

ANDRÉIA CECÍLIA MAY GUIMARÃES

**ESTUDO *IN VITRO* DE BRAQUETES
ORTODÔNTICOS: AVALIAÇÃO BIOMECÂNICA E
LIBERAÇÃO DE ÍONS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Rosifini Alves Resende

Guaratinguetá
2008

G963e Guimarães, Andréia Cecília May
 Estudo in vitro de braquetes ortodônticos : avaliação
 biomecânica e liberação de Ions / Andréia Cecília May
 Guimarães . – Guaratinguetá : [s.n.], 2008
 79 f. : il.
 Bibliografia: f. 74-79

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2008
 Orientador: Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro
 Co-orientador: Profa. Dra. Maria Cristina Rosifini Alves
 Resende
 1. Íons - liberação I. Título

CDU537.5

DADOS CURRICULARES

ANDRÉIA CECÍLIA MAY GUIMARÃES

NASCIMENTO 20.04.1972 – Lorena / SP

FILIAÇÃO Nilton Juarez Guimarães
Moriza Cecília May Guimarães

1990/1993 Curso de Graduação em Odontologia
Universidade São Francisco de Bragança Paulista/SP – USF

2000/2002 Curso de Especialização em Ortodontia
e Ortopedia Facial na Universidade
Camilo Castelo Branco de São Paulo/SP – Unicastelo

2006/2008 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,
Nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual
Paulista/ UNESP

DEDICATÓRIA

Esta dissertação é dedicada aos meus pais, Juarez e Moriza, pelo carinho, cumplicidade e compreensão nos momentos de dificuldade.

Ao meu noivo Anderson, pelo apoio nas minhas escolhas sempre me incentivando e compreendendo minhas ausências.

A Adriana, Adriano, Guilherme e Rafaela pelo privilégio de tê-los como família e pelo amor que sempre demonstraram por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me iluminado e dado forças para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Materiais e Tecnologia da Engenharia Mecânica da FEG – UNESP, pelas informações recebidas, apoio e incentivo, tornando possível a realização dessa dissertação de Mestrado, especialmente à minha orientadora Prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro, pela amizade e carinho.

Aos professores Dr. Luiz Rogério O. Hein, Dr. Edson Cocchieri Botelho, pelo incentivo e pela participação no exame de qualificação e arguição.

Ao Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira pela colaboração na realização deste estudo.

Aos professores do Departamento de Física, Dr. Rogério Pinto Mota, Dr. Roberto Yzumi Honda, Dr. Konstantin Georgiev Kostov e a Prof^a Nazir Monteiro dos Santos Marins pelo empenho no desenvolvimento deste trabalho.

Às professoras orientadora Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro e co-orientadora Dr^a Maria Cristina Rosifini Alves Resende, pela colaboração com a análise estatística dos dados experimentais.

Aos professores e técnicos do Laboratório de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Prof. Humberto Lopes Rodrigues, Manoel Francisco dos S. Filho, Domingos Hasmann Neto, José Manoel Bernardes, Célio José de Souza, Wilson Roberto Monteiro, Ely de Almeida Fornitano, Odir Vieira da Silva pela dedicação e cooperação nos trabalhos.

Ao funcionário do Departamento da Engenharia Mecânica da UNITAU, José Arauto Ribeiro pelo carinho, amizade e presteza.

Ao Prof. Dr. André H. Rosa e a Prof^a. Daniela Gouveia do Laboratório de Análises Químicas e Ambientais - UNESP/Sorocaba

Ao funcionário Francisco Paiva do Departamento de Materiais da Engenharia Química de Lorena – USP, pela colaboração nos ensaios mecânicos, sempre muito atencioso e prestativo.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior do Departamento de Materiais da Engenharia Química de Lorena/USP, para realização das análises no MEV, indispensáveis para este estudo.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação da FEG/UNESP, Regina Célia Galvão Faria Alves, Elisa Mara de Carvalho Nunes, Sidney Eustáquio Ramos Rabelo, Maria Cristina Silva de Oliva, Adriano Martins de Almeida pela atenção no atendimento.

À secretária do Departamento de Materiais e Tecnologia Maria Aparecida R. Vasconcelos pela gentileza no atendimento.

Às funcionárias da biblioteca da FEG/UNESP, Rosana Maria Pereira Maciel e Jaquelina Inês Cesar, pelo carinho e atenção.

Às minhas amigas Maria Isabel Eboli Kimaid e Sílvia Sizuka Oishi pela amizade e colaboração nos ensaios.

Aos alunos da graduação da Iniciação Científica: Marisa Sayuri Shiroma, André Luiz Lemos da Silva, Túlio Stefani Colombaroli e Glauco Pavanelli Zanella, que muito se esforçaram para me ajudar nos experimentos.

Aos amigos e colegas que conquistei neste período Elaine Cristina Martinez Teodoro, Cristiane Andrade Gomes.

Aos meus pais e noivo, que direta e indiretamente contribuíram para que meu trabalho fosse possível de ser realizado.

Este trabalho contou com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

“ Porque para mim tenho por certo que as aflições deste tempo presente não são para comparar com a glória que em nós há de ser revelada.”

ROMANOS 8, 18

GUIMARÃES, A. C. M. **Estudo *in vitro* de braquetes ortodônticos: avaliação biomecânica e liberação de íons.** 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

RESUMO

Braquetes ortodônticos são feitos de diversos tipos de materiais, tais como, metais, cerâmicas e polímeros. Entre todos os materiais metálicos, o aço inoxidável é o mais empregado devido ao seu baixo custo associado a sua resistência à corrosão. No ambiente oral, eles estão sujeitos a fluídos agressivos e variações de pH, levando a liberação de íons nos tecidos e fluídos. Modificações na superfície destas ligas foram realizados utilizando tratamentos mecânicos, eletroquímicos, químicos e físicos. O carbono amorfo hidrogenado (a-C: H) preparado para técnicas de deposição apresentam muitas propriedades atraentes como alta dureza, serem quimicamente inertes e biocompatíveis. Neste estudo *in vitro*, filmes de a-C:H foram depositados em braquetes ortodônticos pela técnica de deposição química por plasma de radiofrequência (PECVD) e inibiu a liberação de íons níquel. Após o tratamento de superfície, os braquetes foram colados em incisivos bovinos com uma resina composta e as amostras foram imersas em soro fisiológico por 30 dias à 37 ° C. Durante o tempo de imersão as amostras foram lavadas e imersas em flúor diariamente. Antes da imersão, o arranjo estrutural dos filmes foi analisado por espectroscopia de Raman e medidas do ângulo de contato foram realizadas, a fim de avaliar a molhabilidade da superfície. Espectrometria de absorção atômica foi usada para medir a liberação de elementos a partir de amostras e a análise superficial foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados mostraram que o revestimento previne a liberação de Ni dos braquetes nos testes estatísticos e o níquel foi liberado de outros grupos sem tratamento de superfície. A análise de variância não indicou diferença significativa entre os grupos depois do ensaio de cisalhamento.

PALAVRAS-CHAVE : Tratamento de superfície, liberação de íons, braquete ortodôntico

GUIMARÃES, A. C. M. **Study *in vitro* of orthodontics brackets : biomechanical and ions release evaluation.** 2008. 79 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – College of Engineering, Campus of Guaratinguetá, São Paulo State University, Guaratinguetá, 2008.

ABSTRACT

Orthodontics brackets have been made from a variety of materials such as metals, ceramics and polymers. Among all the metallic materials, stainless steel are the most popular due low cost associated with reasonable corrosion resistance. In oral environment, they are subject aggressive fluids and pH variation can be leave nickel ions release to body tissues and fluids. Surface modifications of these alloys have been realized using mechanical, electrochemical, chemical and physical treatments. Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) prepared by deposition techniques have very attractive properties such as high hardness, chemical inertness and biocompatibility. In this *in vitro* study, a-C:H films were deposited on orthodontics brackets by r.f. plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) from inhibited nickel ions release. After treatment, brackets were bonded to bovine incisors with a composite resin and samples were immersed in physiological serum for 30 days at 37 °C. During immersion time samples were brushed and/or immersed in mouthwashes daily. Prior immersion, the structural arrangement of films was probed by Raman spectroscopy and contact angle measurements were carried out in order to evaluate the wettability of surface. Atomic absorption spectrophotometry was used to measure the release of elements from the samples and SEM for surface analysis. Results showed that the coating prevents Ni release of brackets for statistic test and nickel was released for others groups. Analysis of variance no indicated significance different among groups after shear testing.

KEYWORDS: Surface treatment, nickel release, orthodontic bracket

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	(a) Configuração de um braquete; (b) Aparelho ortodôntico empregado para alinhamento dos dentes;	17
FIGURA 2.1	Forças oclusais existentes nos braquetes	24
FIGURA 2.2	Toxicidade de íons metálicos de acordo com a possibilidade de união com moléculas de água	28
FIGURA 2.3	As ligações sp^3 , sp^2 e sp^1	31
FIGURA 2.4	Diagrama de fases para o DLC	32
FIGURA 2.5	Os quatro estados da matéria	33
FIGURA 2.6	Plasma de íons e elétrons livres gerados pela ionização total do gás de hidrogênio	34
FIGURA 2.7	Reatores PECVD (a) placas paralelas; (b) tubo horizontal; (c) substrato único	35
FIGURA 2.8	Espectros Raman de filmes de diamante excitados por três diferentes comprimentos de onda;	36
FIGURA 2.9	Espectros Raman de filmes de grafite excitados com três diferentes comprimentos de onda;	36
FIGURA 2.10	Espectros Raman de filmes de DLC excitados com três diferentes comprimentos de onda;	37
FIGURA 2.11	Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana horizontal;	38
FIGURA 4.1	Fluxograma de metodologia usada no trabalho;	41
FIGURA 4.2	Equipamento empregado para deposição do filme de a-C:H;	42
FIGURA 4.3	Diagrama de blocos do sistema utilizado para a deposição do filme de a-C:H	43
FIGURA 4.4	Plasma de limpeza do reator com argônio	45
FIGURA 4.5	Deposição de filme de a-C:H nos braquetes ortodônticos e lâmina de vidro.	46
FIGURA 4.6	Equipamento empregado para medida do ângulo de contato	47
FIGURA 4.7	Degrau para medida da espessura	48
FIGURA 4.8	Seqüência empregada para obtenção dos dentes: (a) mandíbula bovina; (b) corte dos dentes no terço médio da raiz; (c) seção dos dentes com o disco diamantado;	50
FIGURA 4.9	Dente bovino incluído em resina com face vestibular centralizada (1mm para fora da resina);	51
FIGURA 4.10	(a) Mistura de pedra-pomes e escova de Robbins para limpeza do dente; (b) secagem com ar frio em secador; (c) ataque ácido; (d) lavagem com água destilada	52
FIGURA 4.11	Seqüência empregada na colagem dos braquetes: (a) resina usada para colagem; (b) aplicação do Primer sobre o dente; (c) colocação da resina sobre a base do braquete; (d) colagem do braquete	53

FIGURA 4.12	Dispositivo empregado para colagem dos braquetes: (a) dispositivo para colagem; (b) vista superior do dispositivo	53
FIGURA 4.13	Polimerização da resina para colagem dos braquetes	54
FIGURA 4.14	Amostras durante o período de imersão	54
FIGURA 4.15	Fluxograma da metodologia empregada nos ensaios de simulação no meio bucal	55
FIGURA 4.16	(a) Máquina empregada para escovação dos braquetes; (b) detalhe da vista superior da amostra	56
FIGURA 4.17	Cuba de vidro empregada para simular o meio bucal	57
FIGURA 4.18	(a) Máquina universal de ensaios mecânicos; (b) detalhe do dispositivo	59
FIGURA 4.19	Microscópio eletrônico de varredura empregado para análise da superfície dos braquetes	60
FIGURA 5.1	Imagem da gota de água sobre o substrato de vidro com filme de a-C:H com caráter hidrofílico	62
FIGURA 5.2	Espectro Raman obtido a partir de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	63
FIGURA 5.3	Liberção de íons níquel ($\mu\text{g/L}$): (a) após ensaio de imersão; (b) após imersão e escovação	65
FIGURA 5.4	Gráfico das médias e desvios padrão da resistência ao cisalhamento dos braquetes	67
FIGURA 5.5	Micrografia eletrônica de varredura da base do braquete: padrão diagonal de duas camadas de malha (GAC)	68
FIGURA 5.6	Braquetes ortodônticos: (a) como recebido do fabricante; (b) sem tratamento de superfície; (c) com tratamento de superfície	69
FIGURA 5.7	(a) Superfície do dente após ensaio de cisalhamento com fratura de esmalte ($\sigma = 6,68 \text{ MPa}$, braquete sem tratamento) ;	71
FIGURA 5.8	(a) Superfície do dente após ensaio de cisalhamento com fratura de esmalte ($\sigma = 21,0 \text{ MPa}$, braquete com tratamento de superfície) ; (b) detalhe de dentina e esmalte	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Composição das ligas empregadas na Ortodontia no século XX ...	21
TABELA 2.2 – Comparação das principais propriedades de carbonos amorfos com diamante, grafite, C ₆₀ e polietileno	32
TABELA 5.1 – Posição, largura, intensidade das bandas D e G do espectro do filme a-C:H	63
TABELA 5.2 – Valores de resistência ao cisalhamento do grupo sem tratamento de superfície	66
TABELA 5.3 – Valores de resistência ao cisalhamento do grupo com tratamento de superfície.....	66
TABELA 5.4 – Análise da variância (ANOVA)	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	19
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 PRINCIPAIS PROPRIEDADES AVALIADAS EM BRAQUETES ORTODÔNTICOS	23
2.2 CITOTOXICIDADE DOS MATERIAIS METÁLICOS E LIBERAÇÃO DE ÍONS	27
2.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE	29
2.3.1 Obtenção de filmes DLC	31
2.3.2 Técnicas de deposição	33
2.3.3 Caracterização dos filmes de DLC	35
3 PROPOSIÇÃO	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE a-C:H	42
4.1.1 Limpeza dos substratos	44
4.1.2 Condições de deposição	44
4.1.3 Caracterização dos filmes	47
4.1.3.1 Medida de ângulo de contato	47
4.1.3.2 Espessura dos Filmes - Perfilometria	48
4.1.3.3 Espectroscopia Raman	48
4.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	49
4.3 ENSAIOS DE IMERSÃO PARA AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE ÍONS	55
4.4 ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA	57
4.5 ENSAIO DE CISALHAMENTO	58
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	61
5.1.1 Molhabilidade do filme de a-C:H	61
5.1.2 Perfilometria	62
5.1.3 Espectroscopia Raman	62
5.2 ANÁLISE DE ABSORÇÃO ATÔMICA	64
5.3 ENSAIO DE CISALHAMENTO	66
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	68
6 CONCLUSÃO	73
6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS	74

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

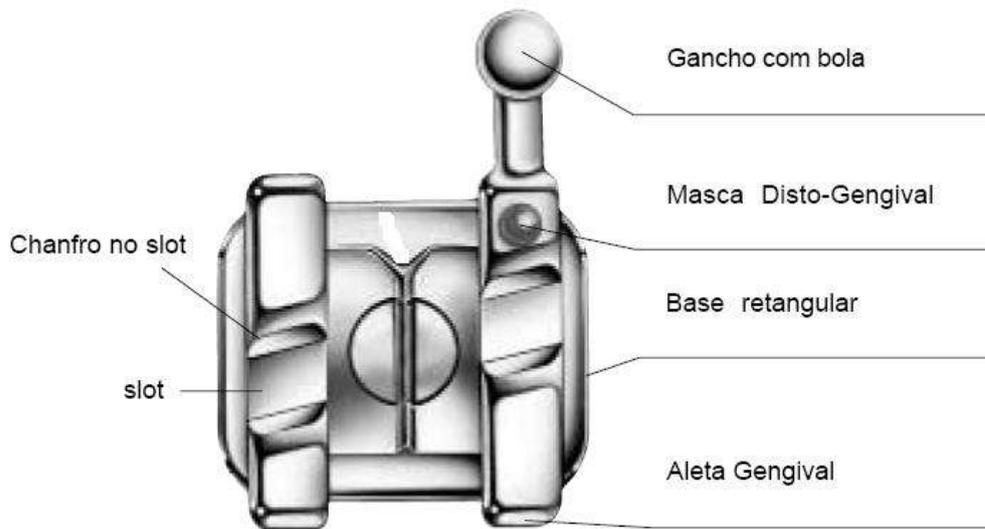
A Ortodontia e Ortopedia Funcional é uma especialidade odontológica que corrige a posição dos dentes e dos ossos maxilares posicionados de forma inadequada, utilizando aparelhos corretivos fixos ou removíveis (VIG, 2004).

Os aparelhos ortodônticos fixos são utilizados para aplicação de forças corretivas nos dentes mal alinhados, sendo formados por braquetes com um fio principal inserido na porção da fenda. Os braquetes convencionais são formados por: uma base, que constitui a superfície de contato entre o braquete propriamente dito e o dente, com diversas configurações, que permite a resistência adequada da colagem na superfície dentária; um slot com seção transversal retangular (0,018 x 0,030” ou 0,022 x 0,028”) que recebe o fio ortodôntico e também por aletas ou ganchos onde podem ser posicionados elásticos, ligaduras e molas (VIAZIS, 1996)(Figura 1.1a). Podem ser confeccionados a partir de materiais cerâmicos, poliméricos ou metálicos.

Os braquetes poliméricos foram introduzidos na década de 1970, confeccionados em acrílico e mais tarde em policarbonato. Suas principais desvantagens incluem manchas, odores, baixa resistência mecânica, o que resulta na sua descolagem, fratura da aleta do braquete e deformação permanente. Para compensar suas propriedades inferiores esse tipo de braquete tem sido reforçado com materiais cerâmicos.

Os braquetes cerâmicos foram introduzidos na década de 1980 apresentando elevada resistência à deformação, melhor estabilidade de cor e estética, porém o possível desgaste nos dentes antagonistas e a fratura do esmalte na descolagem devido a forte união, são as suas principais desvantagens (RUSSELL, 2005).

A maioria dos braquetes metálicos são confeccionados em aços inoxidáveis do tipo 304L, (18-20% Cr e 8-10% Ni), 316L (>10%Ni e 2-3% Mo) ou ainda do tipo 17-4 PH (endurecidos por precipitação- precipitation hardening) (Figura 1.1b). No entanto, esses materiais apresentam baixa resistência à corrosão em soluções contendo cloretos tornando-se susceptíveis ao meio bucal (OH et al., 2005; KAO et al., 2002).



(a)



(b)

Figura 1.1 – (a) Configuração de um braquete; (b) Aparelho ortodôntico empregado para alinhamento dos dentes

A colagem de braquetes ortodônticos aos dentes tem sido um procedimento comum nos últimos anos (NEWMAN, 1992). No entanto, o fracasso da colagem durante o tratamento tem feito com que os fabricantes melhorem os mecanismos de retenção, o sistema de colagem, o tipo de condicionamento do esmalte, entre outros.

O mecanismo de retenção da base do braquete pode ser químico, mecânico ou a combinação de ambos os sistemas (BISHARA et al.1993), sendo que o melhoramento destas variáveis tem sido objetivo de muitos projetos de pesquisas (OSORIO et al., 1998; IRELAND e SHERRIF, 1994). Os valores de tensão que levam a fratura do esmalte atingem de 13,5 MPa a 14,5 MPa (RETIEF, 1974; BOWEN e RODRIGUEZ, 1962), sendo que a faixa mínima exigida é de 5 a 8 MPa (NEMETH et al., 2006). Assim, os braquetes devem ter resistência de colagem ao esmalte durante o tratamento e serem capazes de descolar com facilidade sem danificar o esmalte no seu término ou em alguma fase dele.

Para avaliar os mecanismos de retenção dos materiais ortodônticos, são utilizados ensaios para simular forças oclusais, por meio de combinação de forças de tração, cisalhamento e forças compressivas, mostram que estudos *in vitro*, são adequados para o uso clínico (SODERQUIST et al., 2006).

Além das cargas envolvidas é importante observar que os aparelhos bucais são inseridos em um meio bucal totalmente corrosivo, o que pode levar a sua corrosão e conseqüentemente liberação de íons. A avaliação da liberação de níquel e cromo dos aparelhos ortodônticos tem sido uma constante preocupação dos pesquisadores devido a reações alérgicas causadas em indivíduos sensíveis a estes componentes (ELIADES e ATHANASIOU, 2002)

A utilização de filmes finos tem despertado crescente interesse na área da ciência em virtude de suas propriedades, visando minimizar a liberação de íons. Dependendo das condições de deposição, é possível obter filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) muito duros, quimicamente inertes, eletricamente isolantes, e transparentes na faixa do infravermelho e do espectro visível. Tais filmes possuem um baixo coeficiente de atrito, são capazes de reduzir a permeação de diferentes gases, são biologicamente compatíveis podendo ser depositados sobre vários tipos de substratos

como metais, cerâmica e semicondutores. A resistência aos agentes corrosivos e o fato de serem biocompatíveis oferecem oportunidades promissoras para aplicações desses filmes na medicina, especialmente em implantes cirúrgicos (BALACHOVA, 2001).

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho apresenta como objetivo principal inibir a liberação de íons em braquetes ortodônticos a partir da deposição de uma camada de filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) empregando a técnica de Deposição Química por plasma de radiofrequência (PECVD) e verificar a interferência deste filme nos ensaios de cisalhamento.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação é composta por seis capítulos e pelas referências bibliográficas, sendo seu conteúdo distribuído da seguinte forma:

Capítulo 1, Introdução: expõe aspectos gerais sobre a dissertação, proposta do trabalho, justificativa, objetivos e a estrutura da dissertação.

Capítulo 2, Revisão da Literatura contém: Considerações Gerais sobre o aparelho ortodôntico fixo, em especial o braquete metálico, o aço inoxidável, citotoxicidade dos braquetes, deposição de filmes finos de a-C:H, ensaio de cisalhamento e retenção.

Capítulo 3, Proposição: apresenta a proposta do trabalho em avaliar o comportamento dos filmes finos de a-C:H sobre os braquetes metálicos e a resistência ao cisalhamento.

Capítulo 4, Materiais e Métodos: descreve a metodologia utilizada, seleção do braquete, modo de confecção do corpo de prova, modo de colagem, deposição do filme de a-C:H, caracterização do filme, análise de absorção atômica, teste de cisalhamento e análises estatísticas, imagens no microscópio eletrônico de varredura.

Capítulo 5, Resultados e Discussões: apresentação detalhada dos resultados alcançados nos experimentos realizados no trabalho e suas respectivas análises, em confronto com outros autores e trabalhos revisados na literatura.

Capítulo 6, Conclusões: são expostas as conclusões obtidas a partir da avaliação criteriosa dos resultados encontrados neste estudo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Nas últimas décadas diversos tipos de ligas metálicas foram pesquisadas para uso na Ortodontia (Tabela 2.1), sendo que a maioria dos braquetes e arcos ortodônticos empregados atualmente são confeccionados em aço inoxidável.

Tabela 2.1 – Composição das ligas empregadas na Ortodontia no século XX (KUSY, 2002)

Material	Composição (%p)
14-18 ouro	58-75 Au, 7-18Cu, 10-26Ag, 1-10Pd, 5-25Pt, 0-19 Ir, 1-2Ni
Níquel-prata	47-65 Cu, 10-25Ni, 15-42Zn, 0-1Pb
Aço inoxidável	45-84Fe, 8-30Cr, 8-25Ni, 0,1-0,2C
Cobalto-cromo	40Co, 20Cr, 16Fe, 15Ni, 7Mo, 2Mn, 0,15C, 0,04Be
Titânio CP	99Ti, <0,10C, <0,50Fe, <0,06H, 0,4N, <0,40°
Ti(α + β)	88-91Ti, 5-7Al, 3-5V
NiTi-M (martensítico)	44-52Ni, 45-51Ti, 5-6Cu, 0,2-0,5Cr, 0-3Co
NiTi-A (austenítico)	44-52Ni, 45-51Ti, 5-6Cu, 0,2-0,5Cr, 0-3Co
Titânio- β	76-82Ti, 10-12Mo, 5-7 Zr, 3-5 Sn
Titânio-nióbio	51Ti-49Nb

Os aços inoxidáveis representam um grupo de ligas resistentes à corrosão contendo ferro (Fe) e cromo (Cr). Estes materiais podem ser divididos em cinco famílias, de acordo com a fase predominante na microestrutura (ELIADES e ATHANASIOU, 2002; COSTA E SILVA; MEI, 2006). Sendo estes:

Martensíticos – são ligas magnéticas, contendo ferro e cromo (11-18%) e teor de carbono acima de 0,1%. Como essas composições interceptam o campo austenítico, os aços inoxidáveis martensíticos são endurecíveis por tratamento térmico. Incluem-se nesta família os aços AISI 403, 410, 414, 416, 420, 431, 440 A, B e C, 501.

Ferríticos – são ligas de ferro e cromo, essencialmente ferríticas a todas as temperaturas, e que não são endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. Quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos possuem teores mais elevados de Cr e menores teores de carbono. As principais famílias são AISI 405, 430, 430F, 446, 502.

Austeníticos – são ligas não-magnéticas, a base de ferro, cromo (16 – 30%), níquel (8 -35%) e teor de carbono é inferior a 0,08%, sendo predominantemente austeníticas após tratamento térmico. Incluem-se nesta família os aços (AISI) 301, 302, 304, 304L, 308, 310, 316, 316L, 317, 321, 347.

Ferríticos-austeníticos (duplex) - microestruturas contendo austenita e ferrita em frações aproximadamente iguais são obtidas com composições balanceadas de Fe, Cr (10-27%), Ni (4-7%), Mo (1-4%) e outros elementos de liga, principalmente nitrogênio. Pertencem a essa família os aços AISI 329, UNS S 32304 e S 31803. Esta família possui teor de níquel inferior ao dos aços austeníticos e por outro lado, propriedades mecânicas e resistência à corrosão superiores.

Endurecidos por precipitação – ligas de ferro, cromo (12-17%), Ni (4-8%), Mo (0-2%), contendo adições que permitem o endurecimento da martensita de baixo carbono pela precipitação de compostos intermetálicos (alumínio, cobre, titânio e/ou nióbio).

Em 1926, o aço inoxidável austenítico foi introduzido na área de materiais devido à sua elevada resistência à corrosão em ambientes salinos. Mais tarde, Strauss patenteou uma variação deste aço 18-8% e adicionou 4% de Mo, tornando-o mais resistente a meios ácidos. Como o teor de carbono contido no metal 18 Cr-8Ni-Mo é inferior a 0,08%, isso levou esse aço a ser conhecido como aço inoxidável 316L (Low carbon) (CASTRO et al, 2003).

Devido ao baixo custo, associado as suas excelentes propriedades mecânicas como ductilidade e resistência ao desgaste, o aço inoxidável austenítico é comumente usado na fabricação de aparelhos e arcos ortodônticos. Cumpre frisar que, apesar da sua elevada resistência à corrosão, estes materiais podem no meio oral, devido ao baixo pH, serem susceptíveis aos íons clorídricos o que leva a liberação de íons níquel e cromo (KAPILA e SACHDEVA, 1989; LUCAS e LEMONS, 1992; KEROSUO et al, 1995; PLATT et al., 1997, ANUSAVICE; PHILLIPS, 2003).

O Ni é o metal que pode levar a maior hipersensibilidade, sendo o metal presente em maior quantidade no aço inoxidável austenítico. Embora 10% a 20% da população seja hipersensível ao Ni, relativamente poucos destes indivíduos tem experimentado reações de sensibilidade ao metal. Como resposta a esta reação de sensibilidade ao níquel, tem sido introduzido o aço inoxidável austenítico com baixo teor desse elemento ($\leq 0,05\%$). Esse material apresenta alto conteúdo de N ($> 0,90\%$) para estabilizar a microestrutura austenítica, o que eleva sua resistência mecânica e contribui para sua resistência à corrosão (ROACH, 2007).

O aço inoxidável austenítico 2205 é um aço inoxidável de fase duplex. Sua microestrutura consiste em frações aproximadamente iguais das fases austenítica e ferrítica. Estes aços são caracterizados por uma combinação favorável das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos: tem elevada resistência mecânica, boa tenacidade, resistência à corrosão muito boa em diversos meios e sob tensão e à fadiga. Essa microestrutura e combinação de propriedades são obtidas, em geral pelo aumento dos teores de cromo e molibdênio em relação aos aços austeníticos e com o aumento do teor de nitrogênio. Enquanto os três elementos aumentam a resistência à corrosão, o nitrogênio, como soluto intersticial, tem efeito muito favorável sobre a resistência mecânica. Os aços duplex têm resistência à corrosão melhor ou igual aos melhores aços austeníticos nos meios empregados. (COSTA E SILVA; MEI, 2006).

Em sua composição, a liga de aço inoxidável duplex contém muito menos Ni quando comparada com a liga austenítica. O uso do aço inoxidável duplex em outras frentes onde o meio é extremamente corrosivo mostra que sua resistência à corrosão é elevada (PLATT et al,1997).

2.1 PRINCIPAIS PROPRIEDADES AVALIADAS EM BRAQUETES ORTODÔNTICOS

A padronização dos ensaios para análise das propriedades mecânicas, de uma maneira geral, é necessária para o desenvolvimento de novos produtos. Clinicamente um braquete é sujeito a esforços (forças e momentos) que são gerados pela mastigação,

hábitos e aparelhos ortodônticos. Isto leva a combinação de uma série de forças e momentos que agem em todas as direções com uma ampla faixa de magnitude e duração, o que dificulta a sua reprodução em laboratório. No entanto, é possível considerar a somatória dessas forças agindo nas três direções perpendiculares mutuamente conforme observado por Gibb e Katona (2006). Na Figura 2.1 é vista a configuração das forças adotada pelos autores citados anteriormente.

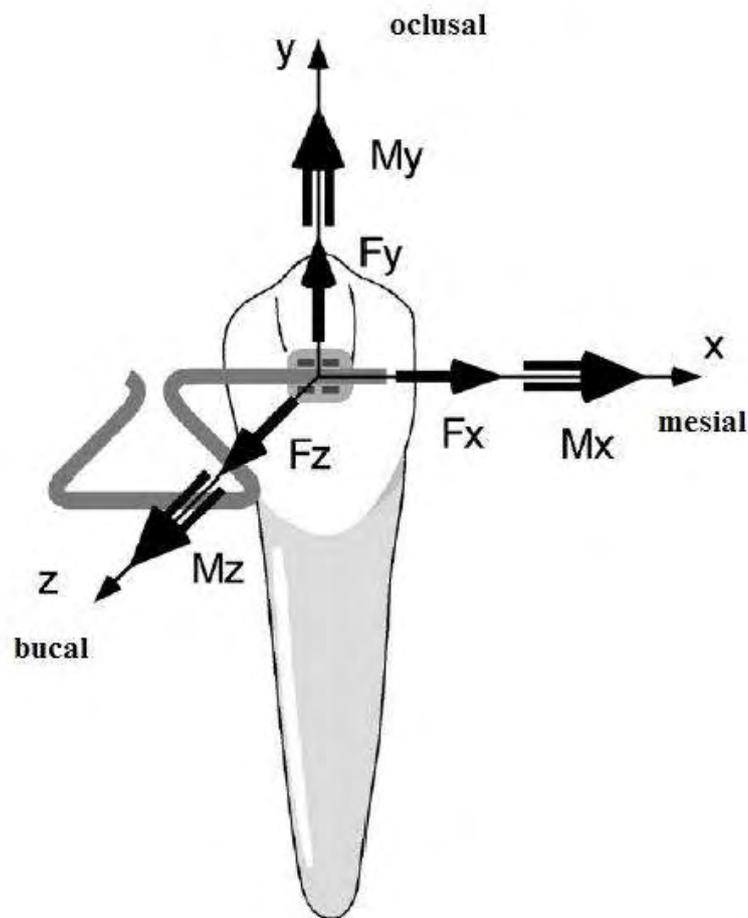


Figura 2.1 - Forças oclusais existentes nos braquetes (adaptado de Gibb e Katona, 2006)

O ensaio de cisalhamento puro ou do tipo shear-peel é amplamente empregado na análise de fatores como tipo de adesivo, base, retenção, tipo de dente, cimento, dentre outros (STANFORD et al, 1997). Para a realização desses estudos *in vitro*, dentes humanos e bovinos são geralmente empregados. Seu preparo, bem como o método de armazenagem, são essenciais para que as condições laboratoriais sejam próximas das

clínicas.

Na literatura verifica-se o emprego de vários meios com poder bactericida, dentre eles cloramina, formalina, hipoclorito de sódio, álcool e glutaraldeído, além do emprego de autoclave e irradiação (RETIEF et al., 1989). Em seu estudo Titley et al. (1998) utilizaram dentes humanos e bovinos para avaliar a influência da estocagem na capacidade de colagem dos braquetes. Os autores concluíram que tantos os dentes frescos como os congelados em água destilada apresentam melhor desempenho do que dentes estocados em meios como timol, metanol e glutaraldeído.

Dessa forma, após a escolha do meio de armazenagem um outro critério a ser considerado é o tipo de adesivo empregado. O sistema adesivo ortodôntico tradicional é formado por três agentes: condicionador de esmalte (ácido), solução primer (resina fluida) e adesivo (resina composta) que juntos proporcionam o embricamento mecânico com o esmalte. Alguns novos sistemas combinam condicionamento e primer em uma mesma solução, o que tem resultado em melhor eficiência e tempo de trabalho (KATONA e LONG, 2006).

No entanto, a eficiência do adesivo está diretamente relacionada com o tipo da base do braquete, ou seja, seu mecanismo de retenção, que pode ser físico ou mecânico ou ainda uma combinação dos dois. A frequência das falhas de união durante o tratamento tem levado os fabricantes a aumentar os mecanismos de retenção dos braquetes. No entanto, os braquetes devem formar uma união suficiente de tal forma que sejam capazes de descolar sem danificar o esmalte (SOREL et al, 2002).

Willems et al (1995) realizaram um estudo *in vitro* para avaliar a capacidade de retenção das bases de braquetes metálicos, cerâmicos e poliméricos, com diversos tipos de bases. Os autores concluíram que os braquetes cerâmicos e metálicos apresentam resistência à colagem superior aos braquetes poliméricos.

A redução do tamanho da base foi avaliada por MacColl et al (1998), que observaram que a redução do tamanho do braquete para melhorar a estética e facilitar a higienização do aparelho, aumentou o índice de descolagem durante o tratamento, o que exige melhoria da superfície para maior retenção. Diversas técnicas podem ser empregadas para promover esta melhoria, como jateamento no braquete e ataque ácido na superfície do esmalte. Neste estudo *in vitro* os autores constataram que a retenção

da malha dos braquetes é melhorada significativamente se ele for micro-atacado ou jateado antes da colagem ao dente. Mostrou também que a solução de ácido maleico a 10% produz um padrão de ataque de esmalte que conduz a um aumento significativo na resistência da cola ao cisalhamento.

Um novo tipo de braquete confeccionado em aço inoxidável estruturado a laser foi estudado por Sorel et al. (2002). O braquete foi produzido por injeção de aço inoxidável AISI 316L e sua superfície lisa foi tratada com laser Nd: YAG (neodymium – doped yttrium aluminum garnet) para criar retenções para o adesivo. Os resultados obtidos mostraram que o braquete estruturado a laser tem significativamente mais alta resistência a colagem ($17,1 \pm 0,7$ MPa), que era duas vezes maior que aquela observada com braquete metálico de malha simples ($8,7 \pm 1,4$ MPa), ($P < .001$).

Sharma-Sayal et al. (2003) estudaram a influência do desenho da base do braquete na retenção de braquetes em seis tipos diferentes de configurações e a possibilidade de reutilização. Concluíram que o jateamento é eficaz para a reutilização de braquetes metálicos e que desenhos complexos na base gastam mais tempo para limpeza do cimento.

Outro parâmetro a ser considerado para a realização do ensaio de cisalhamento é a velocidade com que os ensaios são realizados. Klocke e Kahl-Nicke (2005) avaliaram a resistência ao cisalhamento da resina ao braquete para duas velocidades do ensaio 0,5mm/min e 5mm/min e concluíram que as velocidades não influem significativamente nos valores obtidos após a realização do ensaio de cisalhamento.

A interação braquete/ cimento (BLALOCK e POWERS, 1995), a resistência ao cisalhamento de adesivos (CHITNIS et al, 2006; ARHUN et al., 2006), a influência do tempo de condicionamento ácido em superfície de porcelana e seu aspecto após a descolagem (MATOS e JUNIOR, 2006), a aplicação de carga imediata após colagem (CHING et al. 2000) dentre outros, são parâmetros avaliados a partir da realização de ensaios de cisalhamento em aparelhos ortodônticos.

2.2 CITOTOXICIDADE DOS MATERIAIS METÁLICOS E LIBERAÇÃO DE ÍONS

Historicamente, os metais preciosos foram os primeiros materiais a serem usados na Ortodontia devido a sua biocompatibilidade. No entanto, o seu alto custo levou ao emprego de metais semipreciosos a base de prata e paládio, ou ainda metais não preciosos, o que levaram a uma ampla utilização do níquel, cromo e cobre, devido as suas excelentes propriedades mecânicas.

No entanto, o ambiente oral é particularmente favorável a corrosão desses materiais, sendo que estudos mostraram a liberação de íons metálicos como resultado do processo corrosivo. Dessa forma, o fenômeno de corrosão pode influenciar não somente as propriedades mecânicas dos aparelhos ortodônticos, mas também criar problemas de biocompatibilidade e citotoxicidade (LOCCI et al., 2000).

A toxicidade dos íons liberados dentro do corpo humano dependerá da maneira com que esses íons se combinam. Toda molécula pode se combinar com um íon, se ele for ativo, de acordo com o seu número e peso atômico. Por exemplo, titânio é muito ativo e reage facilmente com radicais hidroxí e ânions, formando óxidos e sais no corpo humano, indicando que a probabilidade de combinação com uma biomolécula é baixa. Íons zircônio, nióbio e tântalo também exibem esse comportamento. Por outro lado, íons inativos, como íons níquel e cobre, não combinam imediatamente com moléculas de água e ânions inorgânicos, e mantêm-se dessa forma por um longo período. Desse modo, esses íons tem maior chance de combinar com biomoléculas e revelar sua citotoxicidade. Assim ao avaliar a toxicidade de biomateriais metálicos devem ser considerados os seguintes fatores: (1) resistência à corrosão; (2) liberação de íons devido à corrosão e desgaste; (3) atividade dos íons liberados; (4) toxicidade dos íons (Figura 2.2) (HANAWA, 2004).

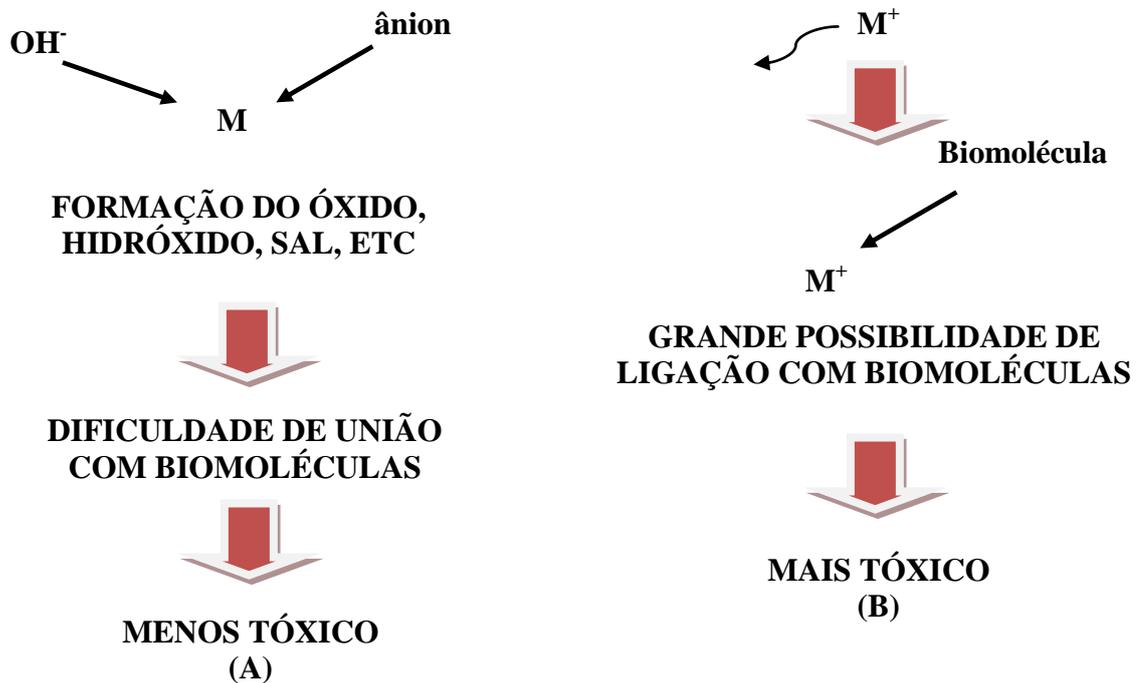


Figura 2.2 - Toxicidade de íons metálicos de acordo com a possibilidade de união com moléculas de água (adaptado de HANAWA, 2004)

O níquel (Ni) está presente na maioria das ligas metálicas empregadas na confecção de aparelhos ortodônticos. Pesquisas recentes atribuem ao níquel ações carcinogênicas, mutagênicas, citotóxicas e alergênicas nas várias formas e composições. Alguns autores relataram que as reações adversas foram mais comuns quando o material estava em contato com a pele do paciente, do que quando instalados na cavidade oral (STAFFOLANI et al.,1999; GRIMSDOTTIR et al.,1992; KEROSUO et al.,1996).

De acordo com Eliades et al. (2002) existem registros alarmantes sobre a corrosão e liberação de níquel do aço inoxidável austenítico 316L usado na fabricação de braquetes. Uma alternativa tem sido o uso do aço inoxidável 2205, o qual contém metade do níquel encontrado no 316L.

Recentemente, Kao et al. (2007) avaliaram a liberação de íons em braquetes metálicos de aço inoxidável após tratamento de superfície com nitreto de titânio. Os braquetes com e sem tratamento de superfície foram imersos em recipientes com saliva

artificial com $\text{pH} = 4,0$ a 37°C por doze semanas. Após o período de imersão as soluções foram avaliadas quanto aos teores de níquel, cromo, cobre, manganês, cobalto e ferro. Ambos, com e sem tratamento podem liberar íons nas soluções. Outras pesquisas necessitam ser feitas.

2.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

A engenharia de superfície estuda os processos que modificam a superfície dos materiais, preservando as características do volume. Dessa forma, é possível modificar as propriedades da superfície do biomaterial, por exemplo, tribológicas (atrito), mecânicas, químicas dentre outras que influenciam sua biocompatibilidade e funcionalidade (SIOHANSI E TOBIN, 1996).

As técnicas empregadas para modificação de superfície podem ser divididas em seis tipos: mecânicas; termo-mecânicas; térmicas; termo-químicas; eletroquímicas; químicas e físicas. Cada uma resulta em um tipo específico de camada superficial, com dada espessura e aplicação. Essas técnicas são subdivididas em muitos tipos, podendo ser executadas de diferentes formas (BURAKOWSKI e WIERZCHÓN, 1999):

a) Técnicas Mecânicas: essa técnica emprega a pressão ou a energia cinética de uma ferramenta ou partículas a fim de obter o endurecimento da camada superficial do metal ou da liga a temperatura ambiente.

b) Técnicas Termo-mecânicas: utilizam os efeitos combinados de calor e pressão a fim de obter revestimento ou, menos frequentemente, camadas superficiais. As técnicas empregadas são aspersão térmica, endurecimento por explosão e deformação plástica.

c) Técnicas Térmicas: empregam efeitos relacionados com a influência do calor sobre os materiais. Alguns exemplos de emprego dessa técnica são os tratamentos térmicos como têmpera, recozimento e endurecimento por precipitação.

d) Técnicas Termo-químicas: as técnicas termo-químicas utilizam o efeito combinado de calor com relação ao metal tratado, a fim de saturá-lo com dado elemento ou elementos, levando a mudanças de composição e microestrutura desejadas na camada. Dependendo do estado do meio quimicamente ativo, podem ser distinguidas as seguintes técnicas: pó sólido; pasta (pó sólido com ligante); banho (banho contendo componentes saturantes, isto é, banho de sal para a carburização ou nitritação ou banho composto de metais fundidos); gás (mistura de hidrocarbonetos).

e) Técnicas Eletroquímicas e Químicas: nessas técnicas vários efeitos podem ser utilizados, tais como: Deposição Eletrolítica que permite a criação de revestimentos de metal ou liga, como resultados da redução, pela corrente elétrica do catodo, de íons do revestimento metálico da solução eletrolítica, e Deposição Química: permite a obtenção de revestimentos metálicos de metais ou ligas como resultado de troca, contato ou redução com ou sem a participação de catalisador.

f) Técnicas Físicas: nas técnicas físicas existe a produção de revestimentos orgânicos ou metálicos ou ainda cerâmicos (disposição) sobre as superfícies dos metais ou não-metais, por difusão ou adesão, ou com a criação de camada sobre a superfície utilizando vários efeitos físicos. Essas técnicas podem ser aplicadas sob pressão atmosférica (evaporação do solvente) ou pressões mais baixas. Na maioria dos casos ocorre com a participação de íons ou elementos metálicos ou não-metálicos. Podem ser divididas em Deposição por Plasma, com diversos métodos para deposição, distribuídos em diferentes famílias que podem estar associados com a energia das partículas, aplicação, semelhança de configuração, etc. e implantação iônica que consiste na ionização do metal ou vapores de gás e aceleração de íons positivos pelo campo elétrico. Essa aceleração acontece com velocidade tal que a energia cinética do íon é suficientemente para penetrar no metal ou não-metal a uma profundidade de várias camadas atômica

2.3.1 Obtenção de filmes de DLC (Diamond Like Carbon)

DLC é uma forma metaestável do carbono amorfo contendo uma fração significativa de ligações sp^3 . Ele possui elevada dureza, é quimicamente inerte e possui transparência óptica. Os filmes DLC possuem ampla faixa de aplicações em diversas áreas, por exemplo, na fabricação de discos magnéticos, revestimentos biomédicos e componentes microeletrônicos.

O carbono pode existir em três hibridizações sp^3 , sp^2 e sp^1 , conforme observado na Figura 2.3. Na configuração sp^3 o carbono forma quatro orbitais sp^3 , os quais se ligam fortemente ao átomo adjacente (ligação σ). Na configuração sp^2 , o átomo de carbono forma três orbitais sp^2 para formar ligações σ , e o quarto orbital forma uma ligação π com o átomo vizinho. Na configuração sp^1 existem duas ligações σ ao longo do eixo x (\pm) e duas ligações $p\pi$ nos planos y e z.

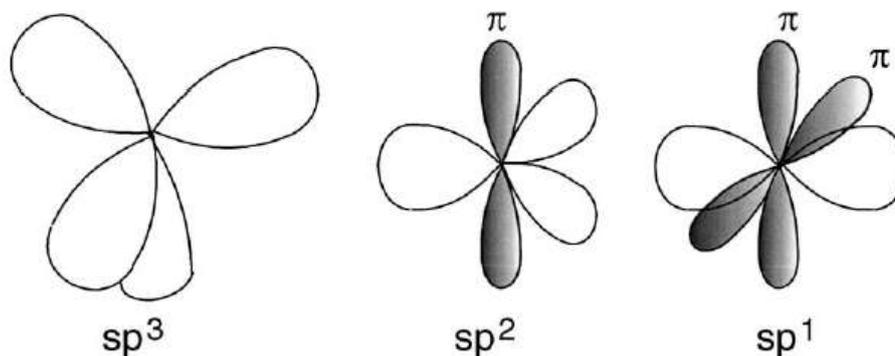


Figura 2.3 - As ligações sp^3 , sp^2 e sp^1 (ROBERTSON, 2002)

Os filmes DLC podem ser classificados em dois grandes grupos, de acordo com a quantidade de ligações sp^3 : amorfos hidrogenados (a-C:H) e amorfos tetraédricos (ta-C:H). Na tabela 2.2 é possível verificar as principais propriedades das várias formas de DLC comparadas ao diamante e grafite.

É conveniente dispor as composições das várias formas de DLC em um diagrama ternário, onde cada vértice representa 100% de ligações sp^2 e sp^3 e H, respectivamente (Figura 2.4). Existem diversos tipos de carbono amorfo representados nos cantos, esquerdo e direito do diagrama. Métodos de deposição têm sido sugeridos para produzir a-C (carbono amorfo) com alto grau de ligações sp^3 . A técnica PECVD

permite a obtenção de a-C:H (carbono amorfo hidrogenado) que de acordo com o diagrama possui elevado teor de hidrogênio.

Tabela 2.2 - Comparação das principais propriedades de carbonos amorfos com diamante, grafite, C₆₀ e polietileno

	sp ³	H(%)	densidade (g/cm ³)	GAP (eV)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3,525	55	100
Grafite	0	0	2,267	0	
C ₆₀	0	0		1,6	
Carbono vítreo	0	0	1,3-1,55	0,01	3
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
a-C:H (dureza elevada)	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H (dureza baixa)	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50
polietileno	100	67	0,92	6	0,01

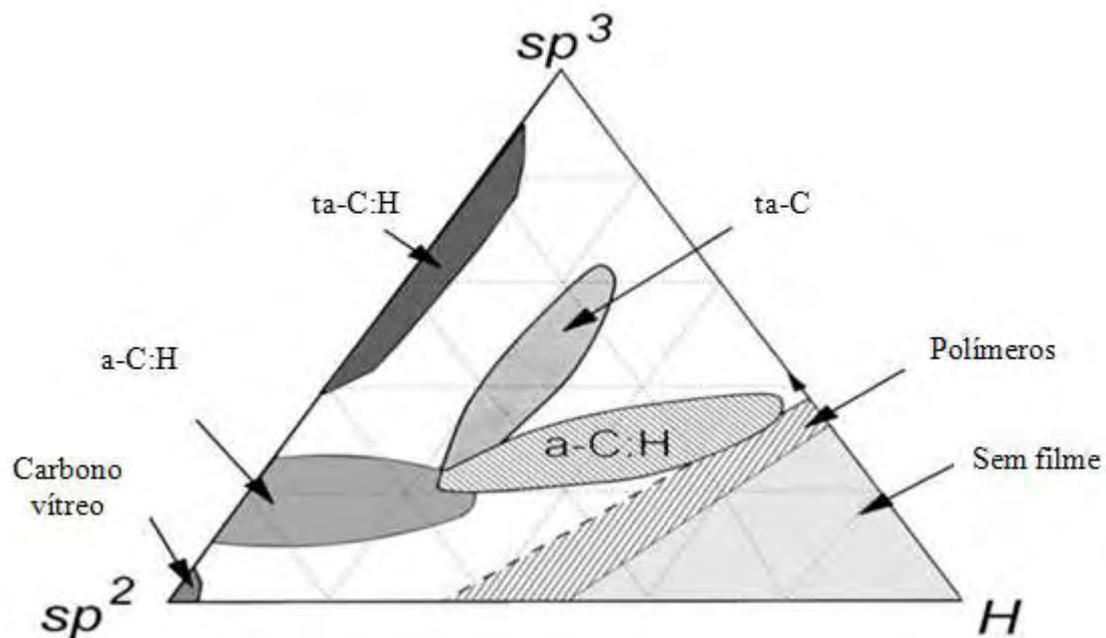


Figura 2.4 - Diagrama de fases para o DLC (ROBERTSON, 2002)

2.3.2 Técnicas de deposição

De acordo com a literatura, o plasma é denominado como o "quarto estado da matéria", em extensão aos estados sólido, líquido e gasoso. Conforme a energia térmica é adicionada a matéria ocorre a mudança de um estado para outro (Figura 2.5).

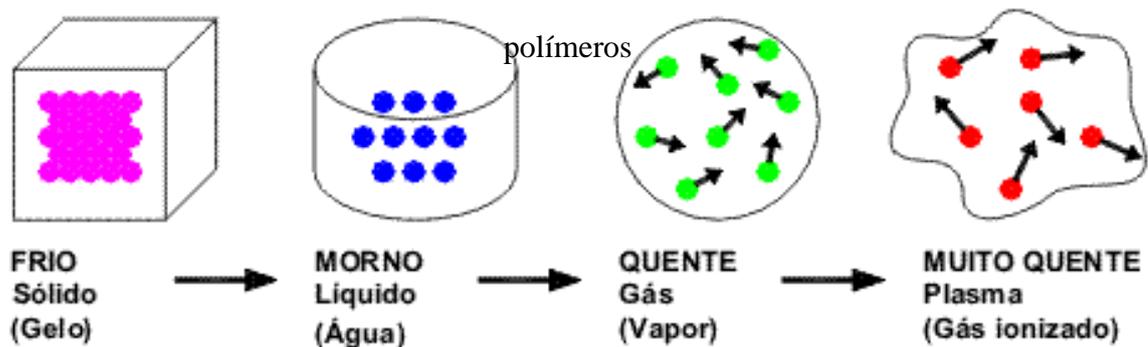


Figura 2.5 – Os quatro estados da matéria

O plasma é um gás parcialmente ionizado composto de elétrons, íons e espécies neutras (átomos, radicais livres e moléculas). De um modo geral, o plasma é formado por meio da aplicação de um campo elétrico intenso como, por exemplo, um campo elétrico de radiofrequência (RF) ou de microondas, ao volume gasoso. A figura 2.6 ilustra um plasma de íons e elétrons livres gerados pela ionização total do gás de hidrogênio. Dentro de uma escala de volume macroscópica, o plasma é quase-neutro, ou seja, o número de cargas negativas é igual ao número de cargas positivas. Como são formados de partículas carregadas livres, plasmas conduzem eletricidade. Eles tanto geram como sofrem a ação de campos eletromagnéticos, levando ao que se chama de efeito coletivo. Isto significa que o movimento de cada uma das partículas carregadas é influenciado pelo movimento de todas as demais. O comportamento coletivo é um conceito fundamental para a definição de plasmas.

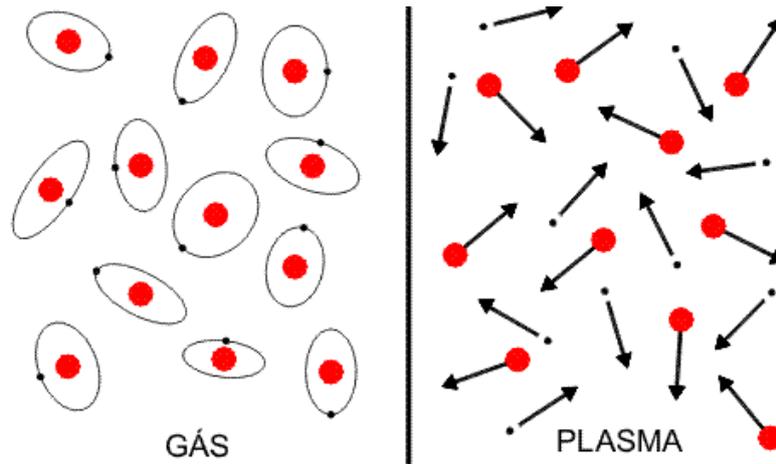


Figura 2.6- Plasma de íons e elétrons livres gerados pela ionização total do gás de hidrogênio (PLASMA, 2006).

Os processos de deposição de filmes podem ser divididos em dois grupos de acordo com o tipo de crescimento do filme:

- (a) Crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;
- (b) Crescimento do filme por deposição sem reação do substrato, que subdivide-se em deposição química a partir da fase vapor (CVD); deposição física a partir da fase vapor (sputtering) e deposição a partir de líquidos.

A técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) é classificada de acordo com a pressão de operação, temperatura das paredes do reator e tipo de energia (elétrica, indução RF e descarga gasosa (plasma)). Quando a fonte de calor envolve toda a câmara de reação, tanto o substrato como as paredes da câmara ficam aquecidas, enquanto sistemas que utilizam RF aquecem o suporte e o substrato mantendo a temperatura das paredes baixa.

Existem três tipos principais reatores PECVD de placas paralelas, de tubo horizontal e para substrato único (Figura 2.7). As frequências de RF utilizadas variam de 450 KHz a 13,5MHz e as pressões de 0,1 a 5 Torr.

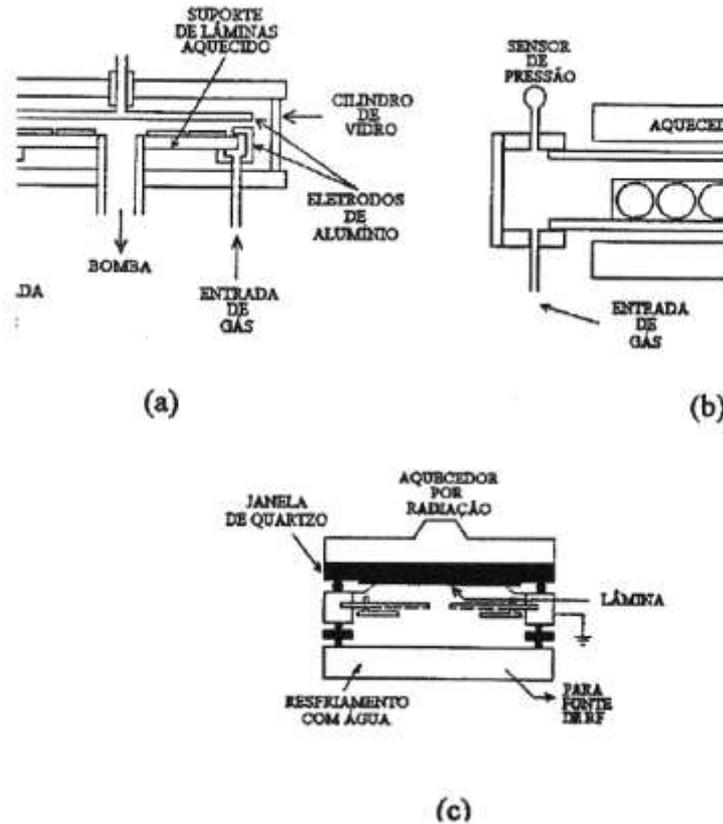


Figura 2.7 – Reatores PECVD (a) placas paralelas (b) tubo horizontal; (c) substrato único.

2.3.3 Caracterização dos filmes de DLC

A) Espectroscopia Raman

Vários métodos de caracterização são usados para determinar os parâmetros estruturais de materiais carbonosos sendo a espectroscopia Raman a melhor maneira de obter a estrutura de união dos filmes DLC. Os espectros Raman de grafite, diamante e filme de DLC hidrogenado comercial e experimental, excitados com três comprimentos de onda são mostrados nas Figuras 2.8, 2.9, 2.10, respectivamente.

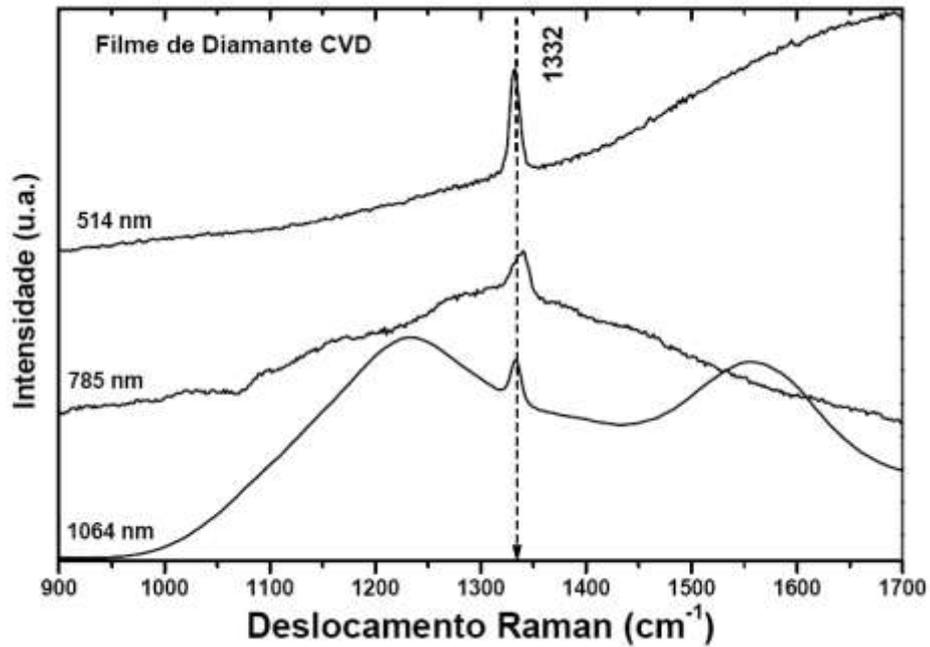


Figura 2.8 - Espectros Raman de filmes de diamante excitados com três diferentes comprimentos de onda

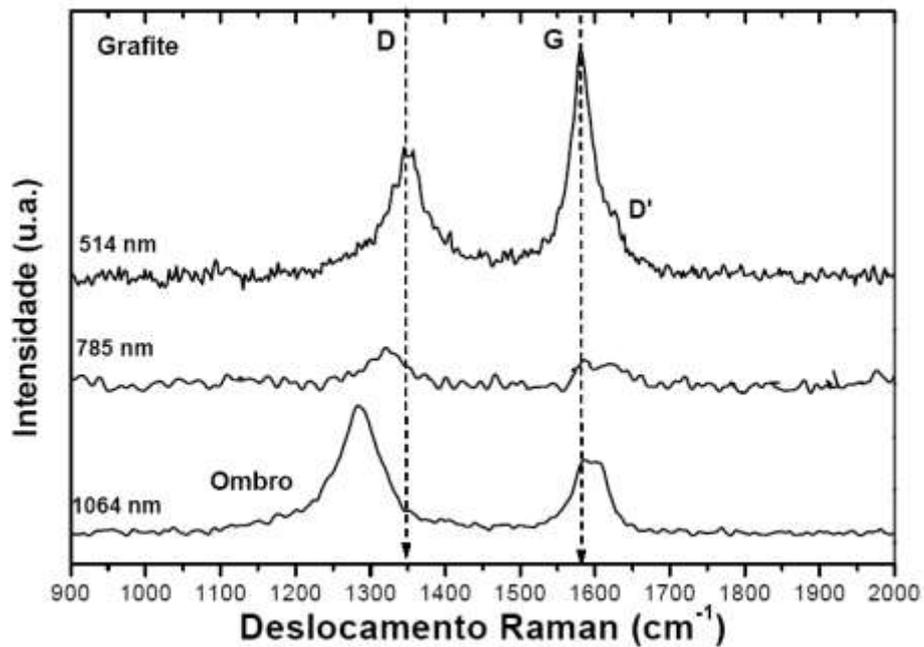


Figura 2.9 - Espectros Raman de filmes de grafite excitados com três diferentes comprimentos de onda

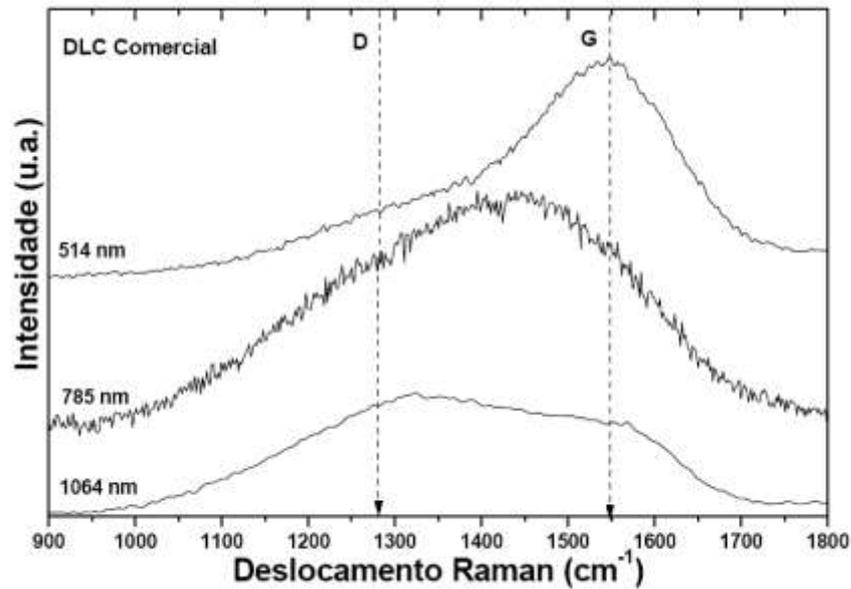


Figura 2.10 - Espectros Raman de filmes de DLC excitados com três diferentes comprimentos de onda

De acordo com Lobo et al. (2005), os espectros Raman dos materiais carbonosos exibem seus picos característicos de 1ª ordem na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infra-vermelho. Para o diamante o pico ocorre a 1332 cm^{-1} referente às ligações sp^3 enquanto os materiais grafiticos apresentam as bandas D e G. A deconvolução do espectro permite visualização das bandas as quais estão relacionadas com as ligações sp^3 e sp^2 , respectivamente. As letras derivam de diamante(D) e grafite(G). Os espectros dos materiais do tipo DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos desordenados, apresentando ligações C-C do tipo sp^3 , sp^2 e sp^1 .

B) Medida do Ângulo de Contato

Essa técnica é empregada para medir a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade de filmes finos. Considerando-se uma gota de um dado líquido depositada sobre uma superfície sólida, como demonstrado na Figura 2.11, θ é definido como o ângulo sólido entre um plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido em qualquer ponto ao longo da linha de contato entre estes planos (MARINS, 2003).

O trabalho para trazer uma partícula de dentro do líquido para fora, por unidade de superfície, num volume e temperatura constantes, é denominado energia de superfície. A energia de superfície de um sólido é definida como sendo a soma das contribuições dispersiva (γ_i^d) e polar (γ_i^p), conforme equação abaixo, sendo a primeira derivada de interações moleculares devido a forças de London e a segunda devido a todos os outros tipos de forças:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$$

Dois métodos de cálculos são usados para determinação da energia de superfície considerando estas duas componentes, o método harmônico e o geométrico.

Pela Figura 2.11, verifica-se que θ está diretamente relacionado com as interações entre as energias superficiais das interfaces: sólido-vapor (γ_{SV}), líquido-vapor (γ_{LV}) e sólido-líquido (γ_{SL}).

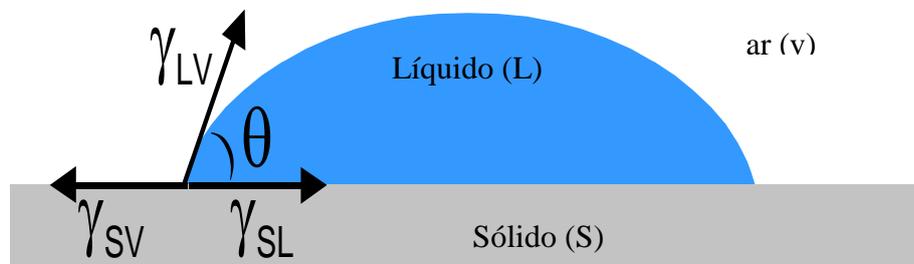


Figura 2.11 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} são a energia de superfície nas interfaces Líquido/Vapor, Sólido/Vapor e Sólido/Líquido, respectivamente.

Superfícies sólidas com $\theta < 90^\circ$, podem ser molhadas por um líquido, sendo que o espalhamento total do líquido é indicado por $\theta = 0^\circ$. Sólidos com $\theta > 90^\circ$ não são molháveis, sendo que as gotas do líquido tendem a se movimentar sobre a superfície, com uma mínima penetração nos poros capilares.

Atualmente, estas medidas são relativamente fáceis de serem obtidas através de

sistemas com microcâmera e computador. Estas fornecem os valores de energia de superfície, calculadas por ambos os métodos (harmônico e geométrico), imediatamente após as medidas dos ângulos de contato.

CAPÍTULO 3

PROPOSIÇÃO

O presente estudo tem como objetivo principal avaliar a superfície de um braquete metálico de aço inoxidável, após a deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H), quanto a sua capacidade de retenção, a partir da realização de ensaios de cisalhamento e quanto a sua resistência à corrosão, a partir de estudos *in vitro* com a simulação da cavidade oral.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 4.1 é possível observar a metodologia empregada no trabalho.



Figura 4.1 - Fluxograma de metodologia empregada no trabalho

4.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE a-C:H

A deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado foi realizada no Laboratório de Plasma, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá (UNESP), utilizando o método de deposição química por plasma de rádio frequência (*Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – RF PECVD*), tendo como fonte gasosa o acetileno (C_2H_2). Na figura 4.2 pode ser visto o equipamento utilizado para a deposição dos filmes.

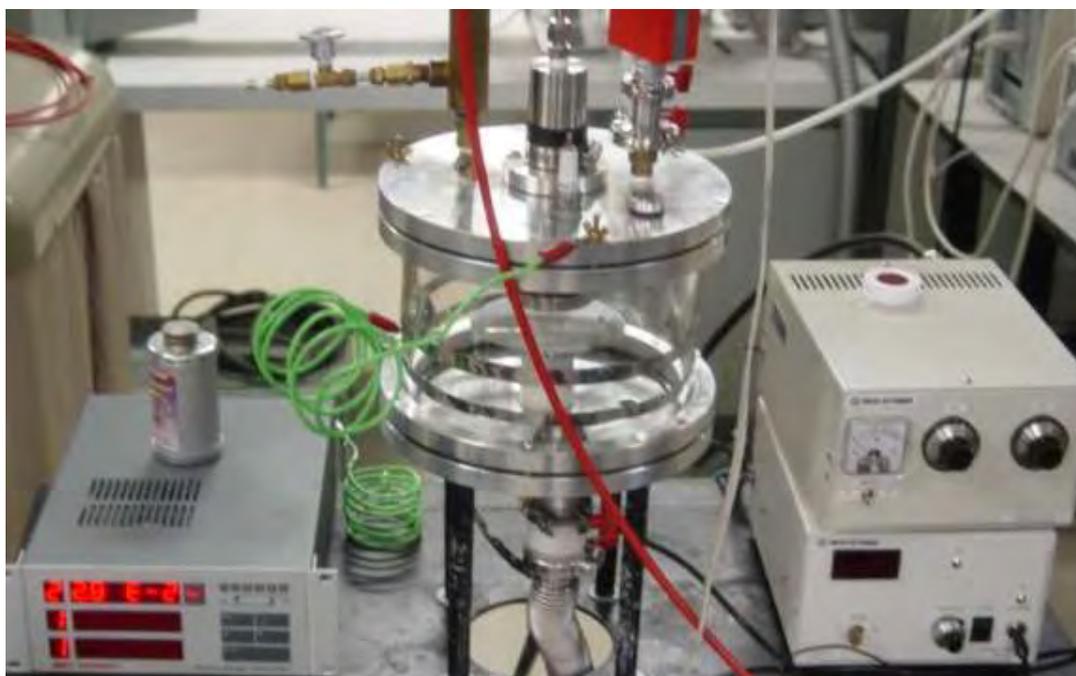


Figura 4.2 - Equipamento empregado para a deposição do filme de a-C:H

O sistema de deposição é constituído por um reator de vidro pirex no formato cilíndrico medindo 180 mm de diâmetro por 140 mm de altura, perfazendo um volume aproximado de 3 litros. O gás é admitido ao sistema através de válvula tipo agulha modelo Edwards. Uma bomba mecânica Edwards M18 evacua o reator, a pressão base da ordem de $1,33 \times 10^{-1}$ Pa. Na seqüência o gás acetileno de 99,99% de pureza entra na câmara de vidro, via válvula de agulha, até que a pressão alcance valor de 9,5 Pa em regime contínuo. Em seguida, o plasma é estabelecido entre dois eletrodos circulares, internos planos e paralelos, sendo um deles aterrado, medindo 100 mm de diâmetro. A excitação é feita por um gerador de rádio-freqüência de 13,56 MHz, modelo Tokyo

HY-Power, potência de 0 a 150 W, operando em 50W. Esta potência é acoplada ao sistema através de um casador de impedância modelo Tokyo HY-Power de modo a eliminar a potência refletida. Um diagrama de blocos do sistema pode ser visualizado na figura 4.3.

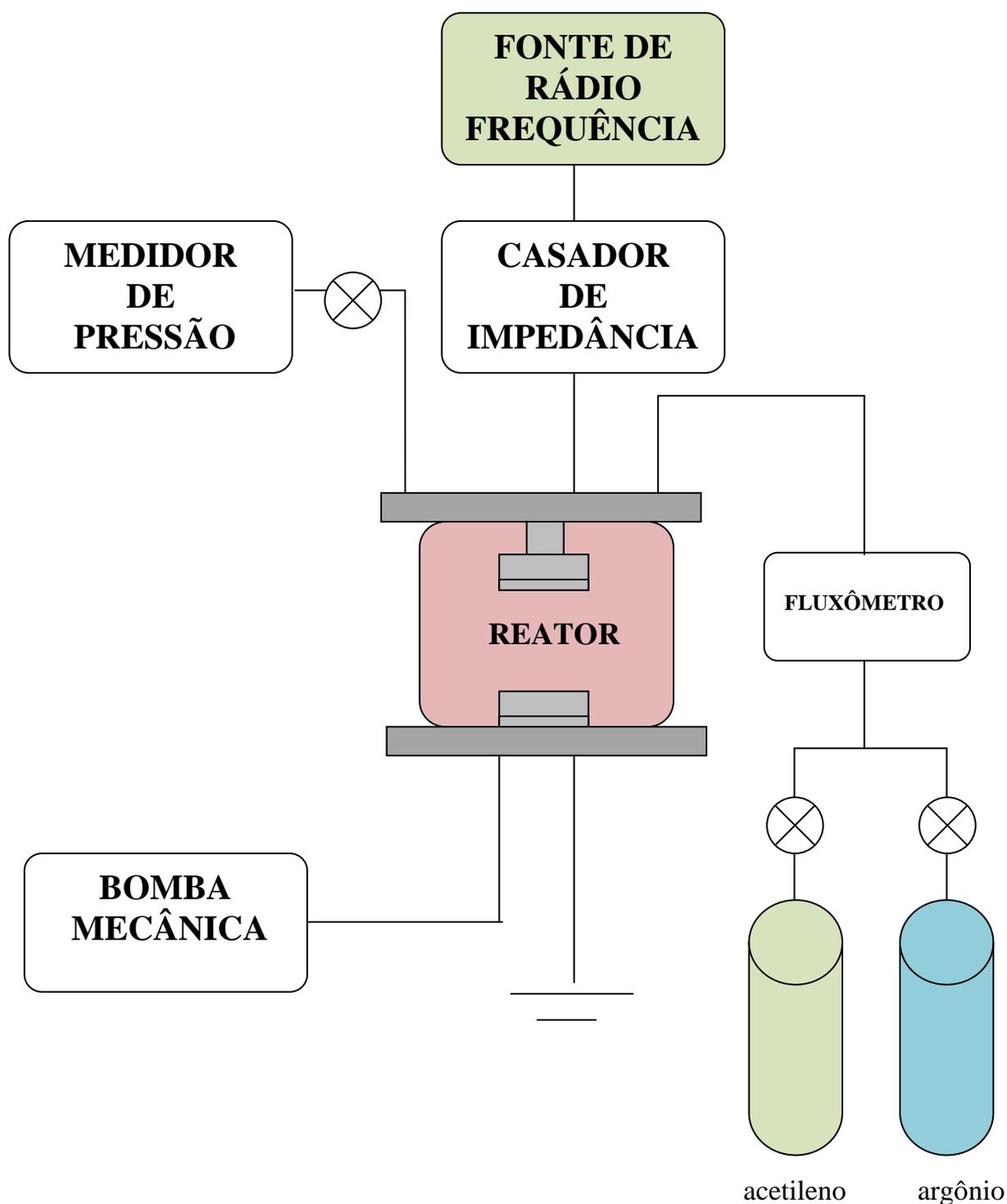


Figura 4.3 - Diagrama de blocos do sistema utilizado para a deposição do filme de a-C:H

4.1.1 Limpeza dos substratos

Nesse trabalho foram empregados dois tipos de substratos: lâminas de vidro, para posterior caracterização do filme depositado e os braquetes ortodônticos de aço inoxidável.

As lâminas de vidro foram mergulhadas em uma solução com detergente especial para vidros, deixadas por 15 minutos em uma cuba ultra-sônica e lavadas em água corrente. Em seguida, foram imersas em água destilada, retornando ao ultra-som por mais 15 minutos, sendo depois enxaguadas individualmente também em água destilada. Posteriormente, foram mergulhadas em álcool isopropílico, novamente levadas ao ultra-som e após 15 minutos de agitação foram secas em estufa a 250°C por 20 minutos.

Inicialmente, os braquetes foram limpos manualmente com gaze e sabão utilizado em laboratório (DET LIMP S 32) e lavados em água corrente dentro de uma peneira. Em seguida, foram limpos de acordo com a seguinte seqüência:

- Colocação em cuba ultra-sônica (Thomton T 14) dentro do Becker, com sabão de laboratório, por 20 minutos, lavagem em água corrente e água destilada;
- imersão em água destilada e manutenção no ultra-som por 20 minutos;
- lavagem e imersão em álcool isopropílico e manutenção no ultra-som por 20 minutos.
- Lavagem e imersão em acetona, manutenção no ultra-som por 20 minutos
- Secagem em estufa a 160°C por 40 minutos.

4.1.2 Condições de deposição

As condições empregadas para a deposição do filme foram as preconizadas por Marins (2003) em seu estudo. Os plasmas foram excitados a partir de radiofrequência, utilizando uma fonte operando na frequência de 13,56 Hz. A faixa de pressão foi de 9,5 Pa, com potência de 50 W. Misturas de acetileno e argônio foram empregadas na

proporção de 70% de argônio e 30% de acetileno, com tempo de deposição de 5 minutos. Para limpeza do reator de outros gases ou elementos químicos foi feito um plasma de argônio com pressão de 2×10^{-1} Torr, potência de 50W e tempo de 20 minutos (Figura 4.4).

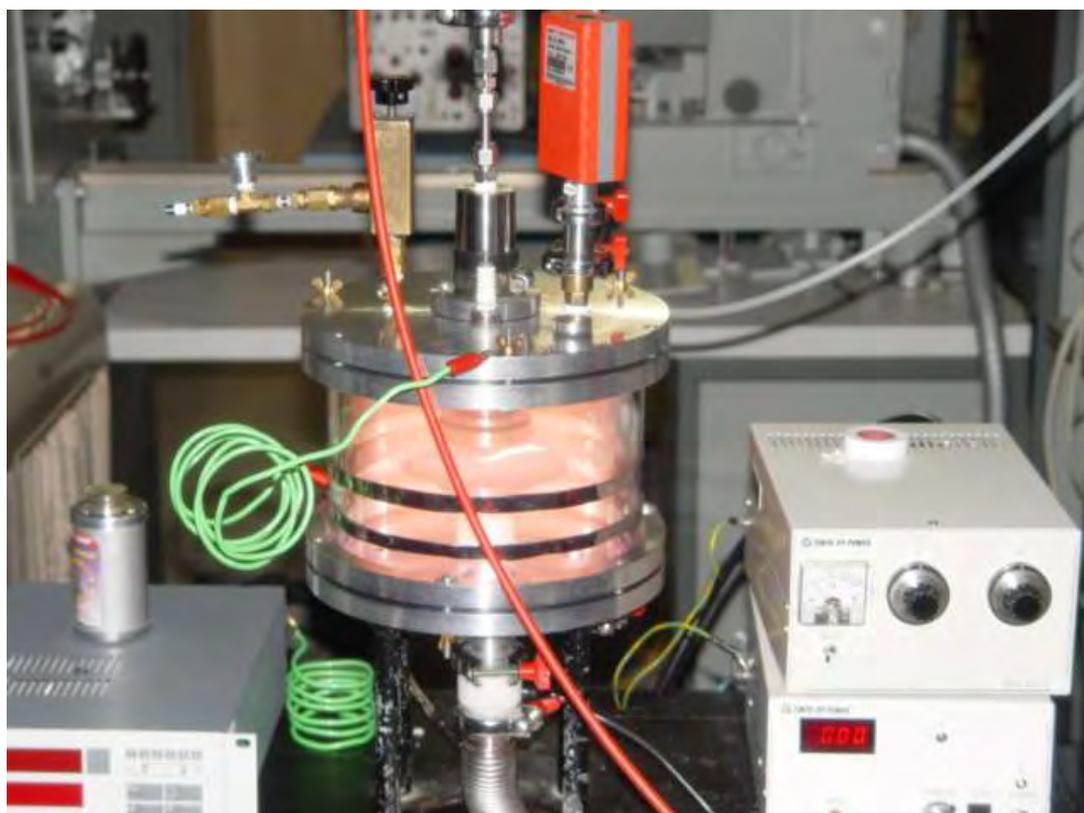


Figura 4.4 - Plasma de limpeza do reator com argônio

Após o plasma de limpeza, anotou-se a pressão base de trabalho (P_b) marcada no medidor, pois é por meio desta que se calcula a quantidade de argônio e acetileno usado, ou seja, calcula-se a pressão de cada um deles com a pressão base para depositar 70% de argônio e 30% de acetileno.

Para a pressão de $2,1 \times 10^{-2}$ Torr de acetileno a pressão base P_b foi de $1,8 \times 10^{-2}$ Torr. O cálculo realizado para conseguir um filme nestas características, próximo da faixa de $9,5\text{Pa} = 7 \times 10^{-2}$ Torr, foi a seguinte:

$$P_b + P_{C_2H_2} = 1,8 \times 10^{-2} \text{Torr} + 2,1 \times 10^{-2} \text{Torr} = 3,9 \times 10^{-2} \text{Torr}$$

Após colocação do argônio com pressão $4,9 \times 10^{-2}$ torr,

$$P_b + P_{C_2H_2} + P_{Ar} = 1,8 \times 10^{-2} \text{Torr} + 2,1 \times 10^{-2} \text{Torr} + 4,9 \times 10^{-2} \text{Torr} \\ 8,8 \times 10^{-2} \text{Torr}$$

Dessa forma, o tempo aproximado de deposição para essas condições foi de 300 segundos. Iniciou-se então a deposição do filme na base do braquete. A polarização ocorreu pelo eletrôdo inferior, o qual forma filmes mais duros, mais aderentes à amostra e com mais carbono. Após deposição na base, quebrou-se o vácuo e abriu-se o reator para depositar filme na parte frontal do braquete, repetindo todo o processo desde a limpeza com plasma de argônio (Figura 4.5).

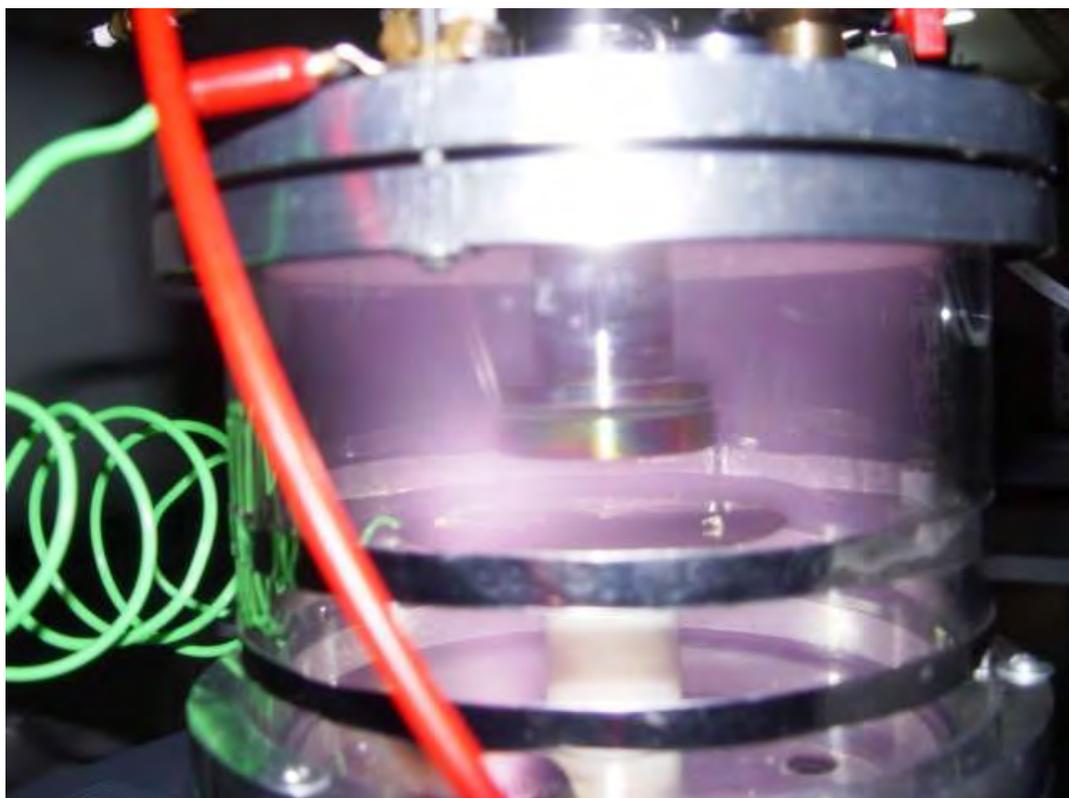


Figura 4.5- Deposição de filme de acetileno nos braquetes ortodônticos e lâmina de vidro

4.1.3 Caracterização dos filmes

4.1.3.1 Medida do ângulo de contato

Estudos do ângulos de contato (θ) foram realizados no Laboratório de Plasma da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP), utilizando um Goniômetro automatizado (Ramé-Hard Instrument Co. – modelo-Advanced Goniometer model n° 300-F1, Serial n° 709262) (Figura 4.6). O equipamento possui uma câmera, que captura a imagem da gota sendo depositada sobre a lâmina de vidro com filme através de um dispositivo semelhante a um conta-gotas. Um programa do computador determina o perfil desta gota e então calcula-se o ângulo de contato. Nesta análise, utilizou-se o vidro como substrato do filme e a água deionizada como líquido polar. Para um resultado estatístico, cinco gotas foram dispensadas em locais diferentes da lâmina. As análises foram realizadas 3 horas após as deposições.

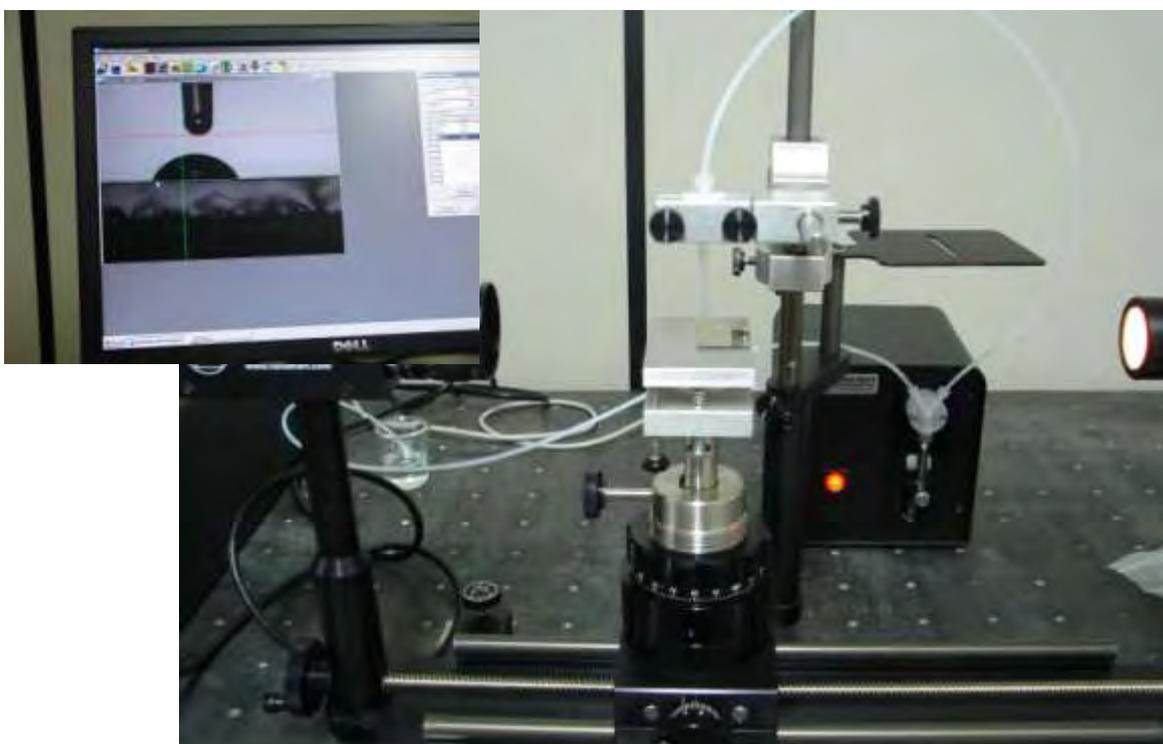


Figura 4.6 – Equipamento empregado para medida do ângulo de contato

4.1.3.2 Espessura dos filmes - perfilometria

A espessura do filme de a-C:H foi medida no Laboratório de Sensores e Materiais - LAS - do Instituto de Pesquisa Espacial (INPE) em São José dos Campos, por meio de um Perfilômetro TENCOR ALPHA STEP 500.

Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro preparados de modo a apresentar um degrau entre a superfície do filme e a do substrato, como mostra a figura 4.7. Para isso parte da superfície do substrato é coberta por uma máscara de vidro e o filme é então depositado. Obtém-se um degrau entre a parte do substrato protegida e a revestida com o filme, cuja altura “h” corresponde à espessura do filme.

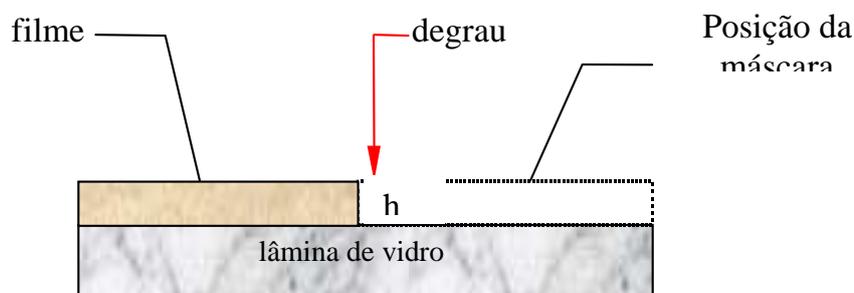


Figura 4.7 – Degrau para medida de espessura

4.1.3.3 Espectroscopia Raman

Para avaliar se a estrutura molecular do filme obtido era do tipo polimérico ou DLC foi empregada a espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas no equipamento do Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto de Pesquisa Espacial (INPE) em São José dos Campos, Espectrômetro Renishaw – Raman Imaging Microscope – modelo 2000 – Serial nº G 49719, System 2000. Para isso, empregou-se um Laser de Argônio excitado a 514,5 nm e a faixa de comprimento de onda analisada foi de 900 a 2000 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram deconvoluídos em duas curvas gaussianas, denominadas banda G (associado a hibridização sp^2) e banda D (atribuído a hibridização sp^3).

4.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para realização da pesquisa foram utilizados trinta dentes incisivos, bovinos e hígidos, que foram extraídos de mandíbulas de animais, com idade média de dois anos, adquiridas logo após o abate no Frigorífico São José Ltda, localizado na cidade de São José dos Campos (Figura 4.8a). Foram seccionados na porção do terço médio da raiz para separação da mandíbula, sendo após o corte limpos por meio de raspagem radicular, com lâmina de bisturi e cureta periodontal para remoção do tecido mole presente (Figura 4.8b). Para a padronização do tamanho, todos os dentes foram cortados no limite cemento-esmalte em uma máquina para corte de precisão, Isomet 1000, Buehler, com disco diamantado (Figura 4.8c).

Em seguida, os dentes foram acondicionados em potes plásticos com água destilada em refrigerador, a temperatura aproximada de -4° C, por 30 dias até sua utilização. Após o período de congelamento, os dentes foram descongelados e lavados em água destilada e secos com ar frio.

Para que fosse possível após o período de imersão a realização dos ensaios de cisalhamento, os dentes foram embutidos em resina acrílica quimicamente ativada (VIPI Ortocrill), de tal forma que a face vestibular ficasse paralela à superfície da base do acrílico, com a face vestibular 1mm para fora (Figura 4.9).

As amostras foram então divididas aleatoriamente em três grupos de 10 amostras cada, sendo subdivididas em dois subgrupos: grupo controle sem filme e grupo com filme.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8 – Seqüência empregada para a obtenção dos dentes: (a) mandíbula bovina; (b) corte dos dentes no terço médio da raiz; (c) secção dos dentes com disco diamantado



Figura 4.9 - Dente bovino incluído em resina com face vestibular centralizada (1 mm para fora da resina)

A colagem do braquete ortodôntico escolhido foi realizada seguindo a indicação do fabricante do adesivo. Inicialmente, os dentes foram limpos com o auxílio de uma escova Robbins, montada em motor de peça de mão, empregando uma mistura de pedra-pomes e água filtrada (Figura 4.10a). Em seguida, foram lavados com água destilada e secos com ar frio do secador (Figura 4.10b). O ataque ácido foi realizado com ácido fosfórico a 37% gel com clorexidina a 2% (marca Acid gel-Villevie), por 30 segundos (Figura 4.10c). As amostras foram lavadas em água destilada por 60 segundos (Figura 4.10d) e secas em ar frio.

Para a colagem dos braquetes foi empregado o sistema adesivo ortodôntico Transbond XT (resina composta de Bisfenol Glicidil Metacrilato (Bis-GMA), Trietilenoglicol Dimetacrilato (TEGDMA) Sílica, Silano, n-dimetilbenzocaína e hexa-flúor-fosfato (Fig. 4.11a), aplicando-se o Primer (Bisfenol glicidil Metacrilato – Bis-GMA – Trietilenoglicol Dimetacrilato – TEGDMA) sobre o dente com auxílio de um pincel e a resina na base do braquete com espátula (Figura 4.11b e c). Em seguida, o

braquete foi posicionado sobre o dente e, feita uma pressão digital para realizar a colagem (Figura 4.11d). Inicialmente, tentou-se empregar um dispositivo para padronizar a pressão e espessura da resina (Figura 4.12), conforme proposto por Katona et al. (2006), no entanto, o mesmo não foi eficiente, pois o peso exercido sobre o braquete provocava deslocamento da resina da base do mesmo e da posição desejada no dente, contra indicando tal dispositivo. Dessa forma, tomou-se o cuidado da colagem ser feita sempre pela mesma pessoa.

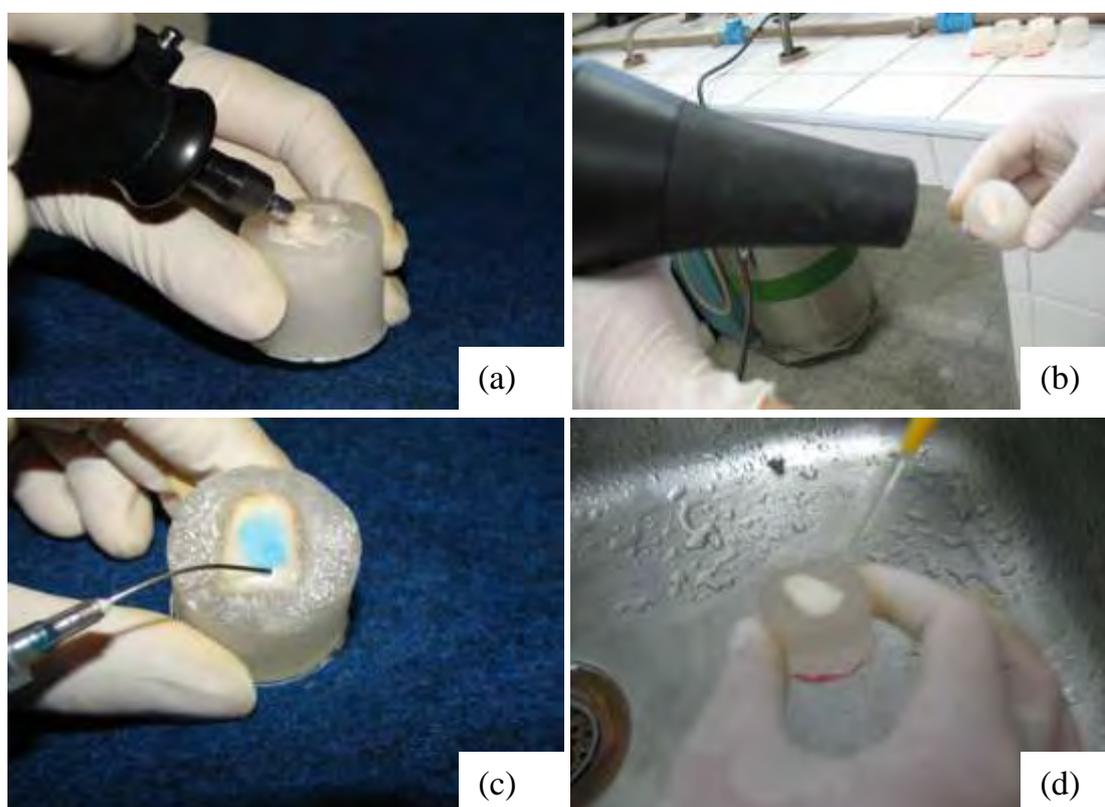


Figura 4.10 - (a) Mistura de pedra-pomes e escova de Robbins para limpeza do dente; (b) secagem com ar frio de secador; (c) ataque ácido; (d) lavagem com água destilada

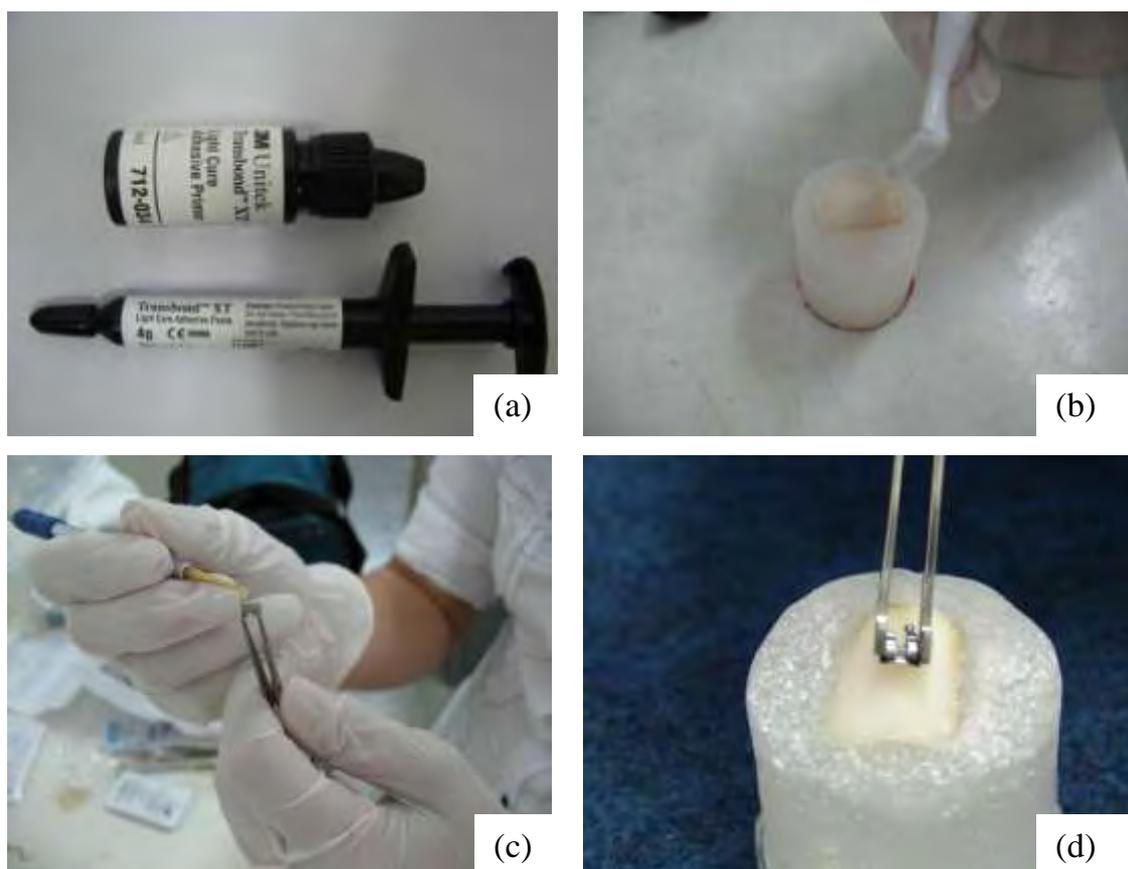


Figura 4.11 – Sequência empregada na colagem dos braquetes: (a) resina usada para colagem; (b) aplicação do primer sobre o dente; (c) colocação da resina na base do braquete; (d) colagem do braquete

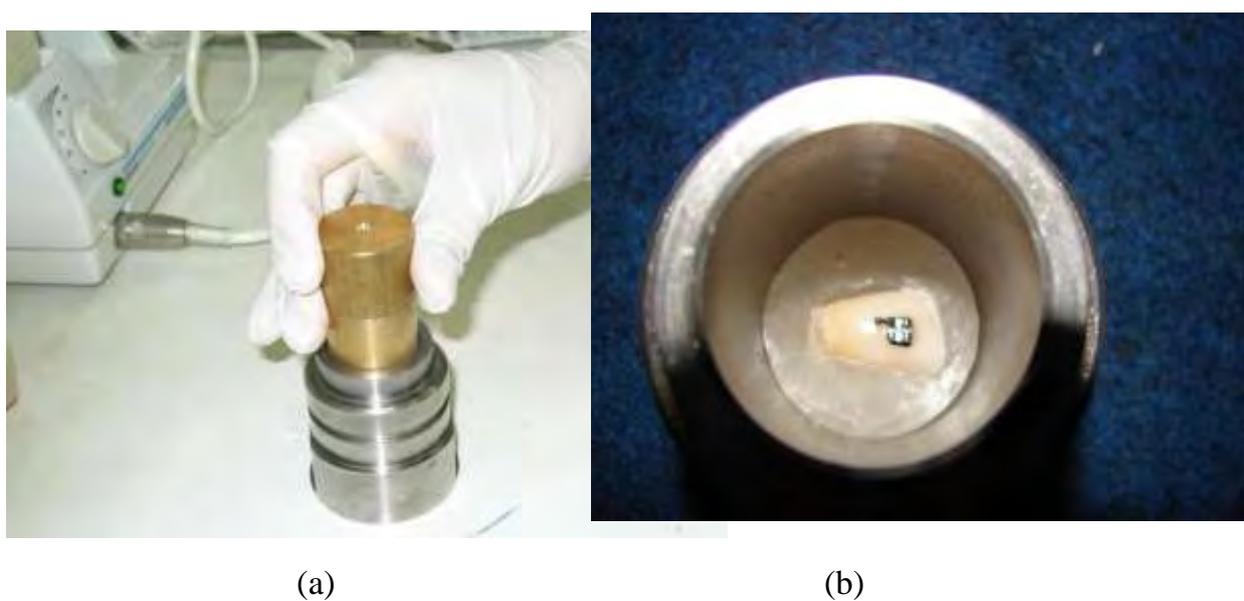


Figura 4.12 - Dispositivo empregado para colagem dos braquetes: (a) dispositivo para colagem; (b) vista superior do dispositivo

O excesso de resina ao redor do braquete foi removido com um explorador, e em seguida foi realizada a sua fotoativação por 40 segundos (10 s por incisal, 10 s por mesial, 10 s por distal, 10 s por cervical), a distância de 5cm com aparelho fotopolimerizador Ultralux da Dabi Atlante com potência de 400 mW/cm^2 (Figura 4.13).

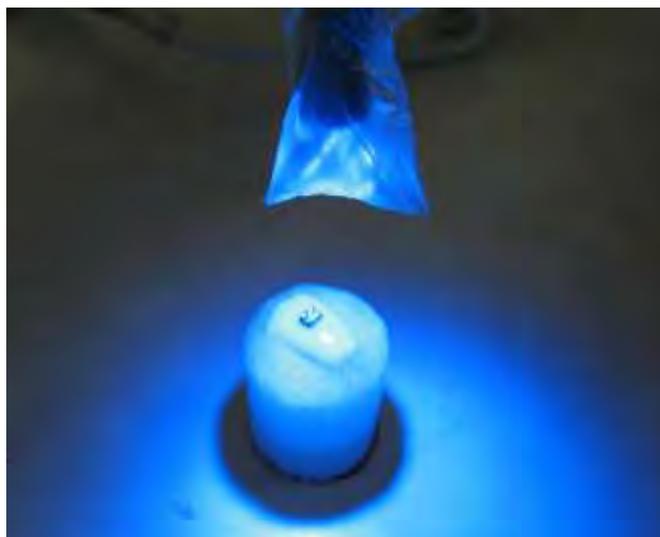


Figura 4.13 - Polimerização da resina para colagem dos braquetes

Sessenta minutos após a colagem dos braquetes, os corpos-de-prova foram imersos em soro fisiológico contidos dentro de potes plásticos, que simulava o meio bucal. A temperatura foi mantida entre 30°C e 34°C , durante 30 dias dentro de uma cuba de vidro (Figura 4.14), sendo então retirados para a realização dos ensaios mecânicos.



Figura 4.14 – Amostras durante período de imersão

4.3 ENSAIOS DE IMERSÃO PARA AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO DE ÍONS

Após a colagem dos braquetes as amostras foram divididas em três grupos de tal forma que fosse possível simular as condições vivenciadas pelos pacientes no dia a dia conforme fluxograma da Figura 4.15. Os mesmos grupos foram simulados com amostras contendo braquetes sem o filme a-C:H (grupo controle).

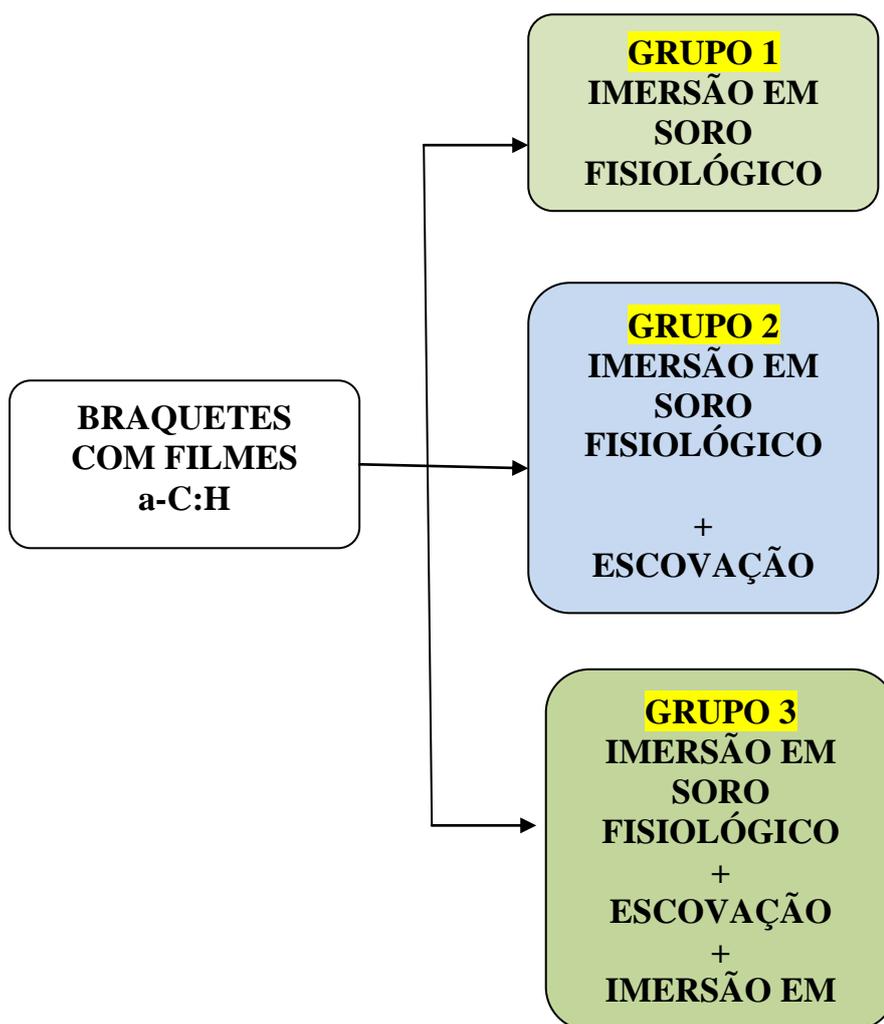


Figura 4.15 – Fluxograma da metodologia empregada nos ensaios de simulação do meio bucal

As amostras foram divididas em 3 grupos com 10 amostras cada, sendo cinco com filme e cinco empregadas para o grupo controle:

Grupo 1: Imersão em soro fisiológico

Grupo 2: imersão em soro fisiológico e escovação

Grupo 3: imersão em soro fisiológico, escovação e imersão em colutório.

Para a escovação dos braquetes, as amostras eram posicionadas nos suportes metálicos da máquina de escovação, a qual continha dois dispositivos móveis onde eram acopladas escovas (Tek, macia) que escovavam simultaneamente duas amostras. A carga empregada foi de 100g, o tempo de escovação foi de três minutos utilizando uma pequena quantidade de creme dental (Colgate Total 12), aproximadamente 3 gramas. Após a escovação as amostras eram lavadas em água corrente e para o grupo três eram posteriormente imersas em flúor por 60 segundos (Figura 4.16 a e b).

Durante o período do ensaio (30 dias), cada amostra foi mantida dentro de um recipiente plástico, contendo soro fisiológico de uso parenteral (cloreto de sódio a 0,9%) a aproximadamente 34°C, para simular a cavidade oral, ficando inteiramente submersas e isoladas umas das outras para verificação da liberação de íons no final do experimento (Figura 4.17).



Figura 4.16 - (a) Máquina empregada para a escovação dos braquetes; (b) detalhe da vista superior das amostras dentro do pote plástico contendo flúor

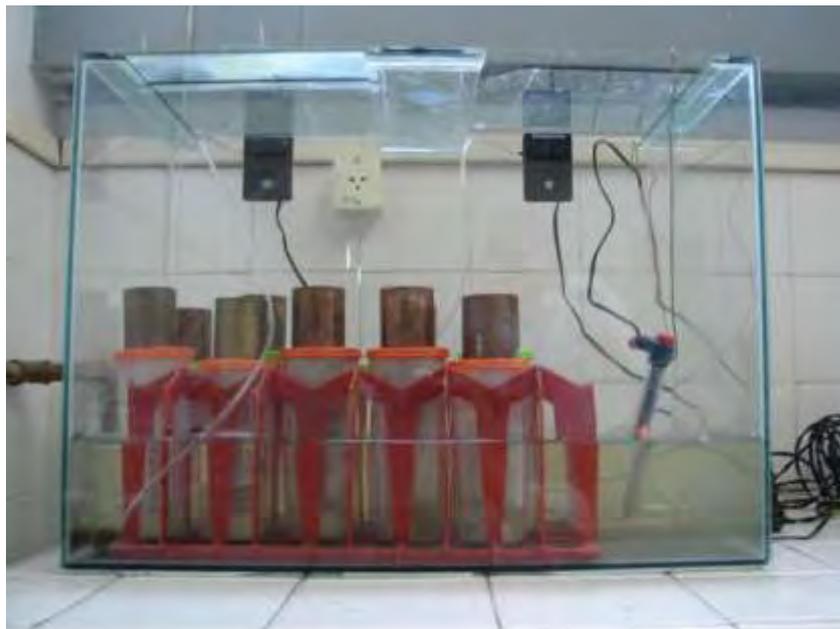


Figura 4.17 – Cuba de vidro empregada para simular o meio bucal

Após o período de 30 dias as amostras foram removidas dos potes e o líquido enviado para análise em Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (Varian AA240Z) no Laboratório de Análises Químicas, do Departamento de Materiais e Tecnologia, da Faculdade de Engenharia Mecânica, do Campus de Guaratinguetá, UNESP, para avaliar a quantidade de íons metálicos liberados dos braquetes, com e sem filme de acetileno, na solução.

4.4 ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectroscopia de absorção atômica por chama (AAS), foi realizada no Laboratório de Análises Químicas, do Departamento de Materiais e Tecnologia, da Faculdade de Engenharia Mecânica, do Campus de Guaratinguetá (UNESP), (figura 4.18) , o procedimento de determinação de metais foi feita com nível de concentração em $\mu\text{g/L}$ usando um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo Varian AA – 12/1475, operação manual. Utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco multielementar, marca Photron lamps, que continha o elemento de interesse (Ni). Para a detecção do Ni utilizou-se um comprimento de onda de 232,0 nm e uma fenda de 0,2 nm, com corrente elétrica de 10 mA.

As soluções padrão e da amostra foram medidas 3 vezes cada. Um metal sintético padrão com a mesma concentração ácida utilizada para as amostras experimentais foi utilizado para calibração. As soluções foram preparadas utilizando-se água destilada e reagentes de grau analítico. Para a preparação dos padrões utilizou-se uma solução padrão multielementar 100 µg/g (Specsol).

O braquete ortodôntico também foi analisado no espectrômetro de absorção atômica por chama, sendo digerido em 3ml de ácido clorídrico (HCl) e 1ml de ácido nítrico (HNO₃).

Um número grande de átomos de metal na fase gasosa não sofre excitação, ou seja, permanece no estado fundamental. Estes átomos são capazes de absorver energia radiante em um determinado comprimento de ondas de ressonância, que é, em geral, o comprimento da onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem excitados a partir do estado fundamental. Assim, se for feita uma luz de comprimento de ondas de ressonância igual à daqueles átomos passar por uma chama que contém os átomos em questão, parte da luz será absorvida. A quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos que estão no estado fundamental presente na chama. Este é o princípio básico de espectroscopia de absorção atômica (AAS). Para produzir os átomos da amostra usou-se o método de chama.

4.5 ENSAIO DE CISALHAMENTO

Após a armazenagem das amostras por 30 dias, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de cisalhamento do tipo shear-peel, conforme metodologia estudada previamente (GUIMARÃES et al., 2007). Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, Modelo DL 3000, com célula de carga de 500N (Figura 4.19a e b) do Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP.

No ensaio shear-peel um fio ortodôntico é responsável pela aplicação de uma carga de tração ao braquete, levando ao descolamento da sua base por cisalhamento. Nessa pesquisa foi utilizado um fio ortodôntico retangular de níquel-cromo com

0,021''x 0,025'' (marca Morelli). A velocidade escolhida para o ensaio foi de 1 mm/min e a célula de carga foi de 500N.

(a)



(b)



Figura 4.19 – (a) Máquina universal de ensaios mecânicos; (b) detalhe do dispositivo

A análise estatística descritiva foi usada para calcular a média, o desvio padrão dos valores obtidos após o ensaio de cisalhamento. Inicialmente, foi empregado o teste t-Student ao nível de significância de 5%, para comparar os dois grupos, com e sem tratamento de superfície, para cada método de simulação: imersão em soro fisiológico; imersão em soro fisiológico e escovação diária; imersão em soro fisiológico, escovação e imersão em colutório

Em seguida, empregou-se a Análise de Variância (ANOVA) para verificar se existia diferença significativa entre os valores de tensão de cisalhamento dos braquetes com e sem filme e entre os meios de simulação, ao nível de significância de 5%.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para avaliação da superfície da base e aletas dos braquetes como recebidos e após o ensaio de cisalhamento foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV – Leo – 14SOV), do Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Lorena, USP (Figura 4.20). As amostras novas foram escolhidas aleatoriamente para análise, enquanto as testadas no ensaio foram escolhidas pelo resultado obtido de tensão máxima, mínima e mediana para cada grupo.



Figura 4.20 – Microscópio eletrônico de varredura empregado para análise da superfície dos braquetes

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram realizadas deposições de filme de a-C:H, sobre braquetes ortodônticos, com o objetivo de inibir a liberação de íons metálicos. Os filmes foram depositados pela técnica de deposição de vapor químico assistido por plasma – PECVD, utilizando-se radiofrequência (13,56 MHz). Realizou-se a deposição do filme com a proporção de 30% de acetileno e 70% de argônio, com pressão constante igual a 9,5 Pa. Investigou-se o efeito da deposição do filme sobre o braquete por meio de ensaios de molhabilidade, perfilometria, espectroscopia Raman, absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.1.1 Molhabilidade do filme de a-C:H

Na figura 5.1 é possível observar a imagem da gota de água deionizada (polar) sobre o substrato de vidro com filme de a-C:H, depositada a 9,5 Pa e 50W, onde se pode notar o caráter hidrofílico do filme na amostra, pois foi verificado um ângulo de contato de $64,06^\circ \pm 0,42$, menor que 90° ($\theta < 90^\circ$).

A hidrofobicidade de uma superfície é um fator importante na adesão das bactérias. No entanto, de acordo com a literatura outros parâmetros de superfície, como por exemplo rugosidade, influenciam este processo. Em seu estudo, Flint et al (2000) verificaram que para amostras de aço inoxidável um número de bactérias foi maior quando a superfície era hidrofóbica ($\theta = 85-86^\circ$) e foi menor para a superfície hidrofílica de um aço inoxidável polido ($\theta = 63-64^\circ$). Neste trabalho, acredita-se que a deposição do filme levou a diminuição da rugosidade da superfície, característica de produtos fundidos e dessa forma a obtenção de um valor de ângulo de contato próximo ao do aço inoxidável polido.

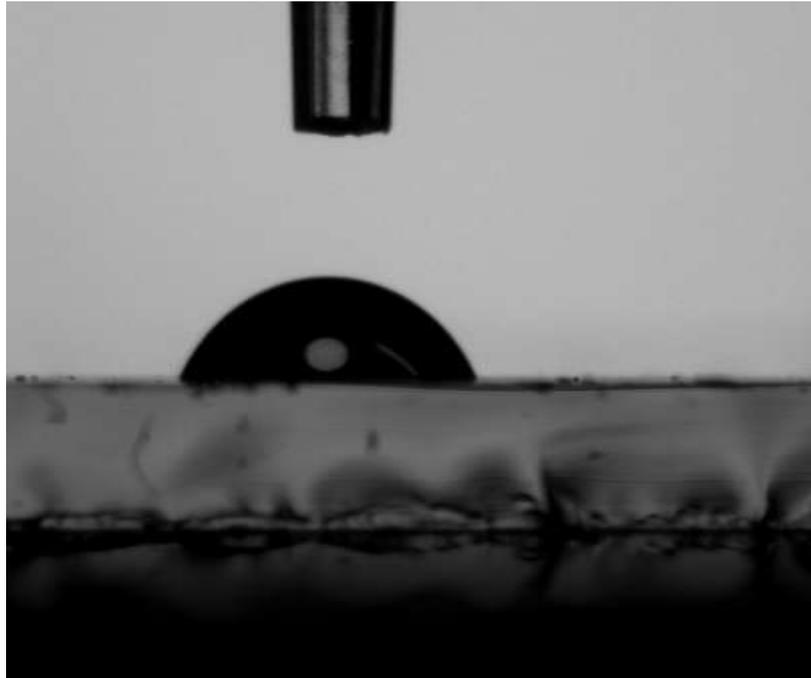


Figura 5.1 – Imagem da gota de água sobre o substrato de vidro, com filme de a-C:H com caráter hidrofílico.

5.1.2 Perfilometria

A partir da realização do ensaio de perfilometria foi possível medir a espessura do filme de a-C:H, tomando-se a medida em seis pontos diferentes sobre a lâmina de vidro, obtendo-se o valor médio equivalente a 52,47 nm. Como a função do filme era proteger os braquetes do meio bucal a espessura foi considerada satisfatória, segundo os estudos de Marins (2003).

5.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros foram deconvoluídos segundo método proposto por Robertson (2002), o qual consiste em fazer uma aproximação com número de gaussianas iguais ao número de bandas associadas a ligações sp^3 e sp^2 , respectivamente e, calcular a área relativa sob os picos (figura 5.2).

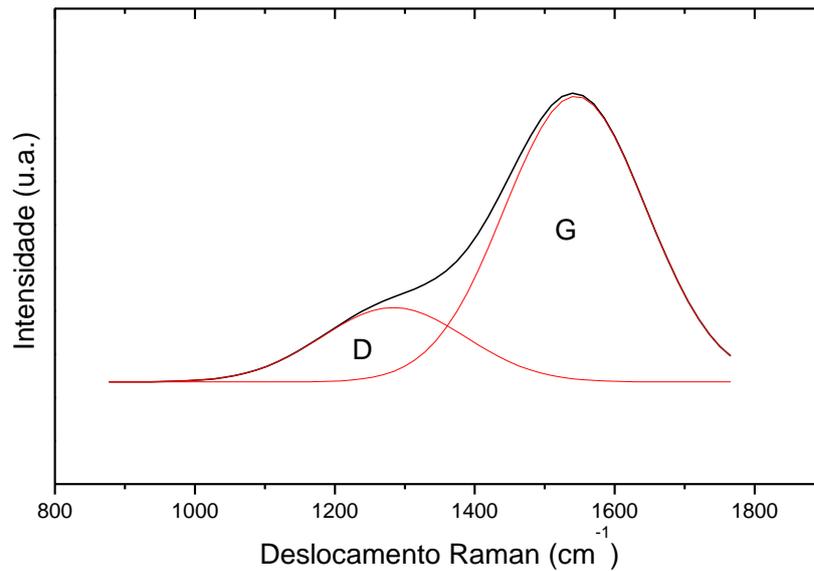


Figura 5.2 - Espectro Raman obtido a partir de um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Para o espectro avaliado verificou-se que os picos deconvoluídos D e G se localizam nas zonas de $1283,9 \text{ cm}^{-1}$ e $1543,7 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A aparição do pico D revela que a desordem na estrutura gráfitica, portanto trata-se de um filme amorfo. Além disso, quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta. Na tabela 5.1 é possível observar a posição, largura e intensidade das bandas D e G do espectro do filme de a-C:H utilizando a potência de 50W.

Tabela 5.1 - Posição, largura e intensidade das bandas D e G do espectro do filme a-C:H

Potência (W)	Posição (cm-1)		Largura (cm-1)		Intensidade	
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G
50	1283,9	1543,7	205,18	202,53	17,2	66,12

A razão entre a intensidade das bandas D e G do espectro do filme em função da potência foi equivalente a 0,26 e a taxa de deposição do filme em relação a potência foi de 1,75 A°/s [espessura do filme dividido pelo tempo de deposição = (52,47 nm /300 s)] .

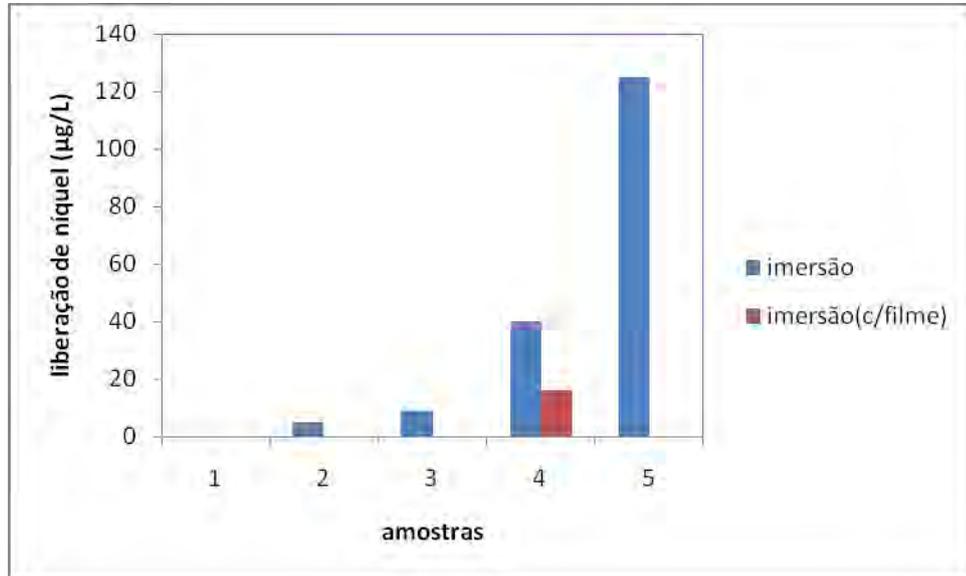
5.2 ANÁLISE DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O resultado encontrado para a composição do aço inoxidável do braquete ortodôntico foi: 17,54% Cr e 7,32% Ni, compatível com o aço inoxidável austenítico da série 17-7 PH (ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, 1999).

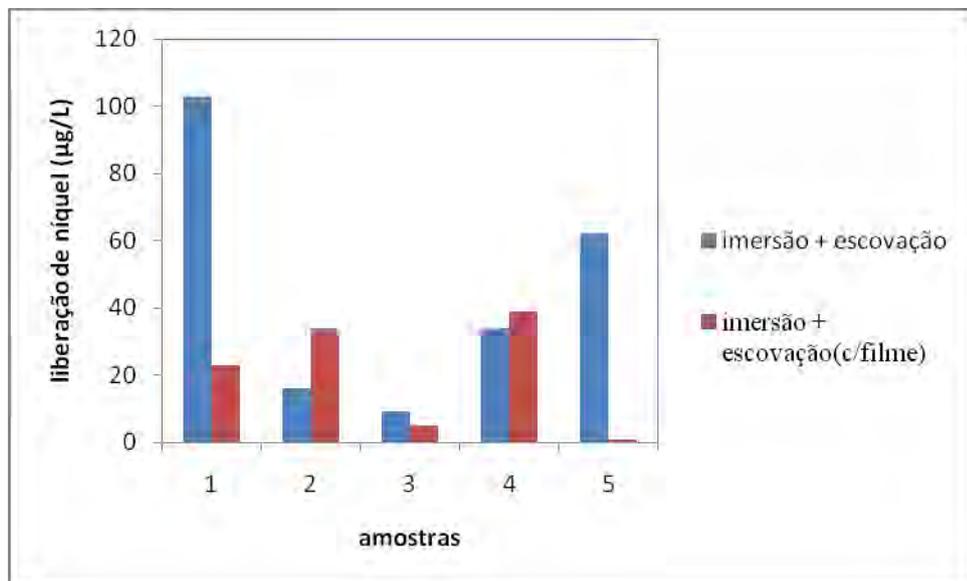
Buscando avaliar a influência de esforços mecânicos, como o exercido durante a escovação pelo paciente, sobre a adesão do filme, os líquidos das amostras do grupo submetido à escovação foram avaliados e comparados ao grupo controle (imersão com e sem filme). Os valores obtidos para os íons níquel em µg/L são mostrados nos gráficos da Figura 5.3.

Estes resultados estão de acordo com Gürsoy, Acar, Sesen (2005), onde a escovação realizada pela máquina removeu parcialmente o filme, revelando liberação de níquel também para este grupo. É interessante observar que todos os grupos avaliados não demonstraram grandes liberações deste elemento, exceto para uma amostra que revelou um alto valor de liberação do níquel para o grupo imersão sem filme. Também em seus estudos Kao et al. (2007) avaliaram a liberação de íons em braquetes metálicos de aço inoxidável após tratamento de superfície com nitreto de titânio (TiN) e detectaram a liberação de íons para os dois grupos. Kerosuo, Moe e Kleven (1995) relataram que valores baixos de íons precisam ser considerados, pois podem levar a reações alérgicas em pacientes com hipersensibilidade.

Cumprir frisar que o grupo em que as amostras ficaram estáticas (apenas imersão) mostrou a efetividade dos filmes com valores desprezíveis de detecção, no entanto, a baixa adesão do filme na escovação sugere o aprimoramento da técnica de deposição.



(a)



(b)

Figura 5.3 - Liberação de íons níquel ($\mu\text{g/L}$): (a) após ensaio de imersão; (b) após imersão e escovação

5.3 ENSAIO DE CISALHAMENTO

Após a realização do ensaio de cisalhamento foi possível obter os valores de resistência ao cisalhamento dos grupos sem e com tratamento de superfície (Tabelas 5.2 e 5.3). A análise estatística dos dados com ANOVA (análises múltiplas) não revelou diferença significativa entre os grupos e os subgrupos ($p>0.05$), conforme tabela 5.4.

Na figura 5.4 é possível visualizar graficamente os valores da média e desvio padrão obtidos para os grupos avaliados.

O filme de a-C:H aplicado na base do braquete ortodôntico não indicou alterações nos resultados de tensão de cisalhamento quando comparados ao grupo sem filme. Isto revela que este tipo de tratamento de superfície, pode ser aplicado sem modificações dos resultados de resistência ao cisalhamento.

Tabela 5.2 - Valores de resistência ao cisalhamento do grupo sem tratamento de superfície.

Grupo sem tratamento de superfície	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)
Imersão	12,53	4,91	6,68	19,66
Imersão + Escovação	15,78	3,51	10,76	19,68
Imersão+ Escovação+ Flúor	13,95	5,05	6,91	19,60

Tabela 5.3 - Valores de resistência ao cisalhamento do grupo com tratamento de superfície

Grupo com tratamento de superfície	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Mínimo (MPa)	Máximo (MPa)
Imersão	13,60	4,01	10,29	19,91
Imersão + Escovação	13,26	1,39	10,96	14,71
Imersão+ Escovação+ Flúor	14,86	5,93	5,06	21

Tabela 5.4 – Valores de análise da variância (ANOVA)

FONTE DE VARIÇÃO	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO	F	F _{5%} *
Entre linhas	2,617	2	1,308	0,63	19
Entre colunas	0,049	1	0,049	0,023	18,51
Residual	4,113	2	2,06		
Total	6,779	5			

* Valor tabelado maior que calculado (não há diferença significativa $p > 0.05$)

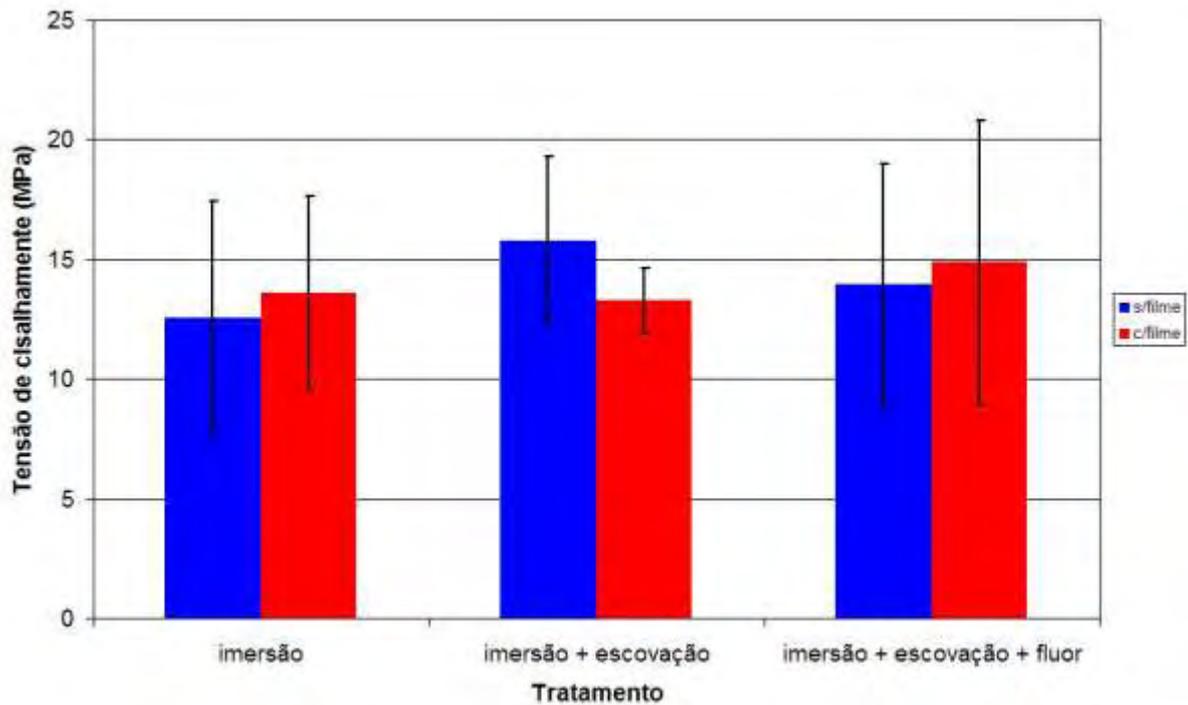


Figura 5.4 – Gráfico das médias e desvios padrão da resistência ao cisalhamento dos braquetes

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O braquete avaliado apresentava uma base do tipo malha, com duas camadas, conforme pode ser observado nas imagens obtidas em MEV (Figura 5.5).

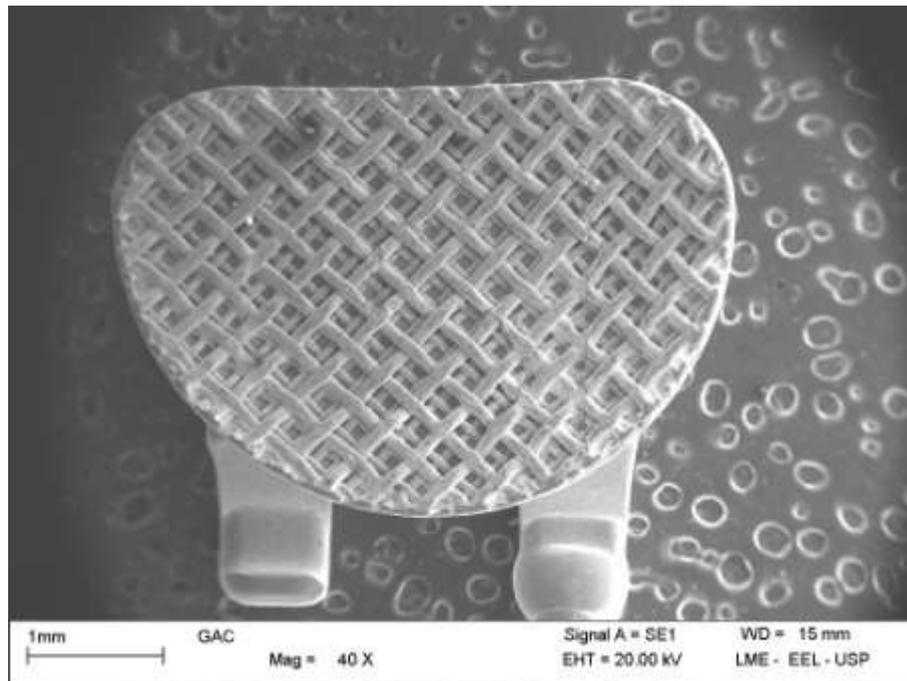


Figura 5.5 - Micrografia eletrônica de varredura da base do braquete: Padrão diagonal de duas camadas de malha (GAC)

Os braquetes ortodônticos, com e sem tratamento de superfície (filme de a-C:H), foram analisados pela microscopia eletrônica, na sua parte frontal, após imersão, para verificar a existência de modificações ou corrosão. A figura 5.6 mostra a micrografia eletrônica da parte frontal de um braquete, como recebido do fabricante, sem tratamento de superfície e com filme após imersão, escovação e flúor.

Foi possível observar que não houve diferença significativa entre eles, sendo que a superfície apresentou-se lisa, sem poros e com poucos defeitos. A técnica de microscopia eletrônica não permitiu verificar a efetividade do filme devido a sua espessura nanométrica, conforme abordado no item 5.1.2 deste capítulo.

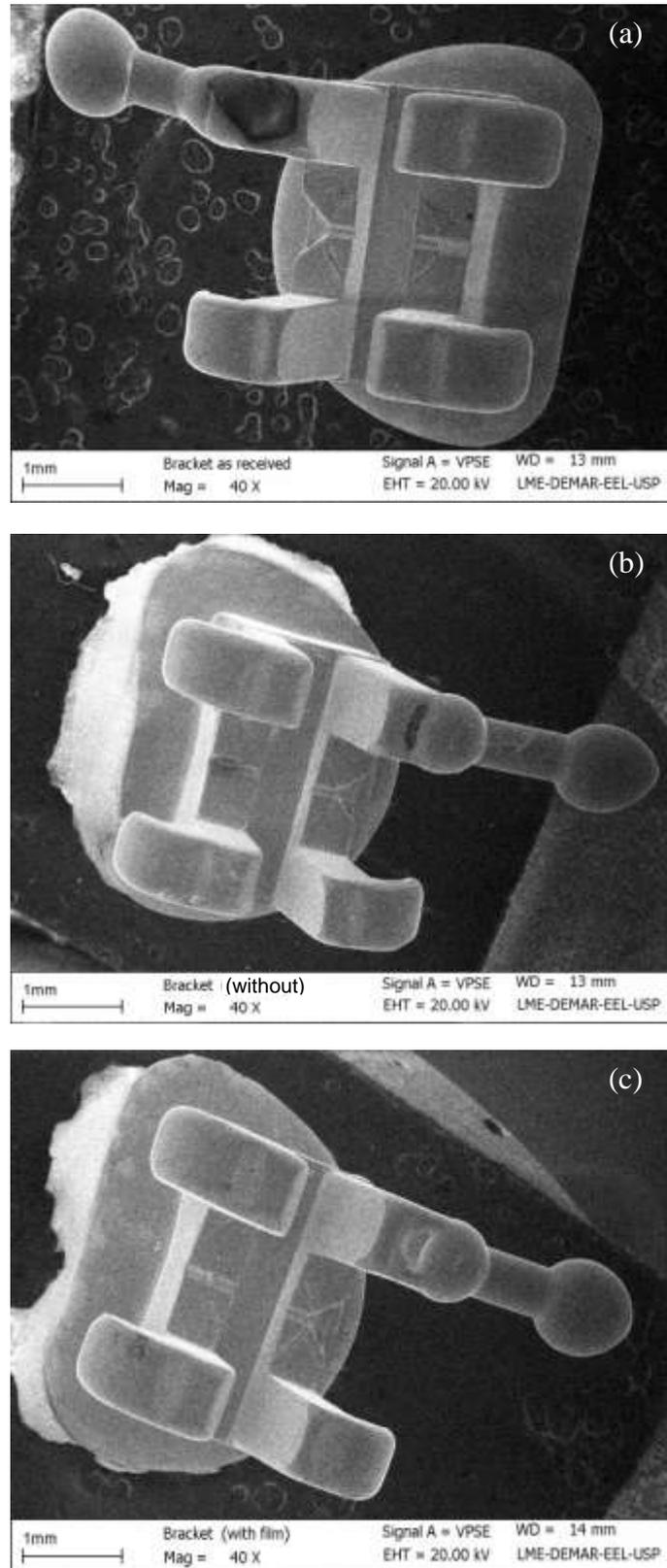
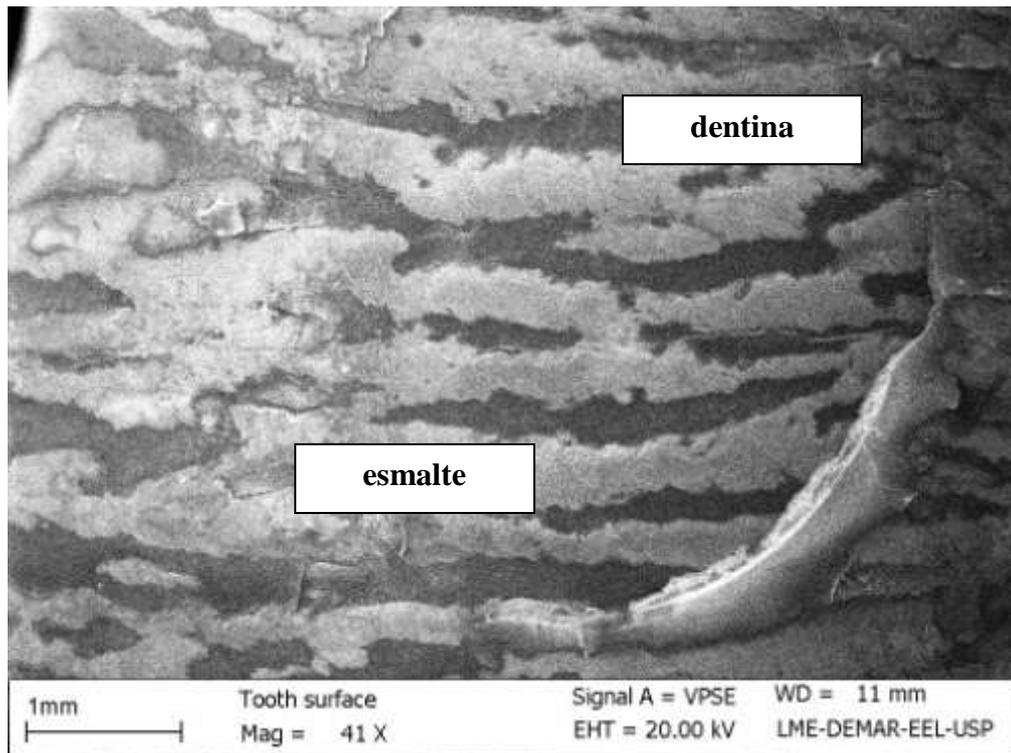


Figura 5.6 – Braquetes ortodônticos: (a) como recebido do fabricante; (b) sem tratamento de superfície; (c) com tratamento de superfície

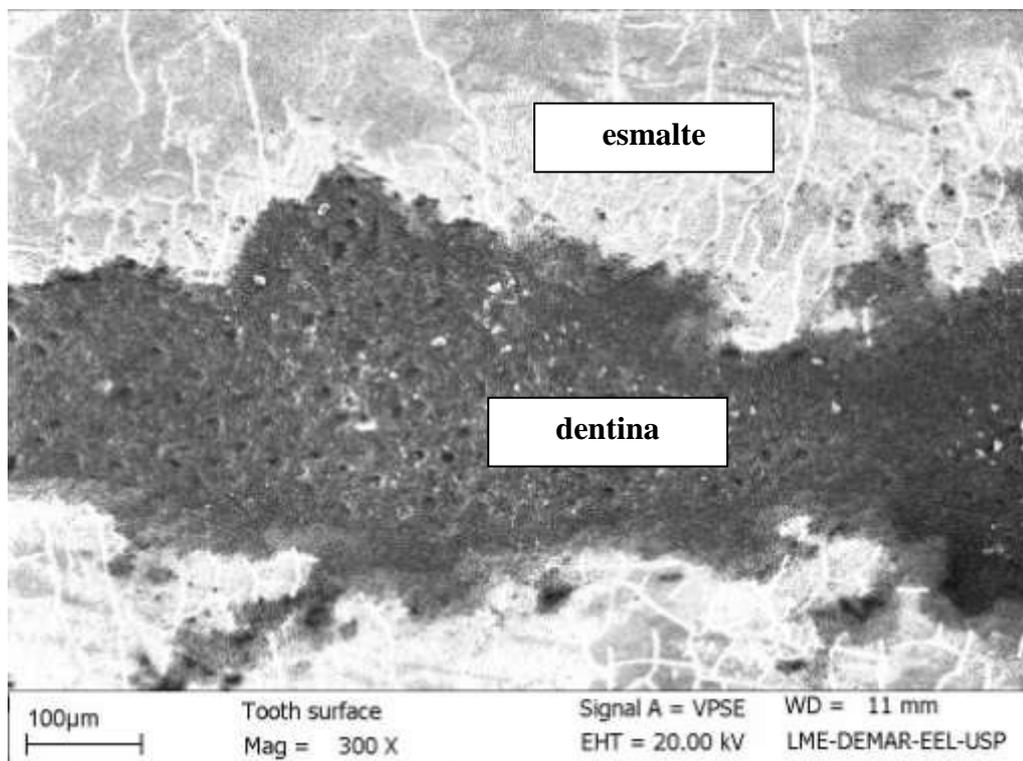
As imagens da superfície do dente após o ensaio de cisalhamento também foram registradas para os grupos estudados (Figura 5.7). Inicialmente, acredita-se que o meio de imersão poderia comprometer a adesão do braquete ao dente. No entanto, a imersão da resina leva a sua plasticização sendo verificados valores superiores aos obtidos em nossos estudos anteriores para o período de 07 dias (5,34MPa). Os valores médios obtidos para todos os grupos foram elevados uma vez que, de acordo com a literatura, a faixa aceitável seria de 5 a 8 MPa (NEMETH et al., 2006).

Na figura 5.7a observa-se a superfície do dente de uma amostra do grupo imersão (s/filme), após o ensaio de cisalhamento, onde um valor de tensão de 6,68 MPa foi verificado. Mesmo para os valores mínimos que se encontram dentro da faixa indicada como segura, foi possível notar a falha no esmalte onde as regiões escuras caracterizam-se pelo aparecimento da dentina (Figura 5.7b).

Os valores máximos obtidos foram superiores aos indicados (Tabelas 5.2 e 5.3). Esse tipo de comportamento foi também verificado por Bowen e Rodriguez (1962) e Retief (1974) onde valores de 13,5MPa e 14,5MPa levaram a fratura do esmalte. Da mesma forma, também nesse caso houve a remoção do esmalte conforme observado na figura 5.8.

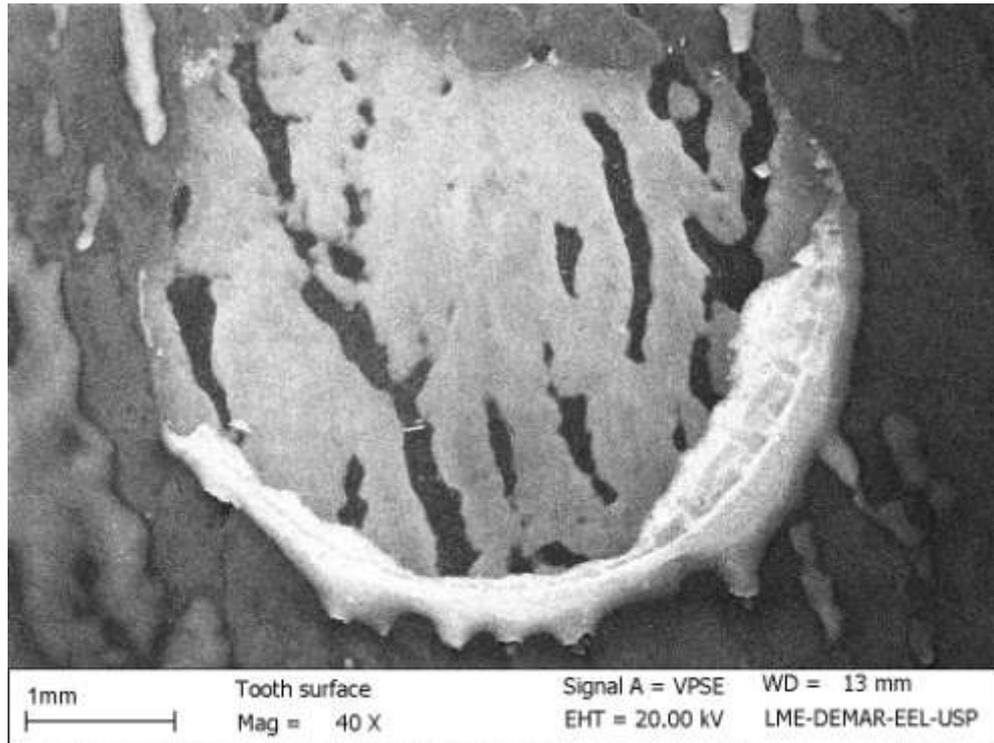


(a)

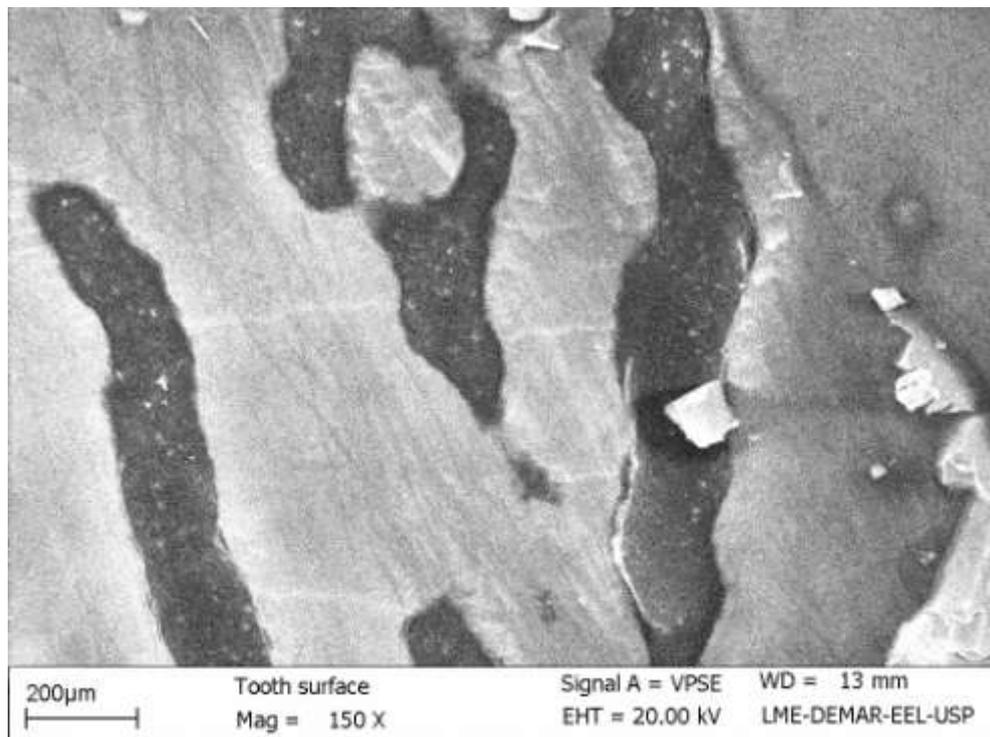


(b)

Figura 5.7 - (a) Superfície do dente após ensaio de cisalhamento com fratura de esmalte ($\sigma=6,68\text{MPa}$, braquete sem tratamento) ; (b) detalhe da dentina e esmalte



(a)



(b)

Figura 5.8 - (a) Superfície do dente após ensaio de cisalhamento com fratura de esmalte ($\sigma=21,0$ MPa, braquete com tratamento de superfície) ; (b) detalhe da dentina e esmalte

CAPITULO 6

CONCLUSÃO

A partir da realização dessa pesquisa foi possível concluir que a deposição de filme de a-C:H sobre a superfície dos braquetes pode ser indicada uma vez que constatou-se a ausência da liberação de íons nas amostras com imersão estática em soro fisiológico (0,9% NaCl). No entanto, o esforço da escovação pode ter levado a remoção do filme provavelmente devido a sua espessura reduzida impedindo uma proteção efetiva. Verificou-se também que o tratamento de superfície com filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) não interferiu na adesão dos braquetes.

6.1 Sugestão para trabalhos futuros

Com a realização dessa pesquisa foi possível verificar a eficiência dos filmes na resistência a corrosão de biomateriais metálicos. No entanto, sua baixa adesão ao substrato durante esforços mecânicos (escovação) foi um fator negativo que deve ser estudado e minimizado em nossos trabalhos futuros, a partir do aprimoramento da técnica de deposição.

REFERÊNCIAS

- ADVANCED MATERIALS & PROCESSES. Ohio. v.156, n.6, dec. 1999.
- ANUSAVICE, K. J.; PHILLIPS, R. W. **Philips' science of dental materials**. 11.ed. St. Louis(MO): Saunders, 2003.
- ARHUN, N. et al. Shear bond strength of orthodontic brackets with 3 self-etch adhesives. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.129, n.4, p.547-550, Apr. 2006.
- BALACHOVA, O.V. **Contribuição ao estudo das propriedades dielétricas e mecânicas dos filmes finos de a-C:H, obtidos por PECVD**, 2001. Tese (Doutorado)- UNICAMP, Campinas, SP. 2001.
- BISHARA, S.E. et al. Biodegradation of orthodontic appliances. Part II. Changes in the blood level of nickel. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.103, p.115-119, 1993.
- BOWEN, R.L.; RODRIGUEZ, M.S. Tensile strength and modulus of elasticity of tooth structure and several restorative materials. **J Am Dent Assoc**, v. 64, p.378-387, 1962.
- BLALOCK, K.A.; POWERS, J.M. Retention capacity of the bracket bases of new esthetic orthodontic brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.107, n.6, p.596-603, June 1995.
- CACCIAFESTA, V. et al. The effect of bleaching on shear bond strength of brackets bonded with a resin-modified glass ionomer. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.130, n.1, p.83-87, July 2006.
- CHAMDA, R.A.; STEIN, E. Time-related bond strengths of light-cured and chemically cured bonding systems: An in vitro study. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.110, n.4, p.378-382, Oct. 1996.
- CHING, E. et al. The effect of early static loading on the *in vitro* shear/peel bond strength of a 'no-mix' orthodontic adhesive. **European Journal of Orthodontics**, v.22, p.555-559, 2000.

CHITNIS, D.; DUNN, W.J.; GONZALES, D.A. Comparison of in-vitro bond strengths between resin-modified glass ionomer, polyacid-modified composite resin, and giomer adhesive systems. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.129, n.3, p.330.e11-330.e16, Mar.2006.

COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2ªed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006. 646p.

ELIADES, T.; ATHANASIOU, A.E. In vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility. **Angle Orthodontist**, v.72, n.3, p.222-237, 2002.

FORS, R.; PERSSON, M. Nickel in dental plaque and saliva in patients with and without orthodontic appliances. **European Journal of Orthodontics**, v.28, p.292-297, Jan. 2006.

GIBB, A.J.; KATONA, T.R. A comparison of the shear-peel and third-order bond strengths of orthodontic brackets with 2 etch techniques and the role of bracket asymmetry. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.130, n.6, p.699e.1-699.e7, Dec.2006.

GRIMSDOTTIR, M.R. et al. A composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.101, p.525-532, 1992.

GUAN, G. et al. Shear bond strengths of orthodontic plastic brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.117, n.4, p.438-443, April 2000.

GÜRISOY, S.; ACAR, A.G.; SESEN, C. Comparison of metal release from new and recycled bracket-archwire combinations. **Angle Orthod**, v.75, n.1, p. 92-94, 2005

HOUSE, K. et al. Corrosion of orthodontic appliances-should we care ?. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.133, n.4, p.584-592, April 2008.

JENSEN, C.S. et al. Release of nickel ions from stainless steel alloys used in dental braces and their patch test reactivity in nickel-sensitive individuals. **Contact Dermatitis**, v.48, p. 300-304, May 2003.

JIMENEZ, E. **Avaliação da resistência ao cisalhamento de braquetes novos recolados com diferentes resinas ortodônticas**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia – Clínica Integrada) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

KAO, C.T. et al. The anticorrosion ability of titanium nitride (TiN) plating on an orthodontic metal bracket and its biocompatibility. **Journal Biomed Mater Res**, v.63, p.786-792, June 2002.

KAO, C.T. et al. The cytotoxicity of orthodontic metal bracket immersion media. **European Journal of Orthodontics**, v.29, p. 198-203, Feb. 2007.

KAPILA, S. ; SACHDEVA, R. Mechanical proprieties and clinical applications of orthodontic wires. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.96, n.2, p.100-109, 1989.

KATONA, T.R. A comparison of the stresses developed in tension, shear peel, and torsion strength testing of direct bonded orthodontic brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.112, n.3, p.244-251, Sept. 1997.

KATONA, T.R.; LONG, R.W. Effect of loading mode on bond strength of orthodontic brackets bonded with 2 systems. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.129, n.1, p.60-64, Jan. 2006.

KEROSUO, H.; MOE, G.; KLEVEN, E. In vitro release of nickel and chromium from different types of simulated orthodontic appliances . **Angle Orthodontist**, cidade, v.65, n.2, p.111-116, 1995.

KLOCKE, A.; KAHL-NIEKE, B. Influence of cross-head speed in orthodontic bond strength testing. **Dental Materials**, v.21, p.139-144, 2005.

KLOCKE, A.; KAHL-NIEKE, B. Effect of debonding force direction on orthodontic shear bond strength. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.129, n.2, p.261-265, Feb. 2006.

KUSY, R. P. Orthodontic Biomaterials: From the Past to the Present . **Angle Orthodontist**, cidade, v.72, n.6, p.501-512, 2002.

LIU, J. K. et al. Shear bond strengths of plastic brackets with a mechanical base. **Angle Orthodontist**, v.72, n.2, p.145-145, 2002.

LOCCI, P. et al. In vitro cytotoxic effects of orthodontic appliances. **J Biomed Mater Res**, v.53, p.560 – 567, 2000.

LUCAS, L. C.; LEMONS, J. E. Biodegradation of restorative metallic systems. **Adv Dent Res**, cidade, v.6, p.32-37, 1992.

MACCOLL, G. A. et al. The influence relationship between bond strength and orthodontic bracket base surface area with conventional and microetched foil-mesh bases. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.113, n.3, p.276-281, march 1998.

MACCOLL, G.A. et al. The relationship between bond strength and orthodontic bracket base surface area with convencional and microetched foil-mesh bases. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.113, n.3, p.276-281, Mar.1998.

MACHADO, G. R. Avaliação da corrosão dos braquetes ortodônticos. **Revista virtual de odontologia**, cidade, v.4, , p.15-27, 2007.

MARINS, N. **Deposição de carbono amorfo hidrogenado sobre instrumento de corte cirúrgico (lâmina de bisturi)**. 2003.48 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Faculdade de Engenharia Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2003.

MATASA, C.G. Metal strength of direct bonding brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.113, n.3, p.282-286, Mar. 1998.

MATTOS, A.M.; JUNIOR, J.C. Avaliação da superfície da porcelana após a descolagem de braquetes ortodônticos. **R Dental Press Ortodon Ortop Facial**, Maringá, v.11, n.5, p.151-158, set./out. 2006.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. **Vogel - Análise química quantitativa**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 462p.

NERGIZ, I. et al. Effect of alloy type and surface conditioning on roughness and bond strength of metal brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.125, n.1, p.42-50, Jan. 2004.

NEWMAN, G.V. First direct bonding in orthodontia. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**,v.101, p.190-191, 1992.

OESTERLE, L.J.; SHELLHART, W.C.; BELANGER, G.K. The use of bovine enamel in bonding studies. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.114, n.5, p.514-519, Nov.1998.

OH, K. T. et al. A stainless steel bracket for orthodontic application. **European Journal of Orthodontics**, cidade, v.27, p.237-244, 2005.

PANNES, D. D. et al. Orthodontic bonding to porcelain: a comparison of bonding systems. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.89, n. 1, p.66-69, Jan. 2003.

PLATT, J.A et al. Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.112, n.1, p.69-79, 1997.

RETIEF, D. H. Failure at the dental adhesive-etched enamel interface. **J Oral Rehabil**, v.1, p.265-284, 1974.

RETIEF et al., The effect of storage media and duration storage of extracted teeth on shear bond strength of Scotchbond 2/Silux to dentin. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.2, p.269-273, 1989.

ROACH, M. Base metal alloys used for dental restorations and implants. **The Dental Clinics of North America**, cidade, v.51, n.3, p.603-627, 2007.

RUSSELL, J. S. Aesthetic orthodontics brackets. **Journal of Orthodontics**, cidade, v.32, n.2, p.146-163, June 2005.

SCHIFF, N. et al. Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three mouthwashes. **European Journal of Orthodontics**, v.27, p. 541-549, July 2005.

SHARMA-SAYAL, S. K. et al. The influence of orthodontic bracket base design on shear bond strength. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.124, n.1, p.74-82, July 2003.

SIGNORELLI, M.D. et al. Comparison of bond strength between orthodontic brackets bonded with halogen and plasma arc curing lights; An in-vitro and in-vivo study. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.129, n.2, p.277-282, Feb. 2006.

SODERQUIST, S. A.; DRUMOND, J. L.; EVANS, C. A.; Bond strength evaluation of ceramic and stainless steel bracket bases subjected to cyclic tensile loading. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.129, n.2, p.175.e7-175.e12, Feb. 2006.

SOREL, O. Comparison of bond strength between simple foil mesh and laser-structured base retention brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v.122, n.3, p.260-266, Sept.2002.

STAFFOLANI, N. et al. Ion release from orthodontic appliances. **Jornal of Dentistry**, v.27, p.449-454, April 1999.

STANFORD, S. K.; WOZNIAK, W. T; FAN, P. L. The need for standardization of test protocols . **Seminars in Orthodontics**, v.3, n.3, p.206-209, Sept. 1997.

STAUDT, C. B.; KREJCI, I.; MAVROPOULOS, A. Bracket bond strength dependence on light power density. **Journal of Dentistry**, p.1-5, Nov. 2005.

TITLEY, K. C. et al. The effect of various storage methods and media on shear bond strength of dental composite resin to bovine dentine . **Archives of Oral Biology**, cidade, v.43, n.1, p.305-311, 1998.

VIAZIS, A. D. **Atlas de ortodontia, princípios e aplicações clínicas**. 1ª Edição SÃO PAULO: Editora Santos, 1996. 345p.

VIG, K. W. L. Taking stock: a century of orthodontics-has excellence been redefined as expediency ? **Orthod Craniofacial Res**, cidade, v.7, p.138-142, 2004.

WANG, W. N. et al. Bond strength of various bracket base designs. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, cidade, v.125, n.1, p.65-70, Jan. 2004.

WILLEMS, G.; CARELS, C. E. L.; VERBEKET, G. In vitro peel/shear bond strength evaluation of orthodontic bracket base design. **Journal of Dentistry**, v. 25, n. 3-4, p.271-278, 1995.

ZINELIS, S. et al. Comparative assessment of the roughness, hardness, and wear resistance of aesthetic bracket materials. **Dental Materials**, v.21, p.890-894, March 2005.