A não apresentou depósito visível e, após a pesagem, como mostra a Tabela 16, houve uma menor deposição em relação às demais. Isso indica que tensões aplicadas muito baixas, como a de 5,0 V, não são suficientes para que ocorra a deposição.

TABELA 17– VARIAÇÃO DE MASSA DOS PARAFUSOS PARA A SOL 1.

Solução 1	Massa pré-deposição ($\pm 0,0001\text{g}$)	Massa pós-deposição ($\pm 0,0001\text{g}$)	Massa depositada ($\pm 0,0001\text{g}$)
Parafuso 1*	0,7638	0,7782	0,0144
Parafuso 2*	0,7638	0,7758	0,0120
Parafuso 3**	0,7638	0,7677	0,0039
Parafuso 4*	0,7638	0,7787	0,0149
Parafuso 5*	0,7638	0,7747	0,0109

*Anodo de grafita

**Anodo de platina

Analisando os resultados mostrados na Tabela 17, verifica-se que, excetuando-se o parafuso 3, não ocorreu uma variação significativa de massa depositada. Tendo em vista que a única variável foi o tempo de deposição, pode-se concluir que este parâmetro não interfere significativamente na quantidade de depósito, mas sim na qualidade do mesmo, como será discutido mais adiante.

O parafuso 3 foi depositado com a utilização de um anodo de platina. A baixa quantidade de massa depositada pode ser atribuída ao tamanho do anodo bem menor do que o do anodo de grafita. Devido à dificuldade de obtenção de anodos de platina com dimensões adequadas, decidiu-se continuar as deposições com anodos de grafita.

4.2 Microscopia Ótica

Neste tópico são mostradas as fotografias, Figuras 30 a 39, obtidas na análise em microscópio ótico dos depósitos em placas e parafusos. As melhores resoluções foram encontradas em ampliações de 200 x, 500x e 1000x.

As Figuras 30 e 31 mostram as fotografias em microscópio ótico da placa B, cujo eletrólito foi a solução em estoque por mais de 20 dias. Nota-se, na ampliação de 1000x, a formação de cristais alongados.

Como já discutido anteriormente, a massa depositada nesta placa foi inferior a depositada na placa onde se utilizou a solução nova, nas mesmas condições. Pode-se constatar também que, a intensidade de corrente foi inferior na placa B em relação à placa C, demonstrando que uma solução em estoque diminui a eficiência

de deposição, devido à sua degradação em função do tempo.

As Figuras 32 e 33 mostram a placa C onde pode-se verificar uma porosidade elevada do revestimento e a presença de canais interconectados.

O revestimento da placa D, Figuras 34 e 35, mostra cristais arredondados e aglomerados. A imagem mostra depósitos em mais de uma camada.

Devido à heterogeneidade do revestimento na placa E, Figuras 36 e 37, não foi possível distinguir o formato dos cristais depositados através da microscopia ótica. O processo de deposição nesta placa apresentou um comportamento diferenciado com pouca massa depositada e com uma intensidade de corrente fora do padrão observado nas demais deposições.

Dentre os depósitos apresentados, o da placa F, Figuras 38 e 39, apresenta uma maior homogeneidade. Pode-se verificar a presença de cristais arredondados como os verificados nas placas C e D que apresentaram a mesma intensidade de corrente (0,18 A a 0,20 A) durante a deposição. Dentre as três placas, a F apresentou uma imagem mais nítida.

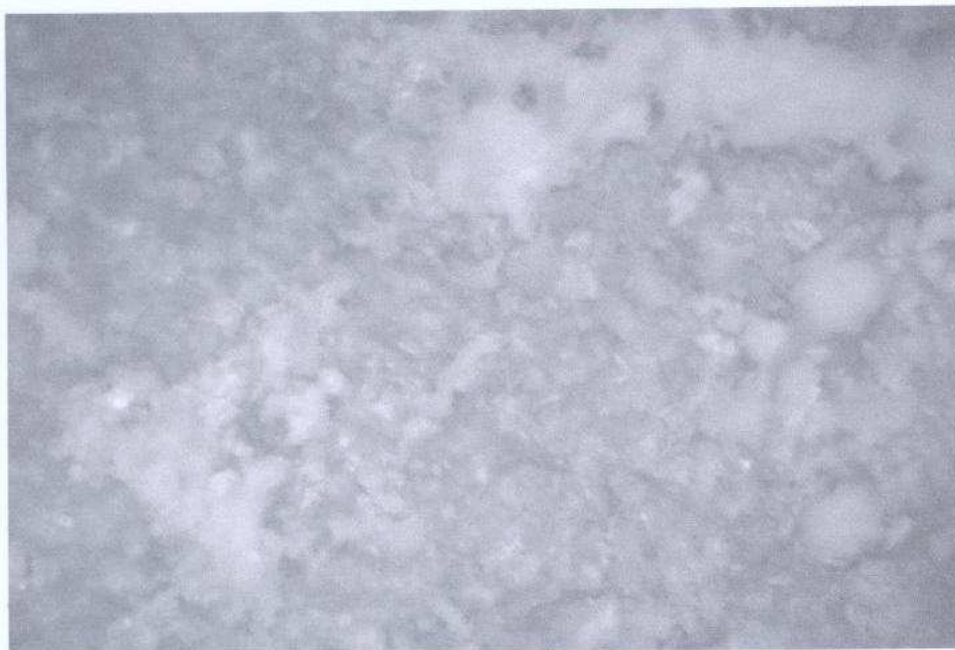


FIGURA 30– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA B (15,0V, 45 MIN., SOL 1 ESTOCADA POR MAIS DE 20 DIAS), 200x.

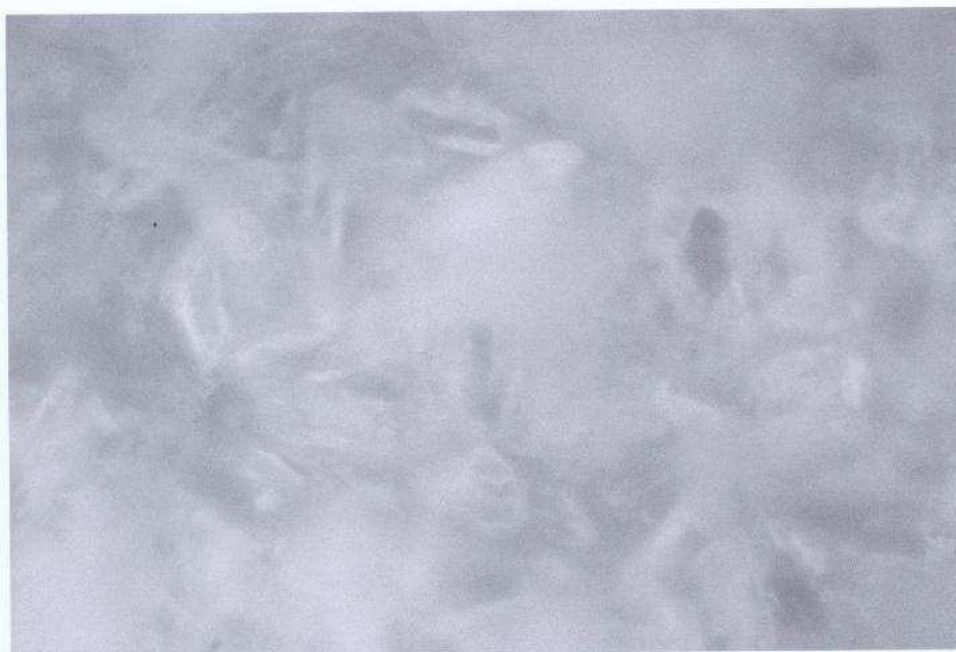


FIGURA 31– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA B (15,0V, 45 MIN., SOL 1 ESTOCADA POR MAIS DE 20 DIAS), 1000x.

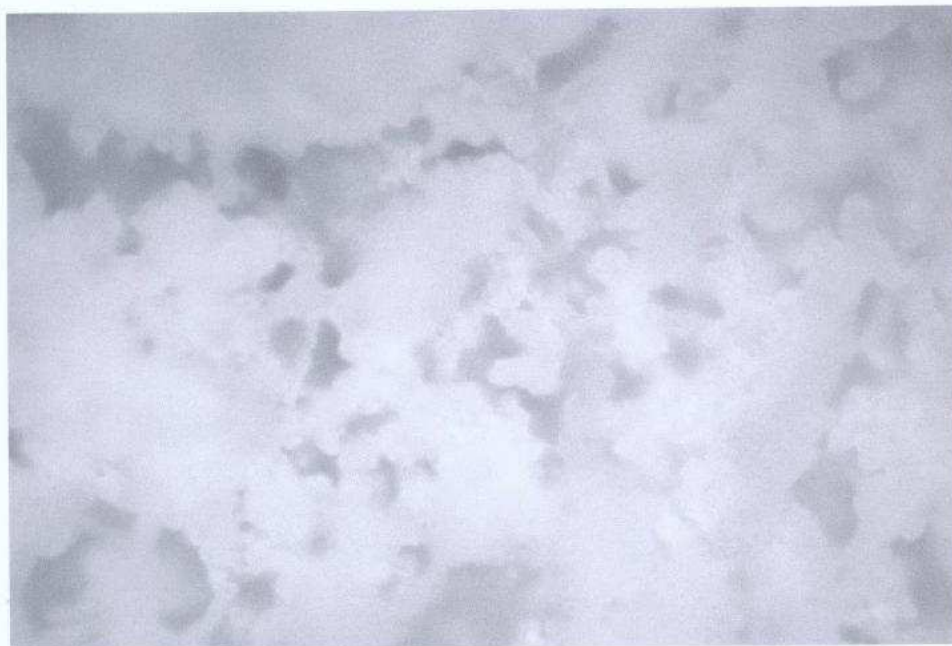


FIGURA 32- MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA C (15,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.



FIGURA 33- MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA C (15,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.



FIGURA 34– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA D (10,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.

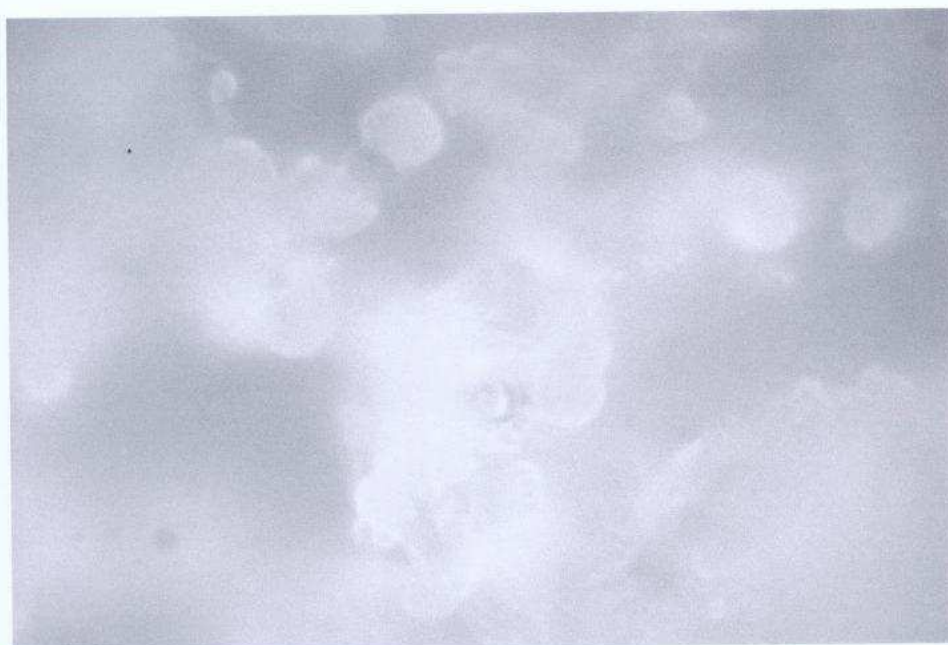


FIGURA 35– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA D (10,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.

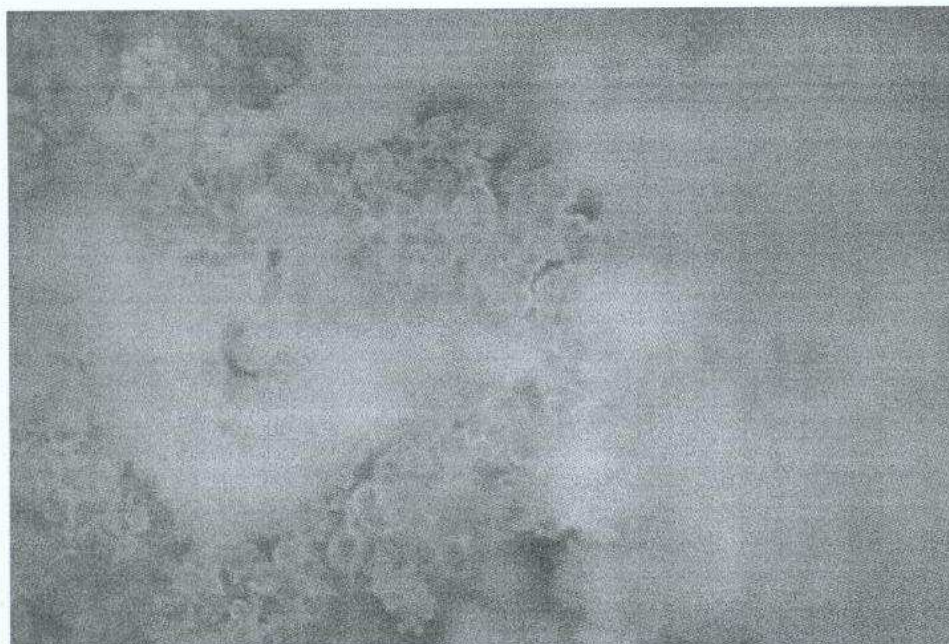


FIGURA 34– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA D (10,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.



FIGURA 35– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA D (10,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.



FIGURA 36– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA E (20,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.



FIGURA 37– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA E (20,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.

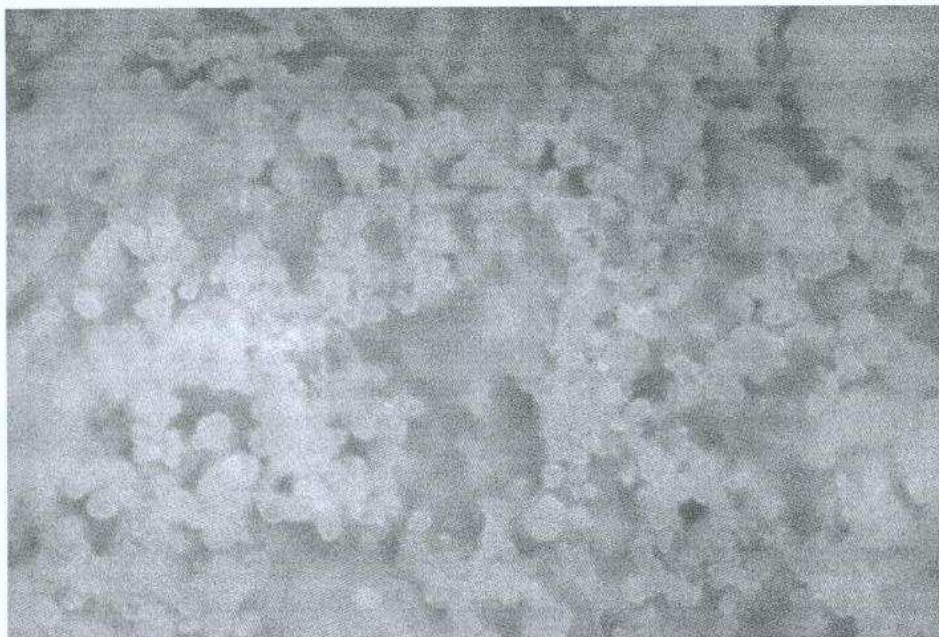


FIGURA 38– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA F (25,0V, 45 MIN., SOL 1), 500x.

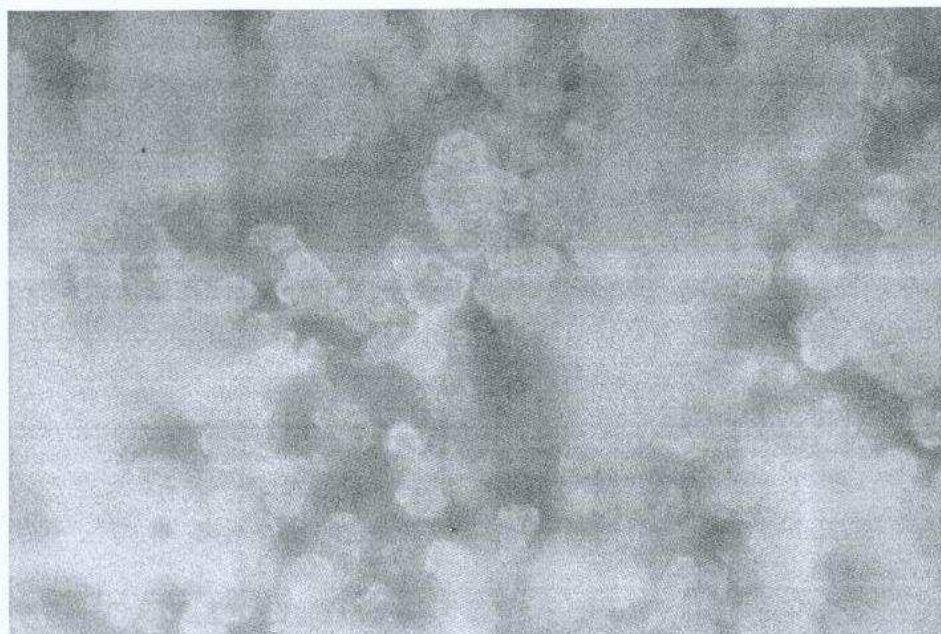


FIGURA 39– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NA PLACA F (25,0V, 45 MIN., SOL 1), 1000x.

Devido à uniformidade e facilidade de visualização das imagens obtidas no revestimento da placa com tensão de 25,0 V, todas as deposições nos parafusos foram realizadas com esta tensão, variando-se o tempo do processo.

A Figura 40 mostra vários pontos sem depósito nas cristas da rosca e um acúmulo nos vales. Pode-se também observar a formação de poros isolados. Os pontos não revestidos podem ser atribuídos por falhas na decapagem ou pelo tempo muito curto de deposição.

A Figura 41 mostra a deposição realizada com anodo de platina. Devido à pouca quantidade de material depositado, nada se podendo concluir sobre a qualidade do revestimento.

Com 25 minutos, da mesma forma que com 60 minutos de deposição, pode-se verificar uma camada mais uniforme com a superfície do parafuso melhor revestida, como mostra a Figura 42 e 43.

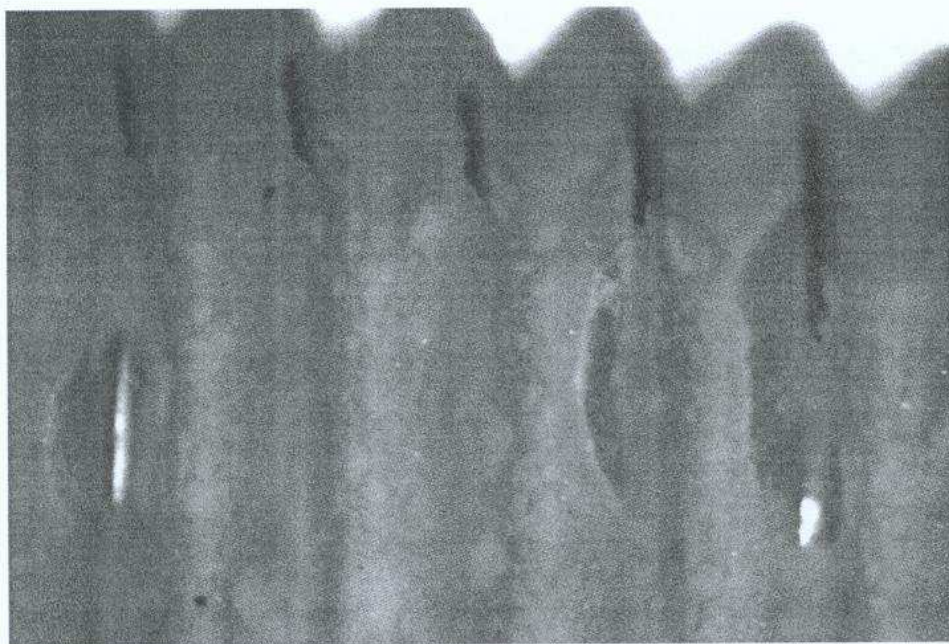


FIGURA 40 – MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 1 (25,0 V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.

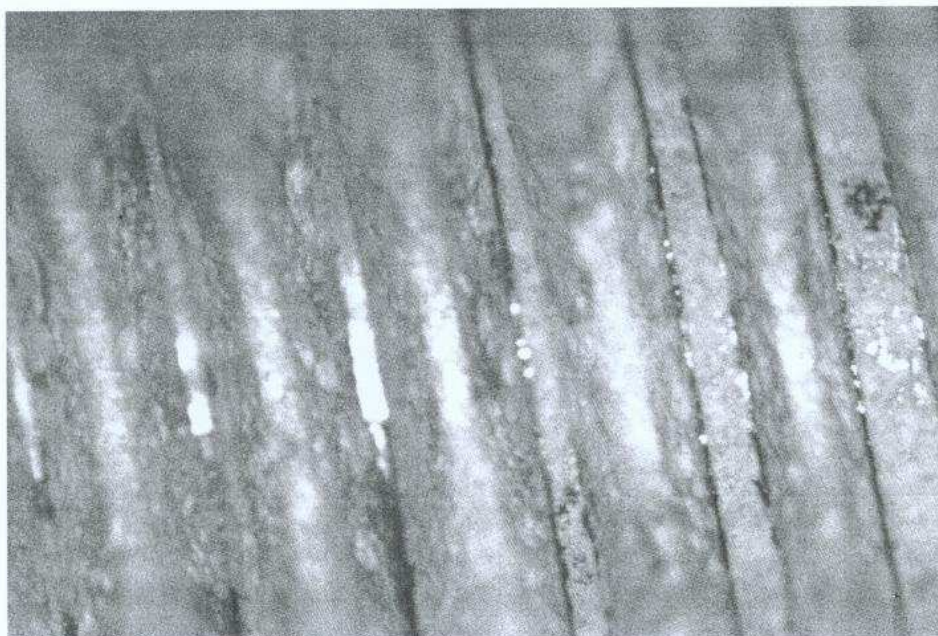


FIGURA 41– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 3 (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE PLATINA COM IMERSÃO EM NaOH), 500x.

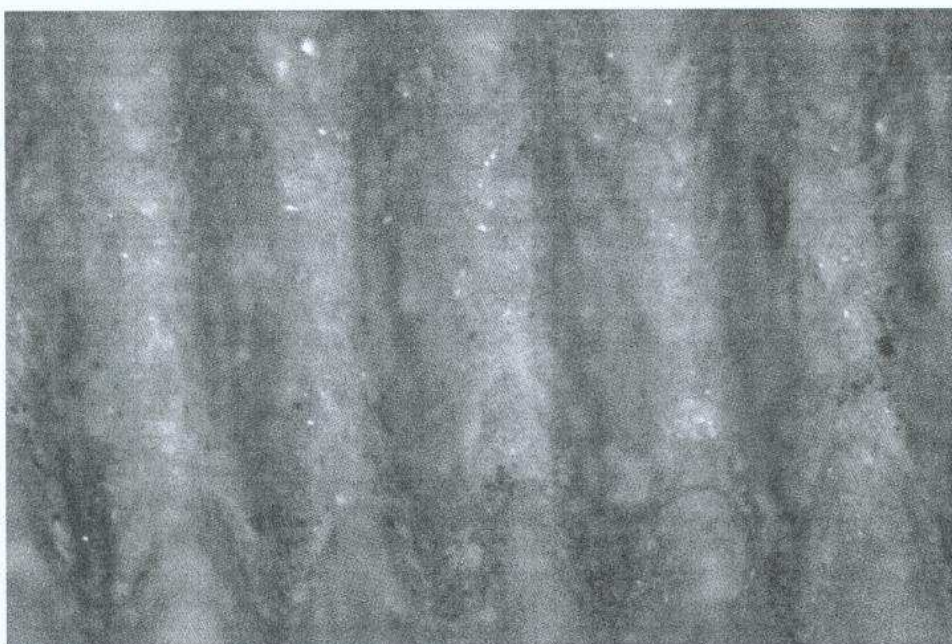


FIGURA 42– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 4
(25,0V, 25 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.

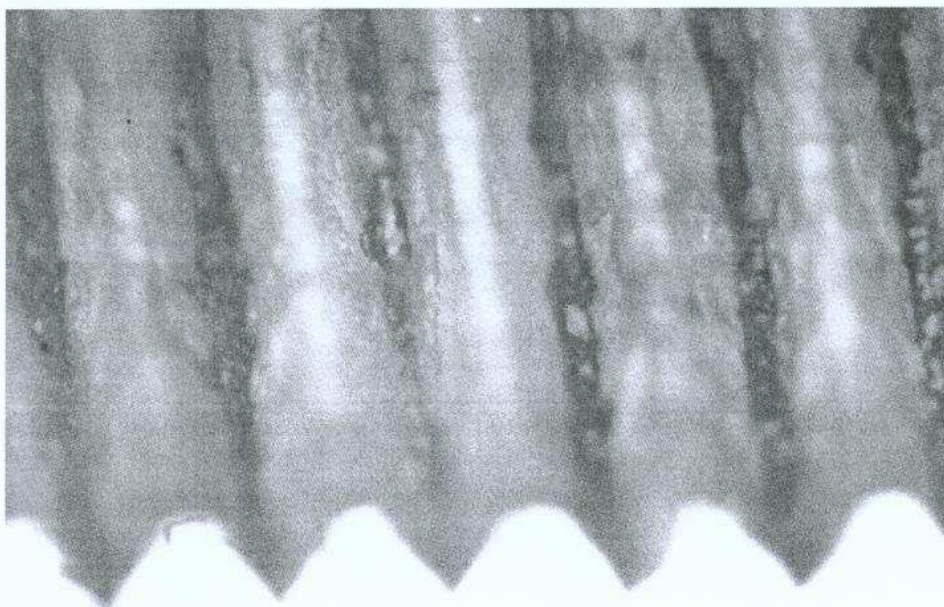


FIGURA 43– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO 5
(25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA), 500x

A Figura 44 mostra o depósito realizado com o eletrólito SOL 2. Pode-se verificar que não houve revestimento do parafuso como o encontrado utilizando-se a SOL 1 e que os cristais depositaram-se somente nos vales do parafuso, formando um revestimento grosseiro com trincas.

As Figuras 45 e 46 mostram o resultado da deposição utilizando a SBF e a SMUF, respectivamente, onde pode-se visualizar a ineficiência desses eletrólitos em relação às demais.



FIGURA 44– MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 25 MIN., SOL 2, ELETRODO DE GRAFITA), 1000x.

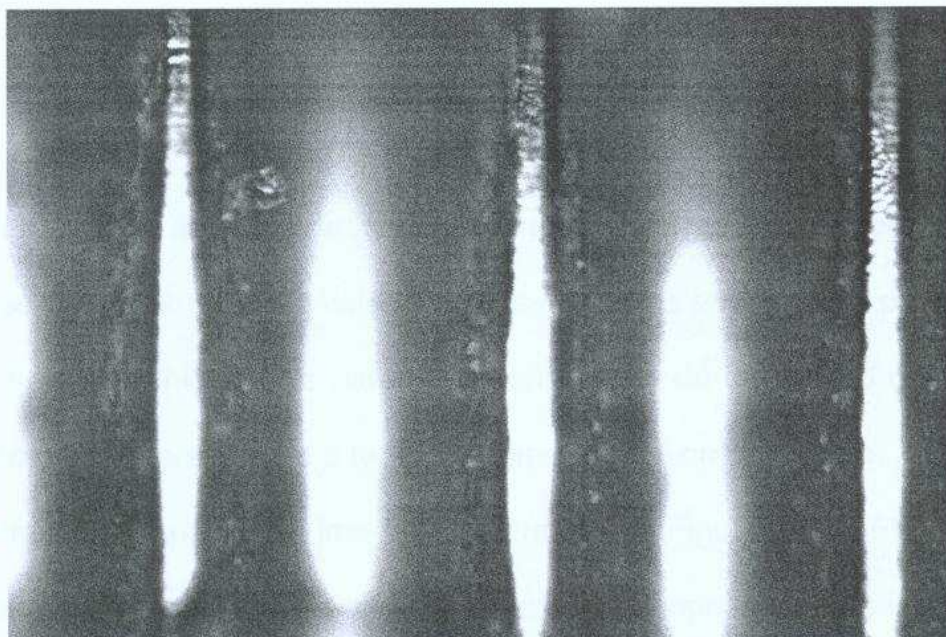


FIGURA 45- MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SBF, ELETRODO DE GRAFITA), 1000x.

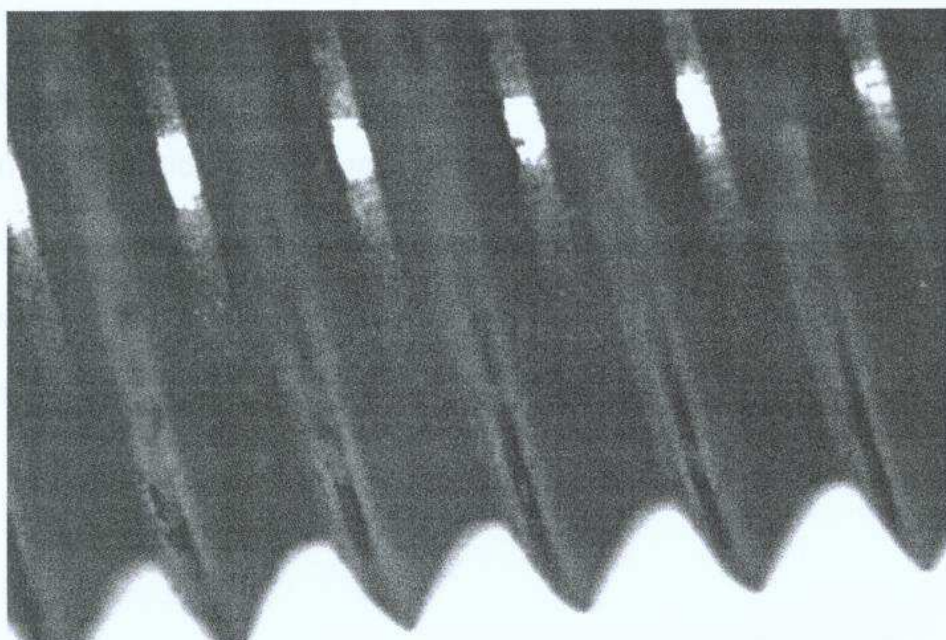


FIGURA 46- MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 45 MIN., SMUF, ELETRODO DE GRAFITA), 500x.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Neste tópico são mostradas as fotografias, Figuras 47 a 52, obtidas na análise em microscópio eletrônico de varredura dos depósitos em placas e parafusos.

Foram escolhidos dois parafusos com tempo de deposição de 15 minutos e 60 minutos, que representam o tempo mínimo e o máximo utilizado.

Através da análise da imagem mostrada nas Figuras 48 e 51, pode-se notar que o tempo interfere na regularidade da camada depositada. Verifica-se que com 15 minutos de deposição a textura do revestimento é mais grosseira e apresenta uma maior porosidade do que o revestimento de 60 minutos. Em ambos os revestimentos a intensidade de corrente permaneceu a mesma, ou seja, entre 0,01 A a 0,05 A. Isso significa que a quantidade de massa depositada foi praticamente a mesma, como discutido anteriormente. Portanto, a única diferença entre os revestimentos é a qualidade dos mesmos como pode ser confirmado pelas micrografias.

Com 60 minutos de deposição ocorreu um refinamento dos cristais e um melhor recobrimento da peça. A análise das Figuras 49 e 52, onde se utilizou uma técnica de contraste diferenciada na micrografia (BackScattered), evidencia ainda mais, a diferença de qualidade das deposições em tempos diferentes.

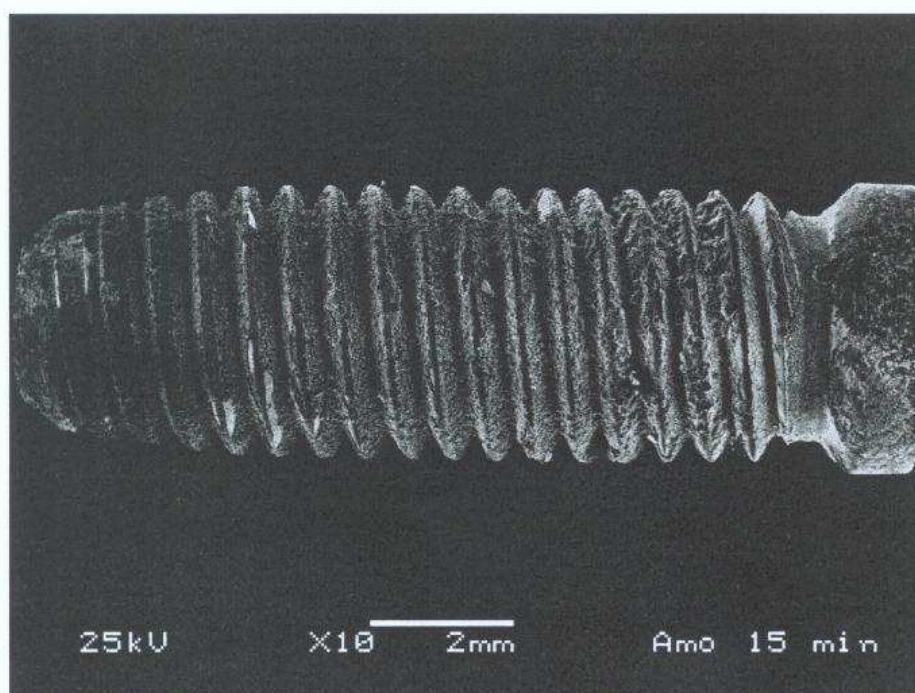


FIGURA 47– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).

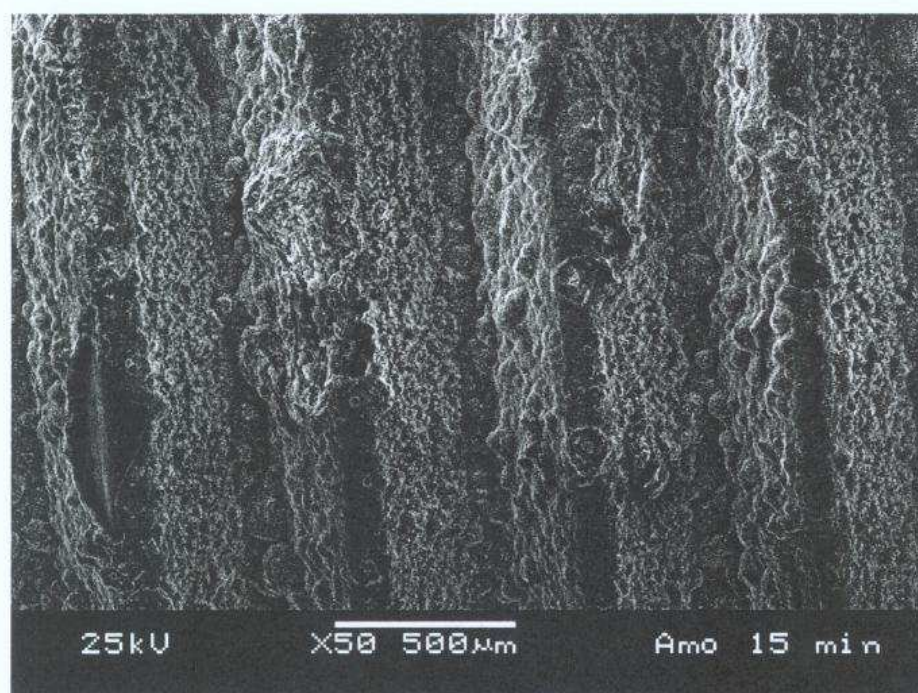


FIGURA 48– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).

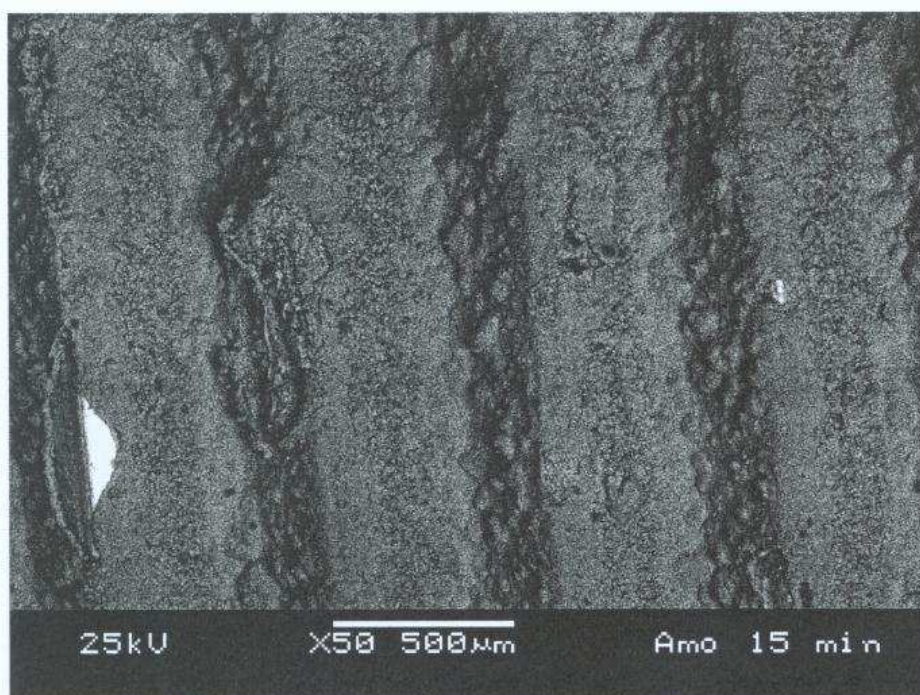


FIGURA 49– MICROSCOPIA ELETRÔNICA (BES) DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 15 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).

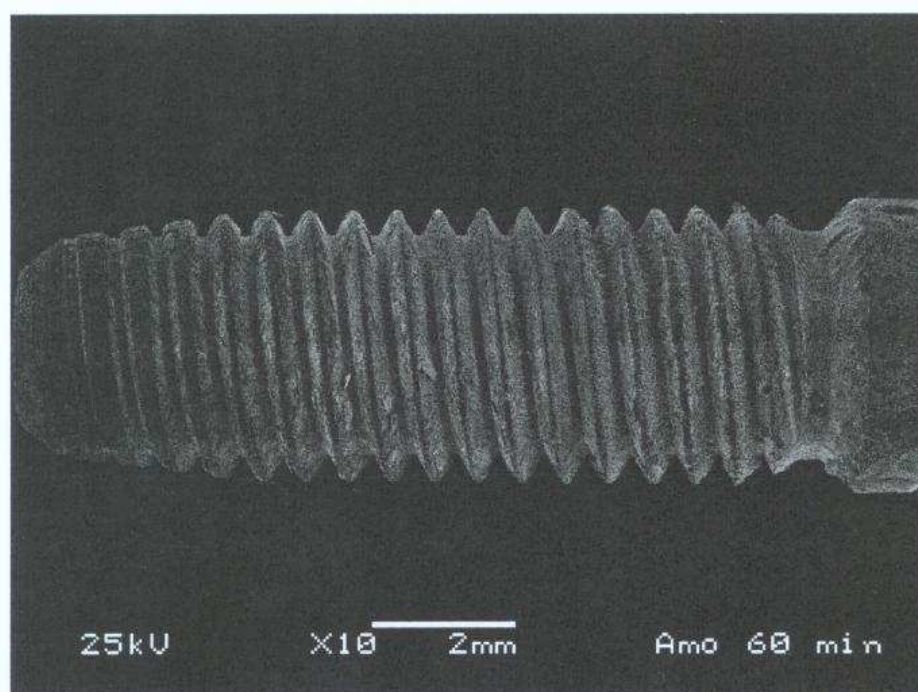


FIGURA 50– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).

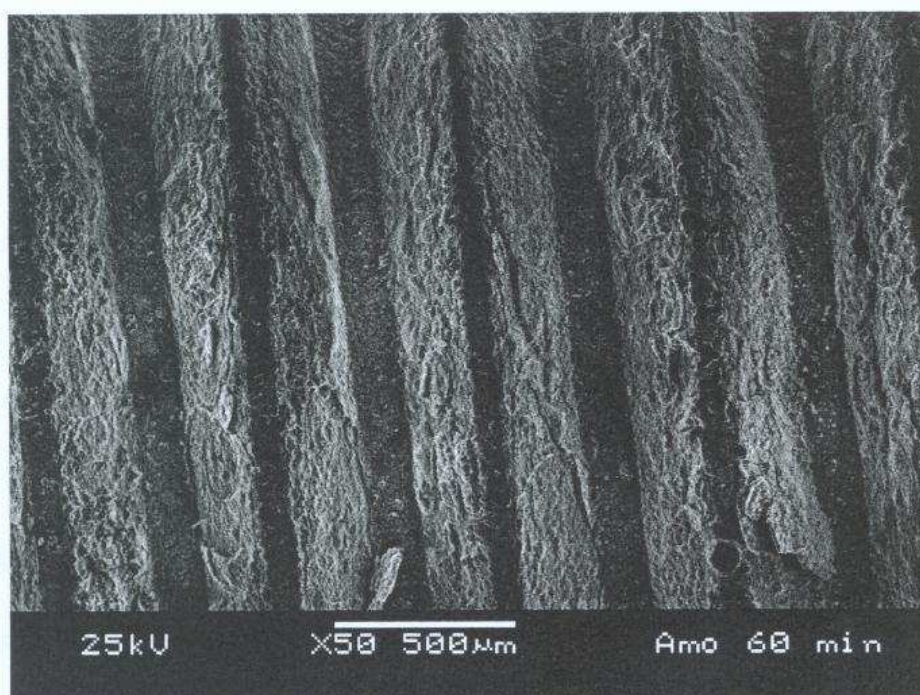


FIGURA 51– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).

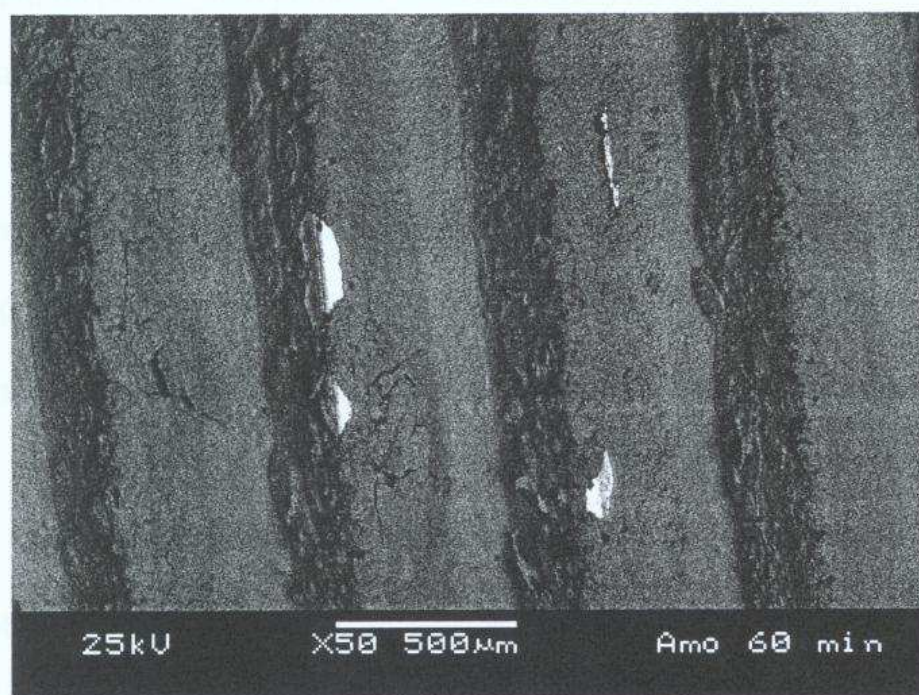


FIGURA 52– MICROSCOPIA ELETRÔNICA (BES) DO REVESTIMENTO NO PARAFUSO (25,0V, 60 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA).

4.4 Rugosidade superficial

Neste tópico são mostrados os resultados da análise da rugosidade superficial (R_a) das placas com depósito de hidroxiapatita, Figuras de 53 a 57.

As placas C e F, Figuras 54 e 57, sofreram depósito com uma mesma variação de corrente (0,18-0,20) e a quantidade de massa depositada foi muito próxima. Porém, a rugosidade média apresentada pela F ($R_a = 12,839 \mu\text{m}$) foi superior ao R_a da placa C ($7,874 \mu\text{m}$).

Essa diferença de rugosidade deve, portanto, ser atribuída às diferentes tensões aplicadas: 15 V para a placa C e 25 V para a placa F. Analisando-se as imagens da microscopia ótica dessas placas, verifica-se que a placa C apresenta uma estrutura mais fechada e com presença de canais interconectados, enquanto que a placa F apresenta uma morfologia mais aberta com os cristais arredondados formando muitos poros. Isso justifica essa diferença na rugosidade.

A placa D, Figura 55, apresentou a maior quantidade de massa depositada e, através da microscopia ótica, pode-se verificar a formação de acúmulos que são os responsáveis pelo aumento da rugosidade em relação às placas C e D.

A rugosidade da placa B ($R_a = 7,855 \mu\text{m}$) se aproximou do valor obtido com a placa C ($R_a = 7,874 \mu\text{m}$), Figuras 53 e 54. Ambas tiveram também valores próximos de massa depositada, variando o formato dos cristais. Portanto, a rugosidade superficial isolada, não pode servir de parâmetro para a qualificação do revestimento.

A maior rugosidade superficial foi observada na placa E ($R_a = 12,867 \mu\text{m}$), Figura 56. Esta placa apresentou o menor valor de massa depositada e um comportamento diferenciado das demais durante o processo de deposição. Através

da microscopia ótica, pode-se observar a heterogeneidade do revestimento que refletiu na irregularidade do mapeamento da superfície.

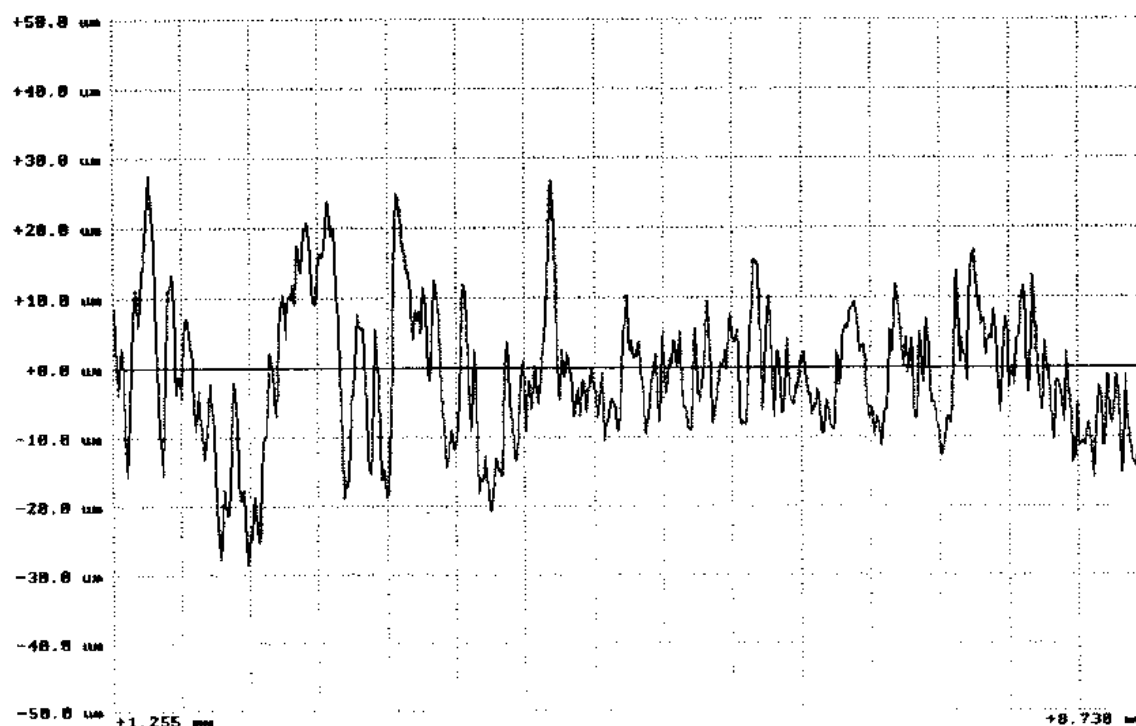


FIGURA 53– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA B (15,0 V, 45 MIN., SOL 1 EM ESTOQUE POR MAIS DE 20 DIAS, ELETRODO DE GRAFITA). $R_a = 7.855\mu\text{m}$

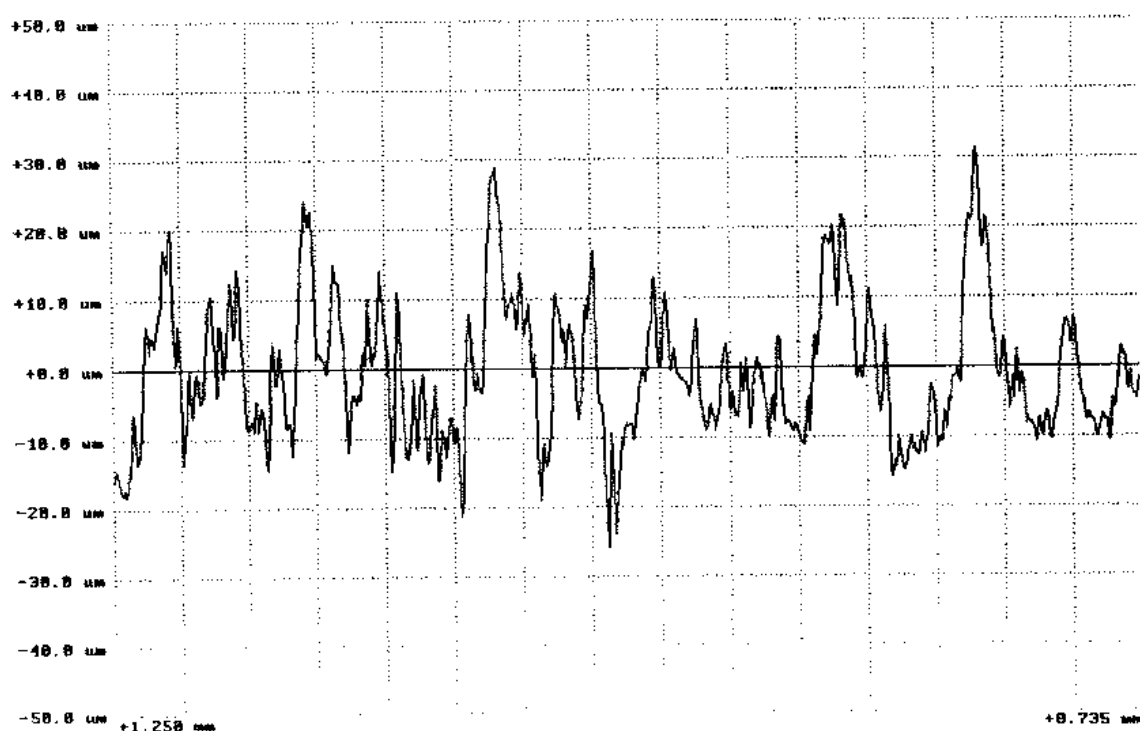


FIGURA 54– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA C (15,0 V, 45 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA). $R_a=7.874\mu\text{m}$

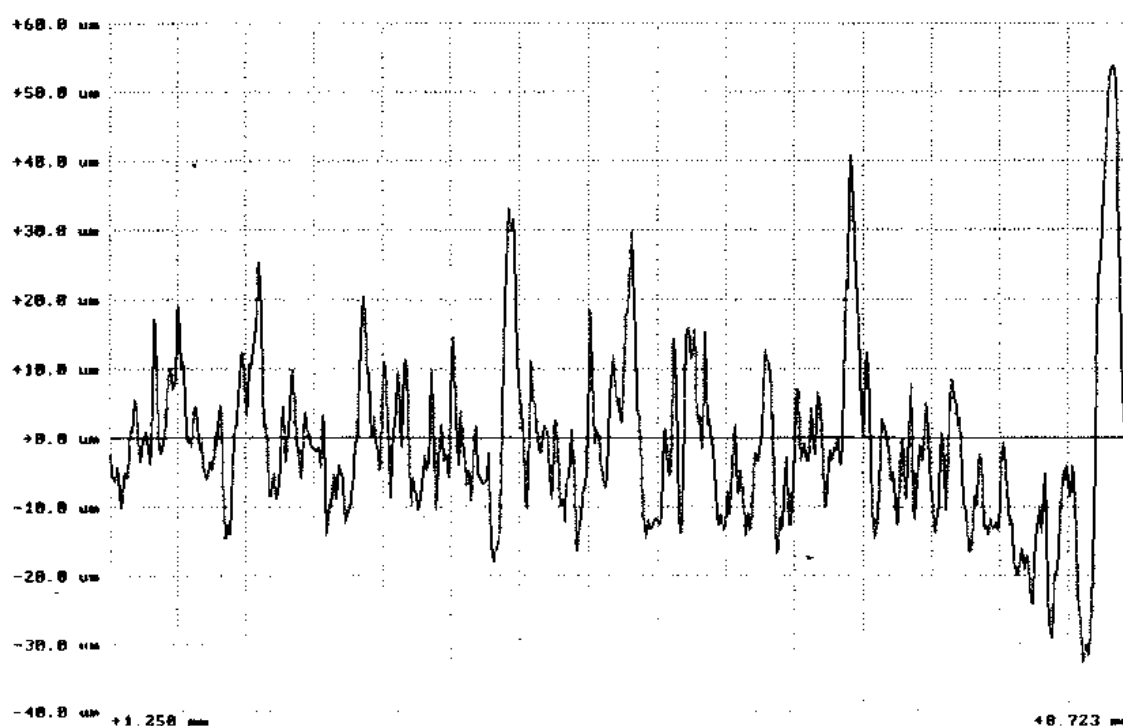


FIGURA 55– RESULTADO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DA PLACA D (10,0 V, 45 MIN., SOL 1, ELETRODO DE GRAFITA). $R_a=8.939\mu\text{m}$

5 DISCUSSÃO

Verificou-se, através dos resultados da determinação das massas das peças, constatou-se que a tensão e a corrente influenciam na quantidade de massa depositada, ou seja, quanto maior a corrente, maior a quantidade de massa. Isso está de acordo com a lei de Faraday que infere que a massa que se forma em um eletrodo durante o processo de deposição é diretamente proporcional à quantidade de carga que atravessa o circuito.

A corrente, em todos os processos de deposição iniciou em valor mais alto, diminuindo com o tempo. Segundo Ticianelli e Gonzalez (1998), no processo de deposição existe um consumo de energia para a formação dos núcleos de crescimento do material depositado, quando o eletrodo ainda não está revestido. Para a compensação deste gasto de energia, ocorre um aumento da corrente, quando o potencial é mantido constante, como foi realizado neste trabalho.

Confirmou-se que, a partir do momento que o eletrodo apresentou um recobrimento, a corrente diminuiu gradualmente, chegando a um valor constante até o final do processo. Esse comportamento esteve de acordo com a literatura, Munford (1988), que afirma que após a formação dos núcleos de crescimento dos cristais, ocorre a diminuição da superfície eletroativa do catodo e a corrente tende a um estado estacionário.

Também segundo, Munford (1988), a evolução de hidrogênio no catodo é responsável pela porosidade do revestimento. Durante o processo de eletrodeposição, observou-se um aumento na formação de bolhas no catodo, à

medida que a tensão era aumentada. Isso justifica o aumento da porosidade do revestimento nas placas, que pode ser observado pelas imagens retiradas do microscópio ótico.

À medida que a deposição dos fosfatos de cálcio acontecia, era possível observar o aumento da turbidez da solução. Esse aumento da turbidez indica a formação desses cristais, segundo, Rosmaninho et al. (2005).

Ainda segundo Rosmaninho et al. (2005), o processo de deposição envolve não apenas a adesão das partículas, mas também o crescimento das mesmas, ou seja, o crescimento da espessura do filme e, com o aumento do tempo de deposição, o revestimento alcança uma estrutura mais consolidada e estável.

Através das análises em microscopia eletrônica verificou-se que a textura do revestimento em parafusos, onde o depósito foi realizado com os mesmos parâmetros de temperatura, tensão e corrente, porém com tempos diferentes, apresentaram uma aparência diferenciada. Nesta análise verificou-se que o parafuso 5 com tempo de deposição de 60 minutos apresentou uma textura mais uniforme e compacta que pode indicar uma melhor estabilidade em relação à textura do revestimento do parafuso 1 (15 minutos de deposição).

Como a corrente contínua flui mais densamente em regiões delgadas Schlesinger, e, Paunovic (2000), a corrente no parafuso não é uniforme, se concentrando nas cristas da rosca. Assim, as cristas deveriam estar melhor revestidas do que os vales. Isso não aconteceu, como pode-se observar através das microscopias. Portanto, é possível se atribuir esta falha ao processo de decapagem das peças metálicas, visto que o tempo em imersão na solução ácida para decapagem e ativação é definido experimentalmente e, neste trabalho, optou-se por 5 minutos.

Segundo Schlesinger e Paunovic (2000), para manter a uniformidade na espessura do revestimento é preciso alterar a densidade de corrente (intensidade de corrente/área do catodo). Como os processos de deposição em placas foram realizados com catodos de mesmas dimensões, a área permaneceu constante e, portanto, a uniformidade do filme esteve diretamente vinculada com a intensidade de corrente.

No entanto, através das microscopias óticas, verifica-se que a uniformidade esteve não só relacionada à intensidade de corrente, mas também à tensão aplicada. Com a mesma intensidade, a placa F, que sofreu a maior tensão (25 V), apresentou melhor uniformidade do revestimento.

Segundo, Munford (1988), a primeira camada é formada por íons ou moléculas adsorvidas na superfície do catodo (Camada Interna de Helmholtz) e, portanto, estáveis. Além dessa camada, existe uma outra composta por íons solvatados (envolvidos por moléculas de água), ligados ao eletrodo apenas por ligações eletrostáticas fracas (Camada Externa de Helmholtz), o que facilita a sua remoção.

Após a formação da primeira camada de revestimento, ocorreu um acúmulo de cristais ao redor do catodo, formando uma massa instável, de cerca de 2 mm de extensão, que foi facilmente removida através da lavagem em água destilada, após o término do processo.

Quanto a morfologia dos cristais depositados, houve uma grande variação entre cristais arredondados e alongados, que inclusive ocorreram na mesma amostra. Embora, segundo Ratner (1996), a hidroxiapatita do osso apresente cristais em forma de tabletes, cilindros ou agulhas, não existe correlação entre esses formatos e a osseointegração. Existe, no entanto, a necessidade da existência de

poros interconectados para permitir o crescimento de tecido vascularizado e a adesão de tecido ósseo novo sobre sua estrutura. Este tipo de estrutura é visível nas placas C e F, através das fotografias em microscópio ótico. Nos parafusos tanto a microscopia ótica quanto a eletrônica mostra as formações de poros, porém não é possível identificar interconecções entre eles devido à ampliação.

As rugosidades superficiais, expressas através dos valores de Ra dos revestimentos das placas, estiveram acima dos valores sugeridos por Hacking (2003). Segundo autor a formação óssea ocorre para valores de Ra acima de 0,5 μm . Para implantes com rugosidades superficiais menores do que 0,4 μm ocorre apenas revestimentos por tecidos fibrosos.

Todos os revestimentos apresentaram Ra superiores a 7,855 μm possuindo, portanto, o requisito mínimo de rugosidade para a osseointegração.

Embora as placas B e C tenham valores de Ra muito próximos, 7,855 μm e 7,874 μm , respectivamente, pode-se notar as diferentes topografias através da microscopia ótica. Portanto, apenas o valor de Ra não é suficiente para caracterizar o revestimento como osseointegrável.

A Figura 58 mostra a textura de uma região de parafuso de titânio que sofreu ataque ácido, de acordo com os procedimentos padrão do fabricante do implante. Embora a ampliação seja maior do que a realizada com o parafuso eletrodepositado da Figura 51, pode-se verificar que as texturas são semelhantes, indicando que, através da otimização dos parâmetros da eletrodeposição da hidroxiapatita, é possível se conseguir um revestimento compatível com os existentes em parafusos de titânio.

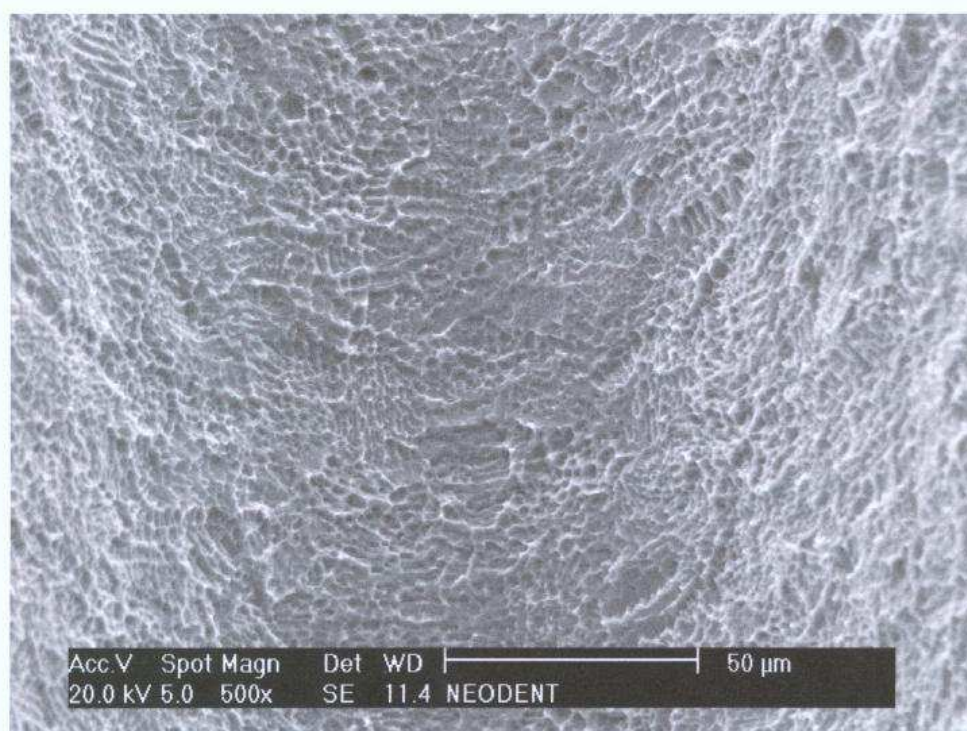


FIGURA 58– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE UMA REGIÃO DE UM PARAFUSO DE TITÂNIO COM ATAQUE ÁCIDO.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados e discussões apresentados, pode-se concluir que:

- Dentre os eletrólitos estudados, apenas a SOL 1 mostrou-se adequada como eletrólito para o processo de eletrodeposição da hidroxiapatita;
- Tanto a tensão como a corrente influenciam na quantidade de massa eletrodepositada;
- Mantendo-se a corrente, tempo e temperatura constantes, para a deposição da hidroxiapatita utilizando-se a SOL1, a tensão de 10,0 V, é a mais eficiente em termos de quantidade de massa depositada;
- Tensões aplicadas muito baixas, como a de 5,0 V, não são suficientes para que ocorra a deposição;
- O tempo de deposição não interfere significativamente na quantidade de depósito, mas sim na qualidade do mesmo, ou seja, na regularidade da camada depositada;
- Para deposição em parafusos, um tempo de 15 minutos revelou uma textura do revestimento mais grosseira e com uma maior porosidade do que o revestimento em um tempo de 60 minutos;
- A diferença de rugosidade superficial pode ser atribuída às diferenças em tensões aplicadas, quando se mantém constante a corrente, porém não existe relação direta entre aumento de tensão e aumento de rugosidade;
- O aumento da tensão aplicada aumenta a evolução de hidrogênio no

catodo o que provoca um aumento da porosidade do revestimento;

- Diferentes topografias podem indicar valores muito próximos de R_a , sendo, portanto, este parâmetro isolado não suficiente para a qualificação do revestimento como osseointegrável;
- Todos os revestimentos em placas apresentaram R_a superiores a $7,855 \mu\text{m}$ possuindo, portanto, o requisito mínimo de rugosidade para a osseointegração.;
- O processo de eletrodeposição de hidroxiapatita mostrou ser eficiente, de baixo custo, realizado em baixas temperaturas e de fácil operação;
- Através da otimização dos parâmetros da eletrodeposição da hidroxiapatita, é possível se conseguir um revestimento compatível com os existentes em parafusos de titânio.

6 REFERÊNCIAS

ALBREKTSSON, T.; ZARB, G.; WORTHINGTON, P.; ERIKSSON, A. R. **Long-Term Efficacy of Currently Used Dental Implants: A Review and Proposed Criteria of Success**, JOMI, v. 1, p.11-25, 1996.

ARAÚJO, M.G.M. **Ortodontia para clínicos**, 4. ed., editora Santos, São Paulo: 1988.

ASTM B254-92 E1 **Standard Practice for Preparation of and Electroplating on Stainless Steel**, 2004.

ASTM-**Standard for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications**, F67-95(1995) Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials

ASTM-**Standard Test Method for Assessment of Compatibility of Biomaterials for Surgical Implants with Respect to Effect of Materials on Muscle and Bone**. F981-93(1993) Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials

ASTM-**Standard Test Method for Measuring Fretting Corrosion of Osteosynthesis Plates and Screws**. F897-84 (Reapproved 1993) Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. **NBR-6405: Rugosidade das Superfícies**. Rio de Janeiro, 1988. p.9..

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemistry – molecules, matter and change**, 3 ed., W.H. FREEMAN AND COMPANY: New York, 1997, 886p.

BALAMURUGAN, A., KANNAN, S., RAJESWARI, S. **Evaluation of TiO_2 Coatings Obtained Using the Sol-Gel Technique on Surgical Grade Type 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid.** Mat. Letters, 5: 3815-3821, 2005.

BAYRAKTAR, A., **Biomimetic preparation of HA Powders at 37°C in Urea and Enzyme Urease- Containing Synthetic Body Fluids.** Turk J. Med Sci 30:235-245, 2000.

BEDINI, R.; De ANGELIS, G.; FASANO, A.; TALLARICO, M.; LELAPI, R.; PACIFICI, L. **Prestazioni meccaniche a fatica di un impianto dentale sperimentale.** Relatório ISTISAN 01/10, Istituto Superiore di Sanità, Università degli Studi di Roma, 2001, 29p.

BRUNDLE, C.R.; EVANS, C.A.Jr.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization**, Editora Butterworth-Heinemann, Greenwich, 1992, 751p.

Callister Jr., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering.** New York: John Wiley & Sons, 2001, 527p.

CALLAGHAN, J.J. **Total Hip Arthroplasty: clinical Perspective.** Clin. Orthop. and Rel. Res., v. 276, p.33-40, 1992.

CSM Instruments , **Nanoindentation Reference Manual**, Suíça, 1999.

DAVID P. CHYNOWETH. **Biology for Engineers I, Skeletal System.** http://www.agen.ufl.edu/~chyn/age2062/lect/lect_19/lect_19.htm, [23 abril de 2005]

DAVISON, R. M.; De BOLD, T. J.; MARK J., **Corrosion of Stainless steel**, ASM Handbook, vol.18, 1992:548-563p.(1998)

DESTEFANI , JAMES D., **Introduction to Titanium and Titanium Alloys**, Bailey Controls Company vol.13 -9 edicao Metals Handbook. Corporation, 1997

FERNANDES, B.L., **Técnica de Nanorisco para análise de Adesão de Revestimento de HÁ, Depositada através de aspersão por Plasma, sobre liga de Titânio**, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 121p. Tese (Doutorado).

FREITAS, O.T.; BOLSANELLO, A.; **Fundamentos de citologia**. Livros técnicos e científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 1979.

GÖTZEN, N. **Dental Biomaterials**, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2003. Disponível em www.tuhh.de/bim/Staff/ng.htm, [22 fev 2004]

GROOVE, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing**, 2ª edição, John Wiley & Sons, 2002.

HACKING, SA, **Acid-Etched Microtexture for Enhancement of Bone Growth into Porous-Coated Implants**. J. of Bone and Joint Surgery, 2003

HAROLD, S.M., **Heat treatment of ferrous metals**, Sturt University, 2004. Disponível em: http://hsc.csu.edu.au/engineering_studies. [22 fev. 2005]

HILL, D. **Design engineering of biomaterials for medical devices**, John Wiley & Sons: England, 1998, 466p.

HOBÓ, SUMIYA; **Osseointegração e Reabilitação Oclusal**, São Paulo: Santos, 1997, 462p.

HUBLER, R., **Hardness and Corrosion Protection Enhancement Behavior of Surgical Implant Surfaces Treated with Ceramic Thin Films**, GEPSI, instituto de física da PUCRS, P.O. PORTO ALEGRE, BR, 2000

INFRAMAT, 2005 <http://www.inframat.com/electro.htm> ATKINS, P.; JONES, L. **Chemistry – molecules, matter and change**, 3 ed., W.H. FREEMAN AND COMPANY: New York, 1997, 886p.

KRAUSER, J.T. – **Hidroxyapatite-coated dental implants. Biologic rationale and surgical technique.** Dent. Clin. North Am., 33(4): 879-891, 1989

KOBAYASHI, D.Y., WOLYNEC, S. **Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels.** Mat. Res. 2(4): 239-247, 1999.

KORINKO P. S., MALENE, S. H., **Considerations for the Weldability of Types 304L and 316L Stainless Steels.** Westinghouse Savannah River Company, Report WSRC-MS-00544, 2001.

LEE, M. D., IMPLANTS, www.cincinnati-oral-surgery.com/implants.htm, 1997 [17 janeiro 2005] CSM Instruments , **Nanoindentation Reference Manual**, Suíça, 1999.

LEREIM P, GABOR I. **Piroxicam and naproxen in acute sports injuries** . Am J Med.1988;84: 45-49 . 27. Huskisson EC, Berry H, Street FG, et al

LIN, G., LIU, C: YANG, D., QI, M. **In vitro Corrosion Behavior of Multilayered Ti/TiN Coating on Biomedical AISI 316L Stainless Steel.** Surface & Coating Technology, 10:2080-2086, 2004.

McGOWAN, J.P. Bone Cross Section, 2004. <http://www.jpmcgowandesign.com/illustration.html>, [23 abril 2005]

MAVROPOULOS, ELENA. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais.** Dissertação de Mestrado Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999. 105 p.

MUDALI, U. K.; SRIDHAR, T. M.; RAJ, B. **Corrosion of bio implants.** Sadhana, vol. 28, parts 3 & 4, June/August, 601-637, 2003.

MUNFORD, M.L. **Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo n-monocristalino**. Dissertação de mestrado, UFSC, 1998.

NICOLODI, L.; SJÖLANDER, E.; OLSSON, K. **Biocompatible Ceramics -An Overview of Applications and Novel Materials**, Course 2B1750 - Smart Electronic Materials, November, 2004.

NSW HSC. CHARLES Sturt University, **Heat treatment of ferrous metals**, 2005. Disponível em: http://hsc.csu.edu.au/engineering_studies. [22 fev. 2005]

RATNER,B. **Biomaterials Science – An Introduction of Materials in Medicine**. San Diego:ACADEMIC PRESS,1996, 484p.

RESENDE, LUIZ CARLOS NOGUEIRA, **Interação biológica Implante-Tecido ósseo. osseointegracao**, São Paulo: Amed, 1993, 173p.

ROSMANINHO, R.; RIZZO, G.; MULLER-STEINHAGEN, H.; MELO, L. F. **Study of the Influence of bulk properties and surface tension on the deposition process of calcium phosphate on modified stainless steel**, 2003 ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications, vol. RP1, article 16, 115-120, 2003.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**, 2ed., New York: John Wiley & Sons, 1996, 437 p.

SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating**, New York: Wiley-Interscience,4ed., 2000, 888p.

SITTIG, C.,M. TEXTOR, N. D. SPENCER,M.WIELAND, P.H. VALLOTON,**Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments**, J. Mat. Sc.: Materials in Medicine, vol.10, 35-46, 1999.

SILVA,M.H.P.;ELIAS,C.N.;LIMA,J.H.C.;SOARES,G.A.;GIBSON,I.R.;BEST,S.M. **Dental Implants electrolytically coated with hydroxyapatite**,Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, vol17,n.2,79-83,maio/ago,2001

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**, São Paulo: Editora da USP, 1998, 225p.

VERCIK, L. C. de O.; de ASSIS, C. M.; LIA FLOOK, M.V.; dos SANTOS M. L.;GUASTALDI, A. C. **Recobrimento de apatitas in vitro sobre titânio – influência do tratamento térmico**. Eclética Química, vol. 28, n. 1, 25-31, 2003

VON RECUM, A. F. **Handbook of biomaterials evaluation – scientific, technical and clinical testing of implant materials**, Taylor and Francis: Columbus, 1999, 261p.

WORTHINGTON P, LANG BR, LAVELLEWE. **Osseointegração na Odontologia: Introdução aos Implantes Osseointegrados**. São Paulo: Quintessence Pub. Co. 1996. 122p.

YUEHUEI H, DRAUGHN, R.A., **Mechanical Testing of Bone and the Bone-Implant Interface**. Boca Raton: CRC Press, 1999, 649p.

REFERÊNCIAS TAMBÉM CONSULTADAS

AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; AGOSTINHO, A.N.; ARANHA, H.O. **Eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo**. Quim. Nova, vol 27, n 5, 813-817, 2004.

ASTM-Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials.F746-87(Reapproved 1994) Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials

BRUNSKI, JOHN B. **Biomaterial and Biomechanics in dental Implant Design**, JOMI, 3:85-97(1988)

CLOKIE, M.L.C., WARSHAWSKY, H. **Sturt University, Heat treatment of ferrous metals**, 2005. Disponível em: http://hsc.csu.edu.au/engineering_studies. [22 fev. 2005]

CYRIL I. EVIAN, DMD/SUSAN A. CUTLER, DMD. **Direct Replacement of Failed CP Titanium Implants With Larger-Diameter HA-Coated Ti-6Al-4V Implants: Report of Five Cases**. JOMI, 1995;10:736-743

DAVISON, R.M., DEBOLD, T., JOHNSON, M. J. **Corrosion of Stainless steels**, ASTM, 548-563p.

DENTAL DEPOT IMPLANT CENTER, Disponível em: <http://www.dentaldepotok.com/Implants4.htm> [11 outubro 2003]

ERNST-JURGEN RICHTER, PRIV-DOZ DR MED DENT, DIPL-ING, **In Vivo Vertical Forces on Implants**, JOMI, 10, (1995)

FERNANDES, J.C.B.; KUBOTA, L.T.; OLIVEIRA, G.O. **Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos**. Quim. Nova vol .24 no 1 São Paulo Jan/Fev 2001.

HUBLER,R., **Hardness and Corrosion Protection Enhancement Behavior of Surgical Implant Surfaces Treated with Ceramic Thin Films**,GEPSI, instituto de fisica da PUCRS, P.O.PORTO ALEGRE,BR

IKEDA, T., NAKAJIMA, H., **Titanium Coating of Lotus-Type Porous Stainless Steel by Vapor Deposition Technique**. Mat. Letters, 58:3807-3811, 2004.

LUDEMA, K. C. Friction, Wear, Lubrication – A Textbook in Tribology. CRC Press. Boca Raton, 1996, 257pp.

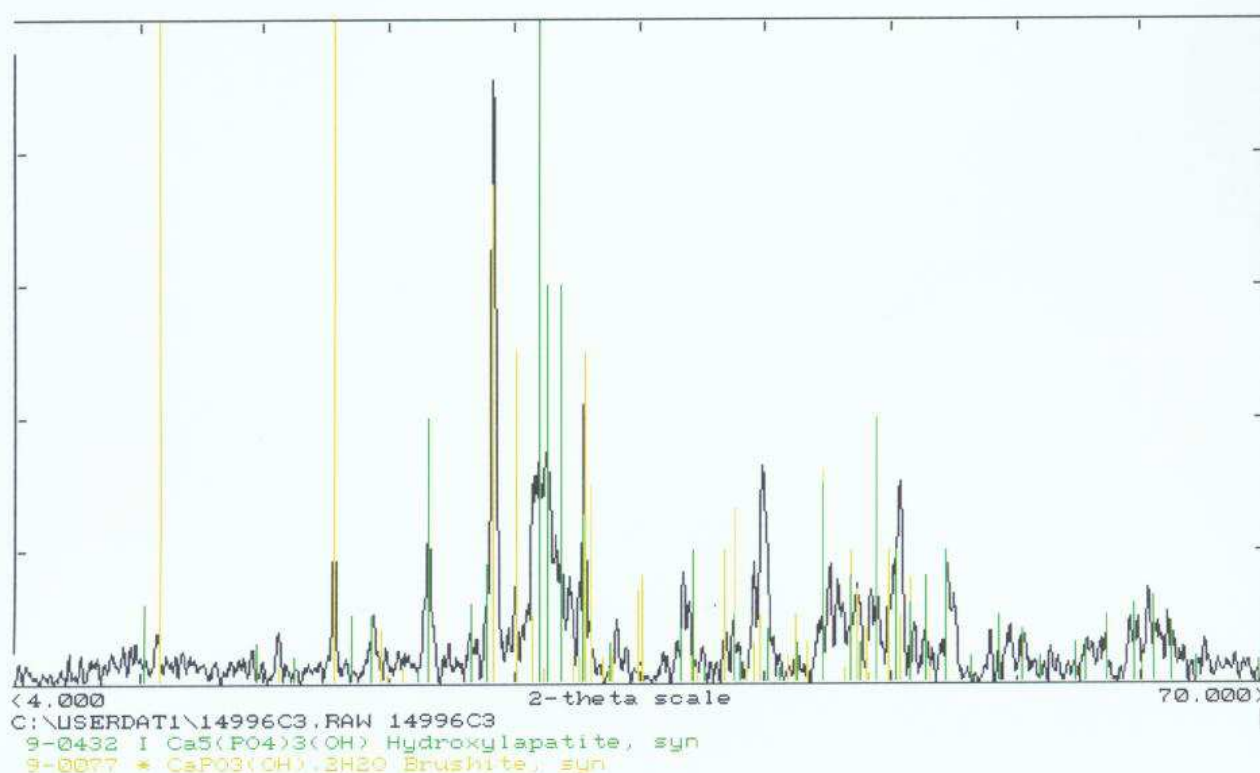
SANTANA,R.A.C.;PRASAD,S.;SANTANA,F.S.M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B,resistente a corrosão e ao desgaste** Eclética química,São Paulo, 28(1): 69-76,2003.

TAVARES, M. F. M, **"Mecanismos de Separação em Eletroforese Capilar"**, Química Nova, 1997, 20: 493-511.

WANG,J.;BOER,J.;GROOT,K. **Preparationand characterization of electrodeposited calcium phosphate/ chitosan coating on Ti6AL4V plates**. J. Dent Res 83(4): 296-301,2004.

YLIHEIKKILÄ, P. K., FELTON, D. A., WHITSON, W., AMBROSE, W.W., UOSHIMA, K., COOPER, L. F. **Correlative Microscopic Investigation of the Interface Between Titanium Alloy and the Osteoblast–Osteoblast Matrix Using Mineralizing Cultures of Primary Fetal Bovine Mandibular Osteoblasts** JOMI, vol.10, 655-665, 1995.

ANEXO A – Difração de raio-X



A Figura acima mostra a difração de raio-X realizada na placa de aço inox 316L que sofreu deposição a 10,0 V, durante 45 minutos, utilizando a SOL1 como eletrólito.

Pode-se verificar, através do resultado, os picos coincidentes de hidroxiapatita, mostrando a sua existência no revestimento.

Outro composto encontrado foi a “brushite”, um mineral de fosfato cuja fórmula química é $\text{CaHPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. A “brushite” é um biomaterial, precursor da hidroxiapatita.