



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

EDUARDO COSTA ESTAMBASSE

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E SUPERFICIAL DA LIGA DE
TITÂNIO Ti-6Al-4V RECOBERTA COM HIDROXIAPATITA**

**Bauru - SP
2020**

EDUARDO COSTA ESTAMBASSE

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E SUPERFICIAL DA LIGA DE
TITÂNIO Ti-6Al-4V RECOBERTA COM HIDROXIAPATITA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Bauru, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Renato Foschini

Bauru - SP

2020

E79c

Estambasse, Eduardo Costa

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E SUPERFICIAL DA LIGA
DE TITÂNIO Ti-6Al-4V RECOBERTA COM HIDROXIAPATITA /

Eduardo Costa Estambasse. -- Bauru, 2020

134 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Engenharia, Bauru

Orientador: Cesar Renato Foschini

1. Ti-6Al-4V. 2. Hidroxiapatita. 3. Aspersão térmica. 4.
Revestimento. 5. Dispositivo automatizado. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE EDUARDO COSTA ESTAMBASSE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de outubro do ano de 2020, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de EDUARDO COSTA ESTAMBASSE, intitulada **CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E SUPERFICIAL DE LIGAS DE TITÂNIO RECOBERTAS COM HIDROXIAPATITA**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI (Participação Virtual) do(a) Depto. de Engenharia Mecânica / FE/Bauru - Unesp, Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. CARLOS ELIAS DA SILVA JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Profa. Dra. ÉMILLYN FERREIRA TREVISANI OLIVIO (Participação Virtual) do(a) DAMEC / Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO
DO ALUNO: **EDUARDO COSTA ESTAMBASSE**

DE: "CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E SUPERFICIAL DE LIGAS DE TITÂNIO
RECOBERTAS COM HIDROXIAPATITA"

PARA:

"CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E SUPERFICIAL DA LIGA DE TITÂNIO Ti-6Al-4V
RECOBERTA COM HIDROXIAPATITA" _____

Bauru, 16 de outubro de 2020.



Prof. Dr. Cesar Renato Foschini
Orientador

DEDICATÓRIA

*Dedico esta conquista primeiramente a Deus que me deu
força e sabedoria; a meus pais Sebastião Estambasse e
Edina Maria Costa Estambasse; dedico especialmente
também à minha esposa Terezinha do Prado
Estambasse, minhas filhas Mariana Prado Estambasse e
Luiza Prado Estambasse, que justificam todo meu
esforço.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, todo poderoso, criador de todas as coisas visíveis e invisíveis, Mestre dos Mestres e Senhor dos Senhores, o que me orientou e me deu inteligência e discernimento em todos os momentos deste caminho que me leva a esta conclusão. Fortaleceu-me na minha pequenez nos momentos em que a fé foi abalada e por vezes a vontade de desistir chegou aos meus pensamentos. O Papai do céu me deu saúde e coragem para estudar e contribuir para um mundo melhor. Relato ainda que sem o amor misericordioso deste Pai que nos ama com infinito amor não poderia ser possível tal trabalho.

Aos meus pais Sebastião Estambasse e Edina Maria Costa Estambasse, que acreditaram em mim, de maneira simples e humilde puderam sempre colaborar neste caminho de estudos e pesquisas desde minha iniciada formação. Aos meus dois irmãos Alexandre Costa Estambasse e Paulo Sérgio Costa Estambasse, que me deram abraços fortes que valeram como combustível para seguir na estrada confiante na chegada.

Agradeço especialmente a minha amada esposa Terezinha do Prado Estambasse e minhas filhas, “*Amoreco*” Mariana Prado Estambasse e a “*Adorável*” Luiza Prado Estambasse que são os maiores presentes que Deus poderia ter me dado nesta vida. Por toda compreensão, apoio, sacrifício, incentivo, felicidade, carinho, dedicação e inspiração encontrada na minha querida família que sempre farão parte de cada luta e vitória.

Ao Professor Dr. Cesar Renato Foschini, meu orientador e principalmente amigo, pela confiança em mim depositada. Agradeço por ter acreditado no meu potencial e por todas as oportunidades que me deu. Muito obrigado pelo acompanhamento, motivação, revisão e sugestões na redação do presente trabalho. Para mim foi um grande prazer poder trabalhar novamente ao seu lado.

Ao Professor Dr. Gilberto de Magalhães Bento Gonçalves, pelas brilhantes aulas, pelo qual tenho muita estima e admiração. Muito obrigado pelas ideias e pelas inúmeras conversas esclarecedoras e debates em torno do trabalho e pelas revisões no decorrer da redação do presente manuscrito.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UNESP - Bauru, pelos auxílios concedidos e pelos ensinamentos.

À empresa Produsi Usinagem de Produção e CentroHex Tornearia pelo apoio aos consumíveis e informações relevantes para este trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Física e Reológica coordenado pelo Prof. Dr. Carlos Alberto Fonzar Pintão do Departamento de Física na Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho.

A todos os professores que passaram em minha vida pelo conhecimento transmitido.

Demonstro aqui toda minha gratidão à Universidade Estadual Paulista em toda a sua dimensão pelos recursos disponibilizados. A todos os professores e funcionários que contribuíram diretamente ou indiretamente na realização e conquista deste título.

À Naquele tempo,²⁷ partindo Jesus, dois cegos o seguiram, gritando: “Tem piedade de nós, filho deDavi!”²⁸ Quando Jesus entrou em casa, os cegos se aproximaram dele. Então Jesus perguntou-lhes:

“Vós acreditais que eu posso fazer isso?”

Eles responderam: “Sim, Senhor”.²⁹

Então Jesus tocou nos olhos deles, dizendo: “Faça-se conforme a vossa fé”.³⁰ E os olhos deles se abriram. Jesus os advertiu severamente: “Tomai cuidado para que ninguém fique sabendo”.³¹ Mas eles saíram, e espalharam sua fama por toda aquela região. Evangelho (Mt 9,27-31)

RESUMO

O desempenho clínico do implante fixado no osso é avaliado por muitos fatores, a forma do implante, composição química, propriedades mecânicas e de superfície do material a ser implantado. As propriedades da superfície são consideradas parâmetros importantes para a aceitação biológica do biomaterial, enquanto as propriedades mecânicas determinam a durabilidade e bem-estar do paciente. O titânio por possuir excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e interação com o osso é uma solução bem-vinda, entretanto pesquisas tem sido realizada com a intenção de melhorar e acelerar a integração entre o implante e o osso. Pode ser necessário um recobrimento com um material que desempenhe essa função, a alteração das superfícies de um determinado material pode ser usada para melhorar ainda mais a ligação óssea. Como alternativa para isso esta pesquisa utilizou dois materiais fundamentais para o processo de implante ósseo, uma liga de titânio como substrato e a hidroxiapatita para recobrimento. Neste trabalho foi realizado o recobrimento com a hidroxiapatita de barras cilíndricas em liga de titânio com 3 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento, por meio de aspersão térmica empregando para isso a técnica experimental. Assim, foi estudado as características mecânicas do módulo elástico e superficial da liga Ti-6Al-4V (ASTM F136), a superfície da liga foi modificada da seguinte maneira: parte das amostras recebeu recobrimento com hidroxiapatita sem nenhuma alteração superficial, outro grupo de amostras recebeu jateamento com microesfera de vidro e recobrimento de hidroxiapatita. A técnica utilizada para o recobrimento experimental foi a aspersão térmica, que contou com o desenvolvimento e construção de um dispositivo eletromecânico automatizado que realizou a cobertura de todas as amostras. Após o jateamento e recobrimento com hidroxiapatita, os corpos de prova foram submetidos a caracterização superficial e propriedades mecânica. O ensaio para determinar o módulo elástico e a identificação do módulo de cisalhamento foi o método dinâmico e os valores tiveram significativa alteração para as amostras recobertas, o aumento resultou em 1 GPa. A caracterização superficial utilizou-se das técnicas de MEV/EDS, microscopia confocal e aferição da rugosidade que aumentou de 5 micras para 28 micras. A difração de raios-X revelou a fusão da HA sobre o substrato, já as imagens MEV apresentaram a superfície do substrato recoberto e a formação de poros com partes não fundidas do material. O dispositivo eletromecânico para realização dos recobrimentos mostrou-se eficiente e proporcionou a parametrização ideal para a realização de todos os ensaios com recobrimento.

Palavras chaves: Ti-6Al-4V. Hidroxiapatita. Aspersão térmica. Revestimento. Dispositivo automatizado.

ABSTRACT

The clinical performance of the implant fixed on the bone is evaluated by many factors, the shape of the implant, chemical composition, mechanical and surface properties of the material to be implanted. The surface properties are considered important parameters for the biological acceptance of the biomaterial, while the mechanical properties determine the patient's durability and well-being. Titanium for having excellent mechanical properties, resistance to corrosion and interaction with bone is a welcome solution; however, research has been carried out with the intention of improving and accelerating the integration between the implant and the bone. It may be necessary to cover it with a material that performs this function, changing the surfaces of a particular material can be used to further improve the bone connection. As an alternative to this, this research used two fundamental materials for the bone implant process, a titanium alloy as a substrate and hydroxyapatite for covering. In this work, the hydroxyapatite coating of cylindrical bars in titanium alloy with 3 mm in diameter and 60 mm in length was carried out by means of thermal spray using the experimental technique. Thus, the mechanical characteristics of the elastic and superficial modulus of the Ti-6Al-4V alloy (ASTM F136) were studied the surface of the alloy was modified as follows: part of the samples received a coating with hydroxyapatite without any surface alteration, another group of samples received blasting with glass microsphere and hydroxyapatite coating. The technique used for the experimental coating was thermal spraying, which involved the development and construction of an automated electromechanical device that covered all samples. After blasting and coating with hydroxyapatite, the specimens were subjected to surface characterization and mechanical properties. The test to determine the elastic modulus and the identification of the shear modulus was the dynamic method and the values had a significant change for the covered samples, the increase resulted in 1 GPa. The superficial characterization used the techniques of SEM / EDS, confocal microscopy and measurement of the roughness that increased from 5 microns to 28 microns. The X-ray diffraction revealed the fusion of HA on the substrate, while the SEM images showed the covered surface of the substrate and the formation of pores with unfused parts of the material. The electromechanical device for performing the coatings proved to be efficient and provided the ideal parameterization for the performance of all tests with coating.

Keywords: Ti-6Al-4V. Hydroxyapatite. Thermal spray. Coating. Automated device.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. - Tipos de superfícies em materiais.....	28
Figura 2.2. - Estrutura da célula de Hidroxiapatita.....	30
Figura 2.3. - Estrutura química da Hidroxiapatita	31
Figura 2.4. – a) Diagrama esquemático da articulação do quadril artificial. b) Imagem de Raio-X de articulação do quadril.....	34
Figura 2.5. - Biomateriais para aplicações em humanos.	35
Figura 2.6. – Exemplo esquemático de um sistema de implante dental com biomateriais	37
Figura 2.7. – Diagrama de fases TI - AL	42
Figura 2.8. – Diagrama de fases tridimensional para classificar as ligas de Ti (esquematicamente).	42
Figura 2.9. – Estrutura cristalina hexagonal compacta fase α e Cúbica de Corpo Centrada	44
Figura 2.10. - Placa produzida por Lane, abandonada devido a corrosão.....	46
Figura 2.11. - Placa desenvolvida por Lambotte, menor espessura, perfilada em ambas as extremidades.....	46
Figura 2.12. - Desenho de placas com furos ovais projetados para compressão Inter fragmentária durante a fixação dos parafusos.	47
Figura 2.13. – Placa de fixação com fratura	49
Figura 2.14. – Módulos elásticos dos materiais para implantes	52
Figura 2.15. – Resistência a fadiga das ligas mais comuns para implantes.	53
Figura 2.16. – Tipos de processos em aspersão térmica.....	55
Figura 2.17. – Tipos de processos em aspersão térmica de acordo com a velocidade de partículas.....	56
Figura 2.18. – Tecnologia de deposição para revestimentos	57
Figura 2.19. – Ilustração esquemática de um processo de revestimento superficial	58
Figura 2.20. – Descritivo esquemático da alimentação de materiais e gases para aspersão térmica	59
Figura 2.21 Aspersão por Detonação (1. Pó de alimentação, 2. Vela de ignição, 3. Cilindro, 4. Entrada.....	61

Figura 2.22. – Formato 3D para ligação de partículas em revestimentos por aspersão térmica	62
Figura 3.1. – Amostras de liga Ti-6Al-4V. a) amostra sem nenhum tratamento superficial. b) amostra com tratamento de jateamento superficial.	66
Figura 3.2. – Amostras de liga Ti-6Al-4V. a) amostra revestida com hidroxiapatita sem jateamento superficial. b) amostra com tratamento de jateamento superficial recoberta com hidroxiapatita.	66
Figura 3.3. – Região de deformação plástica e região de compressão em uma peça sujeita ao <i>Shot</i>	68
Figura 3.4. – Maceração da hidroxiapatita	70
Figura 3.5. – Equipamento de peneiramento	70
Figura 3.6. – Interface de controle do sistema de rotação e avanço da amostra.....	72
Figura 3.7. – Imagem 2D da montagem do dispositivo para recobrimento de amostras	73
Figura 3.8. – Dispositivo de recobrimento de amostras	73
Figura 3.9. – Vista superior do dispositivo de tratamento de amostras com a fixação da tocha	74
Figura 3.10. – Identificação dos componentes do dispositivo de tratamento de amostras.....	74
Figura 3.11. – Componentes eletrônicos utilizados para controle do sistema automatizado ...	75
Figura 3.12. – Sistema de acionamento com fuso roscado e polia sincronizadora	76
Figura 3.13. – Montagem do dispositivo com a tocha de aspersão térmica	77
Figura 3.14. – Amostra sendo recoberto pelo processo de aspersão térmica	78
Figura 3.15. – Imagem ilustrativa do processo de aspersão térmica	79
Figura 3.16. – 2D das imagens do dispositivo de tratamento de amostras.....	79
Figura 3.17. – Esquema completo do sistema de revestimento de amostras.....	80
Figura 3.18. – Cortadeira metalográfica	82
Figura 3.19. – Pendulo de torção	84
Figura 3.20. – Rugosidade absoluta	86
Figura 3.21. – Representação gráfica do ensaio de rugosidade.....	86
Figura 3.22. – Interface para modificação de parâmetros rugosímetro	87

Figura 3.23. – Microscópio Confocal - Leica DCM 3D – Laboratório de Física.	88
Figura 3.24. – a) Princípio de funcionamento microscópio confocal. b) Empilhamento representativo de imagem, revelando características da amostra.	89
Figura 3.25. – Microscópio Eletrônico de Varredura.....	90
Figura 4.1. – Sistema de mandril para fixação das amostras.....	94
Figura 4.2. – Painel de controle do dispositivo automatizado para tratamento das amostras ..	95
Figura 4.3. – Configuração do dispositivo para recobrimento	96
Figura 4.4. – Dispositivo preparado com a tocha utilizada para aspersão térmica de Hidroxiapatita	97
Figura 4.5. – Retorno da tocha de aspersão térmica pulverizando a hidroxiapatita no substrato.	98
Figura 4.6. – Amostra recoberta com hidroxiapatita em dois passes, avanço e retorno.....	99
Figura 4.7. – Tocha equipada com dispositivo para alimentação do pó de hidroxiapatita.....	100
Figura 4.8. – Valores para medidas de módulo de cisalhamento (G) para cada tipo de amostra.	102
Figura 4.9. – Valores da medida do módulo de torção (G)	102
Figura 4.10. – Valores para rugosidade média analisados com rugosímetro	104
Figura 4.11. – Valores para rugosidade superficial das diferentes configurações das amostras.	105
Figura 4.12. – Comparação do acabamento superficial no CP – SJ-SR (Corpo de prova liga de Ti “Sem” Jateamento superficial e “Sem” Recobrimento por Hidroxiapatita).	106
Figura 4.13. – Comparação do acabamento superficial no CP – SJ-CR (Corpo de prova liga de Ti “Sem” Jateamento superficial e “Com” Recobrimento por Hidroxiapatita).....	107
Figura 4.14. – Comparação do acabamento superficial no CP – CJ-SR (Corpo de prova liga de Ti “Com” Jateamento superficial e “Sem” Recobrimento por Hidroxiapatita).....	108
Figura 4.15. – Comparação do acabamento superficial no CP – SJ-CR (Corpo de prova liga de Ti “Sem” Jateamento superficial e “Com” Recobrimento por Hidroxiapatita).....	108
Figura 4.16. – Comparação do acabamento superficial no CP – CJ-CR (Corpo de prova liga de Ti “Com” Jateamento superficial e “Com” recobrimento por hidroxiapatita).	109
Figura 4.17. – MEV de superfície da liga de titânio sem alterações superficiais.....	110

Figura 4.18. – Micrografia obtida por FESEM da superfície da textura de superfície da liga Ti-6Al-4V após jateamento abrasivo. a) Corpo de prova ampliação 20X. b) Corpo de prova com ampliação de 100X	111
Figura 4.19. – Superfície da liga Ti-6Al-4V após jateamento superficial. a) Corpo de prova com ampliação 500X. b) Corpo de prova ampliação de 2500X.....	111
Figura 4.20. – Superfície da liga Ti-6Al-4V sem jateamento superficial e com recobrimento de hidroxiapatita.	112
Figura 4.21. – Superfície da liga Ti-6Al-4V Com jateamento superficial e com recobrimento de hidroxiapatita.	113
Figura 4.22. – Identificação da hidroxiapatita fundida com a liga Ti-6Al-4V. a) Recobrimento de hidroxiapatita sobre a liga sem o jateamento superficial. b) Detalhe da formação do poro de hidroxiapatita.	113
Figura 4.23. – Caracterização do Pó de Hidroxiapatita. Sequência de ampliação	114
Figura 4.24. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS do recobrimento de HA com valores dos elementos de Ca e P.....	116
Figura 4.25. – Espectro de EDS do recobrimento de HA com picos de maior intensidade de Ca e P.....	116
Figura 4.26. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS da liga de titânio sem jateamento e sem recobrimento superficial	117
Figura 4.27. – Espectro de EDS da liga de Ti sem recobrimento superficial.....	117
Figura 4.28. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS da liga de titânio sem jateamento com recobrimento	118
Figura 4.29. – Espectro de EDS da liga de Ti com recobrimento superficial de hidroxiapatita para o substrato sem jateamento superficial	118
Figura 4.30. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS da liga de titânio jateada com recobrimento.....	119
Figura 4.31. – Espectro de EDS da liga de Ti com recobrimento superficial de hidroxiapatita para o substrato com jateamento superficial.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Resumo dos diferentes materiais metálicos usados ou desenvolvidos para aplicações ortopédicas.	38
Tabela 2.2. - Propriedades do Ti CP – Grau 5.....	39
Tabela 2.3. - Propriedades mecânicas.	41
Tabela 3.1. - Composição química (%) - Ti Gr5.....	65
Tabela 3.2. - Propriedades Mecânicas - Ti Gr5.....	65
Tabela 3.3: Características técnicas da Hidroxiapatita utilizada.	69
Tabela 3.4. – Dados Técnicos da Regulagem de Gás.....	81
Tabela 3.5. – Posicionamento dos corpos de prova no MEV.....	91
Tabela 4.1. – Parâmetros utilizados no dispositivo de recobrimento de amostras.....	95
Tabela 4.2. – Valores para módulo de torção (GPa)	101

LISTA DE ABREVIATURAS

α	Fase hexagonal compacta do titânio
β	Fase cúbica de corpo centrado do titânio
a.C.	Antes de Cristo
Al	Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
E	Módulo de elasticidade/ Young
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
Fe	Ferro
G	Módulo de Cisalhamento
Ga	Gálio
GPa	Giga Pascal
H	Hidrogênio
HA	Hidroxiapatita
HC	Hexagonal compacta
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
LPC	Placa Bloqueadora de Compressão
LTDA	Limitada
Kg	Quilograma
M ³	Metro cúbico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mo	Molibdênio
MO	Microscopia Ótica
MPa	Mega Pascal
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
O	Oxigênio
Ppm	Partes por milhão
R.A.	Redução de área
Sn	Estanho
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
Ti-CP	Titânio comercialmente puro
TCP	Tetra fosfato de cálcio
V	Vanádio
Zr	Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Diâmetro da amostra [mm]
E	Módulo de Young [Pa]
F	Força [N]
G	Módulo de torção [Pa]
g	Aceleração da gravidade local [m/s ²]
I	Momento de inércia (MI) do pêndulo ou inércia rotacional [kg·m ²]
L	Comprimento efetivo da amostra [mm]
M_t	Torque [N·m]
m	Massa [g]
t_c	Parâmetro do programa para ajuste “ <i>wave form</i> ” [s]
α	Aceleração angular [rad/s ²]
γ	Deformação de cisalhamento [rad]
δ	Parâmetro físico
ε	Deformação a tensão [%]
Θ	Ângulo de torção da amostra [°]
μ	Coefficiente de Poisson
ζ	Tensão [Pa]
σ_e	Limite de escoamento [Pa]
τ	Tensão de cisalhamento [Pa]
τ_T	Torque da força de tração [N·m]
ω	Velocidade angular em um instante genérico [rad/s]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. Motivação para a realização deste trabalho	24
2. REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1. Engenharia de superfície	27
2.2. Composição óssea	28
2.2.1. Apatita	29
2.3. Hidroxiapatita	29
2.3.1. Estrutura	30
2.3.2. Composição da Hidroxiapatita (HA).....	31
2.3.3. Métodos de obtenção da Hidroxiapatita	31
2.4. Fraturas	32
2.5. Evolução do sistema de fixação usando placas para reconstrução óssea	33
2.6. Biomateriais.....	36
2.6.1. Definições sobre os biomateriais	36
2.6.2. Características mecânicas e superficiais das principais ligas para implantes...37	
2.6.3. Titânio e suas ligas	39
2.6.4. Estrutura Cristalina	43
2.6.5. Biocompatibilidade.....	44
2.7. Placas de Reconstruções	45
2.8. Parafusos para fixação	47
2.9. Caracterização mecânica dos materiais para implantes.....	48
2.10. Falhas em implantes	48
2.11. Seleção de materiais.	50

2.12.	Biomateriais metálicos e utilizados e suas limitações	51
2.13.	Técnicas de Revestimento	54
2.14.	Aspersão Térmica	58
2.14.1.	Equipamento para aspersão térmica	59
2.14.2.	Tipos de Aspersão Térmica	60
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1.	Substrato Metálico - Liga Ti-6Al-4V (ASTM F136- grau 5).....	64
3.1.1.	Jateamento para modificação superficial / tratamento superficial com jateamento .	67
3.2.	Hidroxiapatita	69
3.3.	Dispositivos e procedimentos para recobrimento.....	71
3.3.1.	Movimentação das amostras.....	75
3.4.	Procedimentos para recobrimento da liga Ti-6Al-4V com hidroxiapatita	76
3.4.1.	Preparação das amostras de titânio após o revestimento.....	81
3.5.	Preparação da amostra para a realização dos ensaios mecânicos.....	82
3.6.	Módulo de Cisalhamento (G)	82
3.7.	Procedimento para medida de rugosidade	85
3.8.	Caracterização dos corpos de prova	87
3.8.1.	Microscopia Confocal.....	88
3.8.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	90
3.8.3.	Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).....	92
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
4.1.	Dispositivo para recobrimento das amostras	93
4.2.	Recobrimento por chama.....	96
4.2.1.	Forma de aspersão térmica	97

4.3.	Caracterização mecânica módulo de torção (<i>shear modulus</i>)	100
4.4.	Análise da superfície das amostras	103
4.4.1.	Rugosidade	103
4.4.2.	Resultados das análises de microscopia confocal.....	106
4.5.	Resultados do recobrimento por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	109
4.6.	Análise por EDS	115
4.6.1.	Espectro do recobrimento de Hidroxiapatita	115
4.6.2.	Espectro da liga de titânio Ti-6Al-4V	116
4.7.	Considerações sobre vantagens e desvantagens da técnica utilizada	120
5.	CONCLUSÕES	122
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

1. INTRODUÇÃO

Temos uma expectativa de vida cada vez maior, diante disso é fato que a população envelheça mais e, como consequência cresça o número de doenças relacionadas a estrutura óssea (MIRZAALI et al., 2016). Muitos relatos de pesquisas é apontada que a osteoporose vem se tornando um dos grandes problemas que tem surgido nas pessoas mais jovens, isto se dá em decorrência de acidentes, de trabalho realizado de forma excessiva (ROKOFF et al., 2019) entre outros fatores. A frequência destes problemas de saúde, observados na população, tem conduzido pesquisadores a busca de novos materiais que possam substituir, de maneira eficiente, as estruturas ósseas danificadas e lesionadas (SHAH; THOMSEN; PALMQUIST, 2018a).

O evento desses estudos sobre implantes com próteses está ligado completamente ao caráter multidisciplinar que envolve esse tipo de pesquisa em biomateriais. O conhecimento por meio de várias áreas da ciência como: engenharia de superfície, ciências dos materiais, biologia, medicina, odontologia, entre outras, contribuem em uma melhor interação, com o objetivo de contribuir no desenvolvimento de novos materiais com novas características que permitam aplicações e desempenhos que venham a ter êxito (KAUR; SINGH, 2019).

Em uma análise do estado da arte que foi proposto por (XIE et al., 2012), as pastilhas de aço inoxidável 316L foram selecionadas para deposição de filmes de TiO_2 afim de melhorar suas propriedades de superfície e com isso diminuir a sua rejeição do implante pelo organismo. Com este trabalho, evitou-se a obstrução de vasos sanguíneos e esses materiais fossem capazes de expansão e uma melhor biocompatibilidade. Esses estudos em reposições ortopédicas tiveram grande impulso com a descoberta na Suécia, pelo Dr. Per I. Branemark, dos fenômenos que ocorrem na osseointegração, e que é possível ver nas aplicações práticas (XIE et al., 2012), incentivando à pesquisa em biomateriais, principalmente com materiais metálicos, utilizados como próteses nos implantes (GREENHAGEN; JOHNSON; JOSEPH, 2011).

A maneira pela qual é desenvolvida uma coexistência mútua e aceitável entre biomateriais e tecidos orgânicos tem sido um foco de atenção de pesquisadores em biomateriais, sustentada há muitos anos, e constitui a base de conhecer e entender a biocompatibilidade. Existem muitas maneiras em que biomateriais e tecidos celulares podem ser colocados em contato, de modo que eles possam apresentar algum tipo de interferência que venha a comprometê-los. A busca de biomateriais capazes de proporcionar um melhor desempenho em dispositivos foi baseada na compreensão de todas as maneiras de interações dentre fenômenos

1 Introdução

de biocompatibilidade (ZADPOOR, 2017). O titânio é um biomaterial chave, aplicado na ciência médica, apresenta ótimas propriedades mecânicas e excelente biocompatibilidade em contato com o osso (ANTON; KOSTIANTYN, 2017a). Ele apresenta módulo de elasticidade em torno de 110 GPa, enquanto que a liga mais utilizada em implantes é a Ti-6Al-4V (MIOTTO et al., 2011), cujo valor é próximo a 140 GPa.

Para os autores (KAUR; SINGH, 2019) ao longo de 50 anos de experiência com estes dispositivos utilizados como implantes, na maioria das circunstâncias, o requisito para a um dispositivo médico destinado ao contato entre um biomaterial com os tecidos do corpo humano, por um período prolongado, é a biocompatibilidade. Tentativas em introduzir atividade biológica em um biomaterial foram clinicamente bem-sucedidas em aplicações com dispositivos. Embora, mesmo com o sucesso da utilização do titânio comercialmente puro (Ti-cp) em implantes, os pesquisadores buscam modificar a sua superfície com o objetivo de possibilitar a deposição de materiais similares ao osso por meio de processos físicos e químicos. O intuito é beneficiar ainda mais a geração e crescimento ósseo neoformado e, com isso, promover a diminuição do tempo de osseointegração. Somente após essa iniciativa, esse avanço dos sistemas de fixação e reparação óssea, foi possível o avanço dos estudos de implantes a partir de superfícies melhor trabalhadas com acabamento superficial, com tensão superficial e aplicabilidades adequadas, obtidas utilizando-se processos químicos (GEETHA et al., 2009).

Uma das maneiras empregadas para melhorar o uso de implantes de Ti-cp, bem como suas ligas, encontra-se na modificação das suas características superficiais. Para isso é utilizado diferentes formas de deposição de óxido de titânio (TiO_2) ou outro material por meio das diferentes técnicas de deposição, com o objetivo de criar uma superfície inteiramente nova e com propriedades físico-químicas mais adequadas, quando comparadas aos dispositivos sem recobrimento. Segundo alguns autores, (AVÉS et al., 2009), (GUILLEM-MARTI et al., 2019), a modificação química da superfície do Ti-cp, com deposição de uma camada de TiO_2 por aspersão térmica pode propiciar e favorecer o caso em que se deseja usar apatitas.

As biocerâmicas de fosfato de cálcio, entre elas a hidroxiapatita (HA), estão sendo pesquisadas e cada vez mais utilizadas em procedimentos para reconstrução e recomposição tecidual, devido às suas características e propriedades físicas e químicas, principalmente as de biocompatibilidade e osteocondutibilidade e, ainda, por apresentar semelhança estrutural, química e física com a matriz mineral óssea (BALAKRISHNAN et al., 2007a).

Outros pesquisadores (MACKENZIE; WALKER; MCKELVIE, 2007) propuseram um método que foi desenvolvido para comparar as propriedades de tensão-deformação em três tipos

1 Introdução

de tubos feitos de titânio. Esses tubos tinham outro tipo de aplicações, eles eram usados em grandes trocadores de calor, e eram submetidos a deformação plástica. Este fato é relevante durante os processos de montagem subsequentes que resultam na finalidade do método. Foi previsto que pequenas diferenças na composição química e característica geométrica dos tubos produziriam resultados bastante diferentes.

Diversos fabricantes produzem próteses para implantes com padrões de equivalência em tamanho, forma e composição, porém a sua superfície de contato com o tecido pode variar de forma significativa. Isto ocorre em função das diferentes técnicas de acabamento e tratamento superficial a que foram submetidas por eles, podendo interferir diretamente no processo de osseointegração e nos resultados clínicos a longo prazo (PAREDES, 2000).

Superfícies tratadas tornam-se ainda mais importante quando se considera reações primárias que ocorrem na interface osso-implante a nível atômico (molecular) e que são dependentes da composição química de ambas superfície e microestrutura (PANNEERSELVAM et al., 2018). Estudos têm mostrado como melhorar o sucesso clínico dos implantes, pois algumas pesquisas indicam que, entre outras possibilidades de modificar superfície e microestrutura, a oportunidade de aumentar a deposição de matriz calcificada sobre a superfície, assim como utilizar uma velocidade maior neste processo de deposição é eficiente para obter bons resultados.

Recentemente (METCO, 2013), entre as diversas técnicas para modificar as superfícies que são implantadas, a aplicação de revestimentos em titânio tem se mostrado compatível aos mecanismos que dependem de fatores orgânicos. Portanto, existe uma técnica de revestimento usada em implantes metálicos que é a de plasma spray. Ela é obtida por aspersão térmica usando gases ionizados, sendo que o pó do revestimento superficial é acelerado em direção ao alvo.

1.1. Motivação para a realização deste trabalho

Encontrar um biomaterial que possua características necessárias para recuperar um tecido dependem da sua aplicação específica, e para ser útil garantindo as suas propriedades para reconstrução óssea e sem apresentar rejeição. Logo, para ser considerado um biomaterial, além de não poder induzir inflamação, reações tóxicas e sintomas alergênicos no corpo, deve ser biocompatível, bifuncional, bioativo, bioinertes e esterilizável (HYUN et al., 2017).

1 Introdução

Os diversos materiais utilizados para construção de próteses aplicados em implantes cirúrgicos são examinados em modelos *in vivo* ou em seres vivos (animais) e em modelos *in vitro* por meio de soluções que simulam o fluido corpóreo. Este conceito de estudos baseia-se nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais, fornecendo informações se o material pode ser implantado com segurança nos seres humanos. Nos modelos *in vitro*, o material é submetido aos efeitos das soluções aquosas simulando a parte inorgânica do plasma sanguíneo na presença ou não de cultura de células (FAHSAI KANTAWONG et al., 2018).

As ligas de titânio são as mais utilizadas no processo de fabricação de implantes, por apresentar uma alta inércia química de aderência a ambientes biológicos, propriedades mecânicas comparáveis com o aço inoxidável e outras ligas utilizadas na prática médica de implantes e ferramentas cirúrgicas. Contudo, após o implante usando uma liga de titânio, associado aos ossos e outros tecidos, mesmo assim alguns problemas, em casos isolados, têm sido reportados na literatura. É por essa razão que a possibilidade de aplicar um revestimento que apresente mais biocompatibilidade para a superfície de titânio implantada, tem sido, muito importante. Uma das maneiras preferenciais de resolver este tipo de problema é o revestimento com hidroxiapatita.

A superfície do biomaterial, estando diretamente exposta ao organismo vivo, desempenha papel crucial em matéria de biocompatibilidade. Quando esta questão é considerada, as condições físicas, características morfológicas e biológicas podem ser adaptadas para promover melhoria na interação entre biomaterial e tecido.

Um modo de ajustar e melhorar as características superficiais dos biomateriais é por meio de modificações em suas superfícies, que mantêm as suas propriedades de material intrínsecas usando uma superfície adequada, a fim de melhor atender a especificação do local de aplicação, enfatizando especialmente o tecido (ou meio vizinho).

A escolha do biomaterial está associada à função que irá desempenhar e o tempo em que ficará em contato com o corpo humano, cominando propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas.

Para isso os objetivos e a motivação deste trabalho são:

- 1 – Obter um melhor entendimento da morfologia de revestimentos de hidroxiapatita depositado pelo processo de aspersão térmica.
- 2 – Verificar as mudanças de morfologia relacionadas às mudanças de rugosidades.
- 3 – Obter superfícies potencialmente mais favoráveis à osseointegração.

1 Introdução

4 – Caracterizar a liga de titânio Ti-6Al-4V de forma mecânica através da torção identificando o módulo de elasticidade e pela sua superfície.

5 – Apresentar resultados de caracterização do recobrimento da liga de titânio com hidroxiapatita.

6 – Desenvolver um dispositivo eletromecânico para realizar o revestimento das amostras.

Alguns requisitos de projeto são necessários para o desenvolvimento de um revestimento biomaterial que estimule a regeneração de tecidos ou que possam ser usados como implantes permanentes. Em outras palavras, é preciso conhecer as propriedades ideais dos biomateriais que se tenta desenvolver. Em muitos casos, assume-se que as propriedades ideais para um biomaterial são aquelas que apresentem semelhanças o mais próximo possível do tecido nativo ao qual ele se propõe a substituir. Essas propriedades incluem não apenas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, resistência à deformação e resistência à fadiga, mas também propriedades físicas. É importante notar que todos esses fatores não são necessariamente uma hipótese perfeita, pois as propriedades dos tecidos em suas condições de equilíbrio não são necessariamente as melhores propriedades para estimular a regeneração deles. No entanto, este princípio de imitar tecidos é frequentemente usado como padrão para decidir propriedades ideais de biomateriais

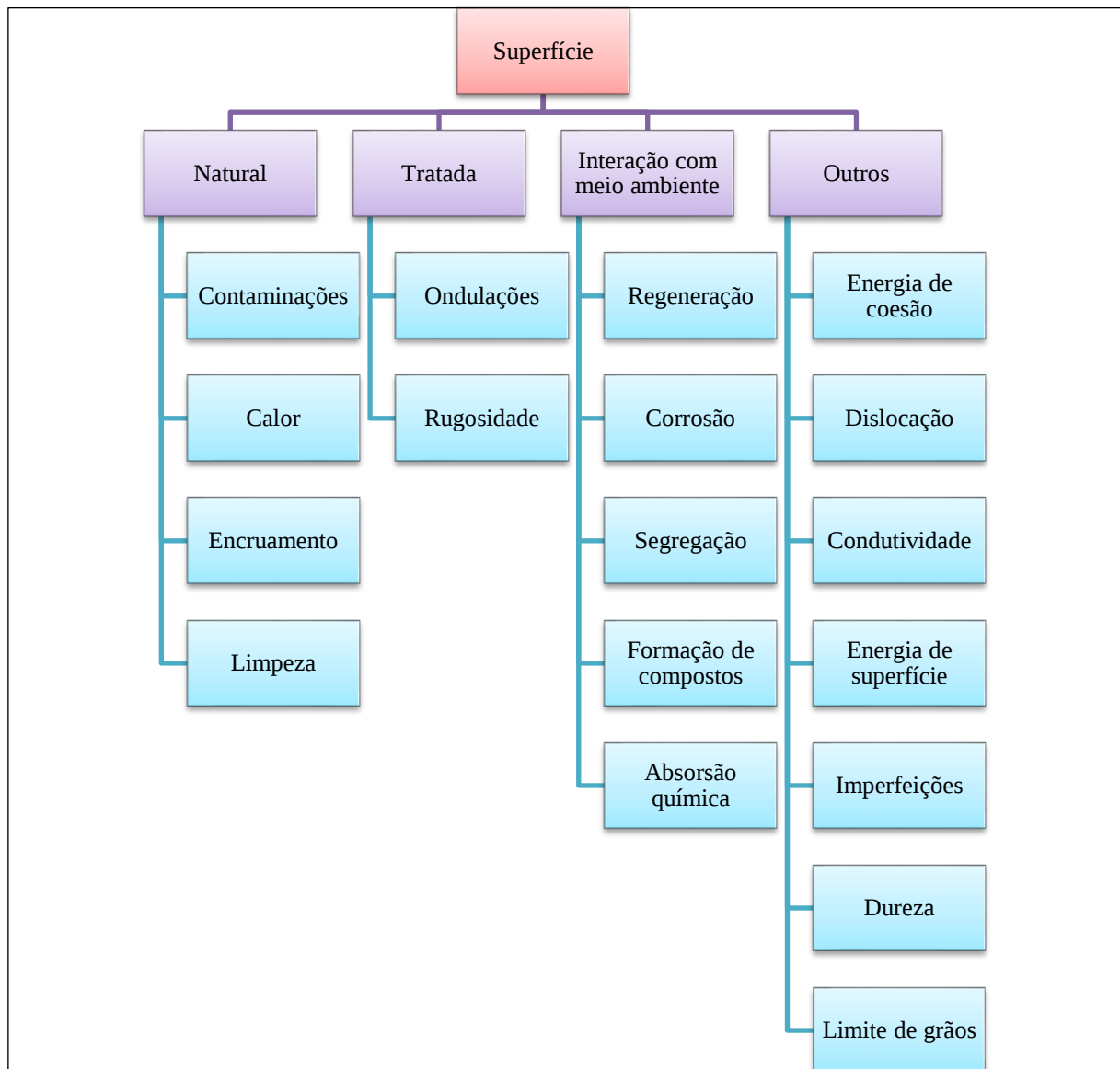
2. REVISÃO DE LITERATURA

Será apresentada a revisão bibliográfica com relação aos principais tópicos sobre o titânio, sua caracterização superficial e propriedades mecânicas além dos métodos de recobrimento e seus resultados. Os biomateriais possuem características físicas, químicas e biológicas específicas para a recuperação ou substituição de partes do corpo humano, são aplicados em formas de próteses e implantes que tem por função a regeneração do todo ou parcialmente das funções originais do corpo humano.

2.1. Engenharia de superfície

A engenharia de superfície trabalha com o design de superfície e o desempenho de materiais sólidos. A vida útil de um componente depende das características da superfície dos materiais. Pode-se definir como sendo o ramo da ciência que lida com métodos para alcançar os requisitos necessários da superfície e seu comportamento quando se encontra em serviço como componentes de engenharia (HARIMKAR, 2014). Com base na cor e textura, as propriedades da superfície para determinadas aplicações de engenharia podem ser selecionadas como um requisito necessário em sua aplicação. Uma escolha objetiva é essencial para que componentes de engenharia possam funcionar adequadamente quando submetidos a ambientes adversos. Para projetar componentes de qualidade com elevada vida útil, é importante entender a composição química e física de suas superfícies. Três dos problemas mais significativos que precisam ser compreendidos são: corrosão, fadiga e erosão-corrosão. Diversas propriedades de superfície que são aplicáveis para se estabelecer comportamentos de componentes dentro de aplicações em engenharia estão mostradas na Figura 2.1.

Figura 2.1. - Tipos de superfícies em materiais.



Fonte: Adaptada de (HASAN, 2009)

2.2. Composição óssea

O osso é um tecido composto por uma matriz extracelular que constitui uma parte orgânica e outra inorgânica, internamente a ela se encontram as células ósseas, 35 % de parte orgânica, dos quais 95% são constituídos principalmente por fibras de colágeno, sendo que o que resta dele consiste em proteínas não colágenas, como osteocalcina, osteonectina e osteopontina, proteínas plasmáticas, lipídios e glicosaminoglicanos. O componente mineral inorgânico do osso representa 65% da matriz óssea consistindo em sais cristalinos, que são principalmente à base de cálcio e fosfato. Uma forma bem conhecida de sal cristalinos. Um destes constituintes é a hidroxiapatita $[(Ca)_{10} (PO_4)_6 (OH)_2]$ (EVANS et al., 1990).

2.2.1. Apatita

De acordo com (VERBEECK; DE MAEYER; DRIESSENS, 1995) as apatitas formam uma das partes minerais dos ossos e dentes e, desse fato, eles têm uma importância significativa nas aplicações biomédicas. Devido a apresentar uma natureza biocompatível, elas são usadas com frequência para a reposição óssea ou nos revestimentos de próteses ósseas. O envolvimento entre apatitas e fosfatos de cálcio se encontram nos processos de mineralização e calcificações patológicas, sendo atribuído à versatilidade destes minerais em aceitar uma grande variedade de íons que podem substituí-los.

Estruturas química das apatitas e dos fosfatos de cálcio são conhecidas e foram relacionados entre si recentemente, até certo ponto, elas são compreendidas (KOMATH et al., 2011).

As apatitas fazem parte de um grupo de minerais da maior importância por ser uma fonte de fosforo. Elas se apresentam com a fórmula molecular $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ e é possível ainda que ocorra diversas substituições de elementos químicos. As minerais apatitas com maior relevância econômica são a fluorapatita, carbonatoapatita (dahlita), carbonatofluorapatita (francolita) e a hidroxiapatita, aos quais será dada uma atenção maior neste trabalho (CHANDRAN; JOHN, 2018).

2.3. Hidroxiapatita

A Hidroxiapatita pertence a uma família de minerais denominada “apatitas”, cujo nome deriva do grego que significa decepção ou engano, devido à facilidade com que era confundido ao compará-la com outros tipos de minerais, como exemplo o berílio ou a turmalina (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2013). A HA tem sido utilizada para procedimentos clínicos por mais de 25 anos (WHITE; BEST; KINLOCH, 2007). Entretanto, sua baixa resistência mecânica quando comparada com o tecido ósseo, tem levado os pesquisadores a procurar novas alternativas de materiais, surgindo assim novas possibilidades para sínteses de HA nano estruturada. Para o revestimento do substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V foi utilizado a HA na forma de pó.

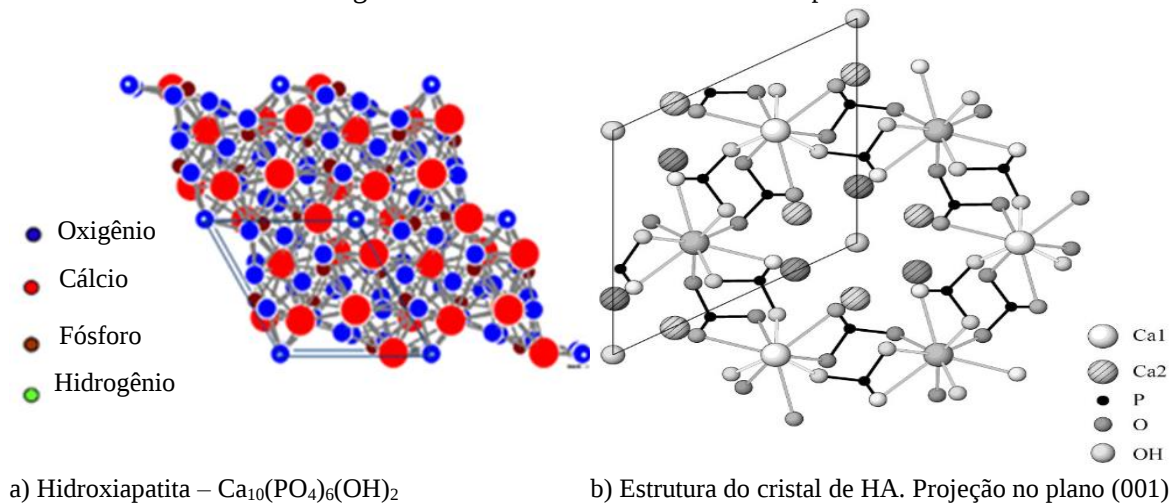
O mecanismo de união da HA ao tecido ósseo é muito diferente do que apresentam os vidros ou as vitrocerâmicas bioativas (KUHN, 2005), (DUCHEYNE et al., 1992). Para a osseointegração dos implantes recobertos com HA foi proposto em princípio, que é necessário

formar na interface implante/tecido ósseo, uma matriz celular óssea de osteoblastos diferenciados, que produzem uma fina faixa amorfa de somente 3 a 5 μm de alta densidade (JARCHO, 1981). Entre estas áreas e as células se observa conjuntos fixos de colágeno com alguns cristais de osso mineralizado. Com o tempo esta zona contrai para 0,05 a 0,02 μm , dando lugar a uma união do osso com o implante através de uma fina capa epitaxial de cristais de HA (DACULSI; LEGEROS; DEUDON, 1990), (TRACY; DOREMUS, 1986). Uma consequência desta zona de união ultrafina é o grande gradiente do modulo de elasticidade na interface entre a HA e o osso. Esta é a maior diferença entre a hidroxiapatita e a apatita dos vidros e vitrocerâmicas bioativas.

2.3.1. Estrutura

Estruturas cristalográficas de cristais podem ser categorizadas dependendo do tipo de simetria própria a elas (ABRAHAMS; KNOWLES, 1994). Essas estruturas podem, portanto, ser classificadas de acordo com seu grupo espacial. Em particular a hidroxiapatita de cálcio, (EL FEKI; SAVARIAULT; BEN SALAH, 1999) tem uma estrutura e composição cristalográficas definidas, baseadas em uma célula unitária repetida, Figura 2.2. A célula unitária da hidroxiapatita consiste em um eixo com seis lados perpendicular a três eixos equivalentes (a_1 , a_2 , a_3) em ângulos de 120° um do outro. Os grupos que compõem a célula unitária hexagonal são os grupos Ca_2^+ , PO_4^{3-} e OH^- (KAY; YOUNG; POSNER, 1964) (MIRTCHI; LEMAITRE; TERAQ, 1989).

Figura 2.2. - Estrutura da célula de Hidroxiapatita

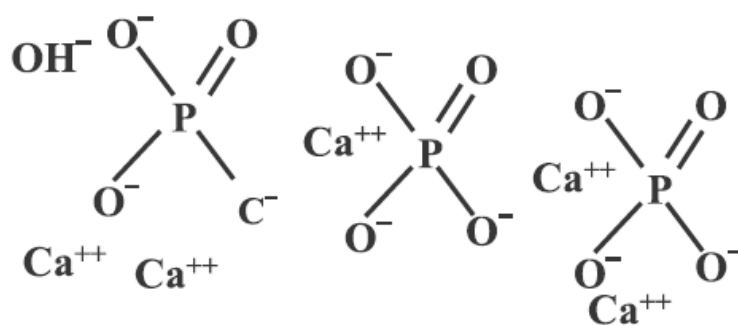


Fonte: a) Adaptado de: (TREDWIN, 2009) b) Adaptado de: (KAY; YOUNG; POSNER, 1964)

2.3.2. Composição da Hidroxiapatita (HA)

A composição da HA Figura 2.3, seja ela mineral puro ou comercial, irá, sem dúvida, variar dependendo das fases que estão presentes quando são sinterizados. A HA puro é composto por 39,68% em peso de Ca; 18,45% P; dando uma relação de peso Ca / P de 2,151 e razão molar de 1,6667. A HA contendo apenas a fase de apatita ou misturado com outras fases de Ca-P pode exibir uma variação na relação Ca / P quando é sinterizado, isto pode ser atribuído à presença de fases secundárias como β -TCP. Outros fatores como a composição ou deficiência de cálcio no material, antes da sinterização, também pode influenciar a relação Ca / P (DOROZHKIN, 2010). A presença de β -TCP, fosfato tetracálcico, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ou $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, juntamente com a fase HA no material sinterizado é indicativa de uma relação Ca / P inferior à da fase HA (Ca / P = 1,67), sendo influenciado pelas condições de temperatura de sinterização. Razões Ca / P mais elevadas do que 1,67 podem indicar a presença de CaO com a fase HA (ZAPANTA-LEGEROS, 1965). A composição final da HA depende da temperatura de sinterização, das condições de fabricação e da razão molar Ca / P na preparação de apatita, antes da sinterização (BALBINOTTI et al., 2011).

Figura 2.3. - Estrutura química da Hidroxiapatita



Fonte: Adaptado de: (YAZDANI et al., 2018).

2.3.3. Métodos de obtenção da Hidroxiapatita

Existem diversas técnicas para a obtenção da HA em formato de pó (HARUN et al., 2018), um dos métodos utilizados é a precipitação que envolve reações por meio aquoso entre precursores de cálcio e fósforo, controlando-os com a temperatura e pH da solução (ROCHA et al., 2018). Hoje em dia um processo que utiliza o sol-gel na síntese de HA vem se destacando e tornando-se objeto de estudos. Até o momento, uma combinação de métodos de preparação com sol-gel e revestimento por imersão, tem sido abundantemente aplicado para fins de revestir

biomateriais metálicos (SHARMA et al., 2014). Assim, trata-se de um dos métodos de revestimento para que se consiga um aumento na força de fixação no substrato. Esta técnica sol-gel possui a vantagem de não utilizar alto vácuo e temperaturas elevadas (BALAKRISHNAN et al., 2007b), o que pode de certa forma alterar a estrutura e/ou a superfície do substrato.

O método de síntese para obtenção da HA, seu tratamento após síntese, pode levar ao surgimento de outras fases de compostos de fosfato de cálcio (CAHYANTO et al., 2017). O desenvolvimento da HA em forma granular é de grande interesse para os pesquisadores por causa de sua grande utilização em recobrimento de substratos biomateriais na área traumatológica e ortopédica, cuja finalidade reside na reconstrução de tecidos ósseos. No entanto, não existem materiais disponíveis nos mercados nacional, com custo e qualidade que sejam vantajosos para a sua utilização (AI et al., 2019).

A HA é um dos materiais mais biocompatíveis que são conhecidos, por causa de sua similaridade com a fase mineral dos tecidos ósseos (ZHOU et al., 2010), dentre aqueles fatores que fazem deste material o mais utilizado nas técnicas de recobrimento em implantes ósseo. Onde nele se encontra a osteocondutividade (TÜRE, 2019), isto é, o favorecimento do crescimento e regeneração óssea. Dessa forma a HA pode ser sintetizada para produção de vários tipos de implantes (sólidos ou porosos) ou na forma de revestimentos em placas, parafusos e sistemas de fixação (PENG WU; CASTNER; GRAINGER, 2008a).

2.4. Fraturas

As fraturas traumáticas são devido ao resultado de tensões externas e dinamicamente transmitidas ao osso até que ela se torne grande o suficiente e que ele seja incapaz de suportar. Quando uma tensão mecânica é aplicada ao osso, ele pode retornar à sua condição original se a tensão for removida bem antes que os limites de elasticidade tenham sido atingidos. No entanto, se esses limites forem ultrapassados, o osso entrará em um estágio de deformação plástica e não mais retornará à sua situação original. A falha estrutural ocorrerá quando a tensão imposta continua a ser aplicada acima do limite de resistência e a integridade do osso seja comprometida, atingindo um ponto de falha. Como esse mecanismo é real para todos os tipos de fraturas, então será necessário examinar vários tipos de tensões que podem ser aplicadas e transmitidas ao ossos e as fraturas resultantes (LYNN; FAIRGRIEVE, 2009).

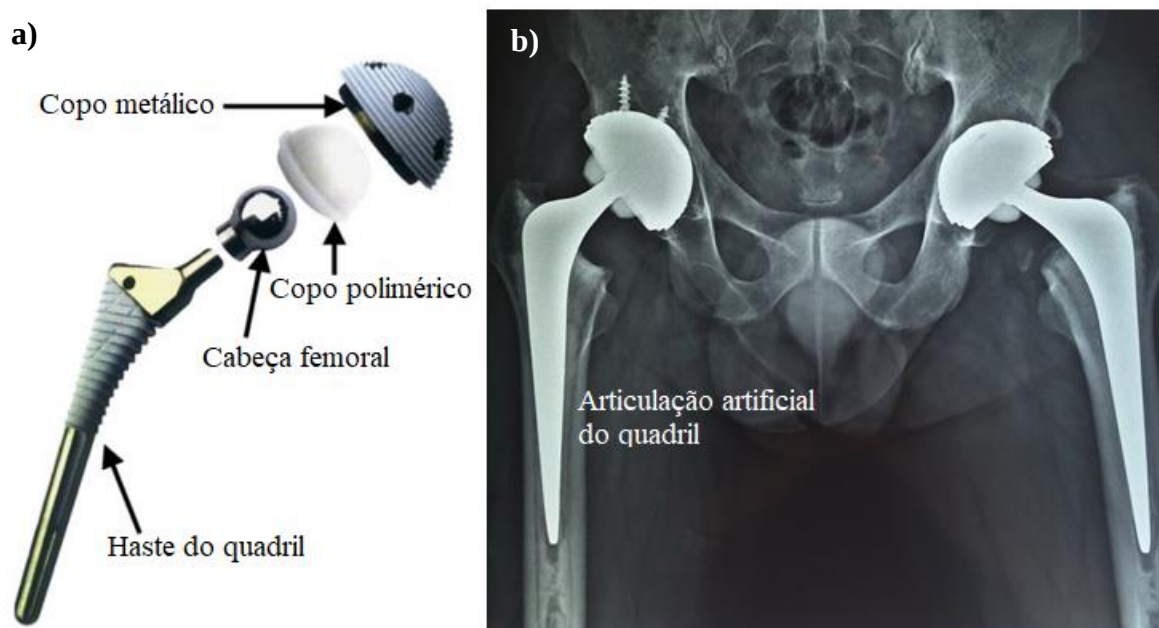
A direção em que a tensão afeta o osso determina que tipo de fratura ocorrerá. A tensão pode ter origem em uma das cinco possíveis solicitações: tensão, compressão, torção, flexão e tensão de cisalhamento. As forças de tração são aquelas que tentam distanciar dois pontos próximos do osso e são comuns nas luxações, resultando em poucas linhas de fratura. Enquanto as forças de compressão são aquelas que tentam aproximar pontos no osso. Já esforços como torção são aquelas que tentam submeter o osso a uma rotação, enquanto uma das extremidades dele é mantida imóvel e por isso resultam em fraturas com consequente ruptura na direção do eixo ósseo, mais frequentemente vistas em acidentes como quedas dos pacientes (MIRZAALI et al., 2016). Forças de flexão, como o nome sugere, são forças que flexionam um lado do osso, fazendo com que ele se dobre e resulte em uma fratura. Finalmente, as forças de cisalhamento, que também envolvem um impacto em um dos lados do osso, além do que causam uma imobilização de uma área dele (PRASADH; WONG, 2018).

2.5. Evolução do sistema de fixação usando placas para reconstrução óssea

Segundo (SHACKELFORD, 2008) alguns dos desenvolvimentos mais incríveis nas aplicações no campo da medicina vieram do desenvolvimento de materiais novos e avançados. Um exemplo dos mais bem-sucedidos foi a prótese artificial de quadril (um dispositivo para substituir uma parte em falta do corpo).

Hastes e sistemas de placas para fixação são usados para melhorar a estabilidade e fixação da fratura, esta melhoria necessita atender a três tipos de cargas presentes neste processo, a torção, a compressão e a tração, Figura 2.4. O sistema de prótese em fraturas deve ainda atender a uma questão biológica, devendo ser cada vez mais estudada as condições dos materiais a serem implantados atendendo aos requisitos de absorção óssea e a rejeição dos tecidos (MILLER; GOSWAMI, 2007).

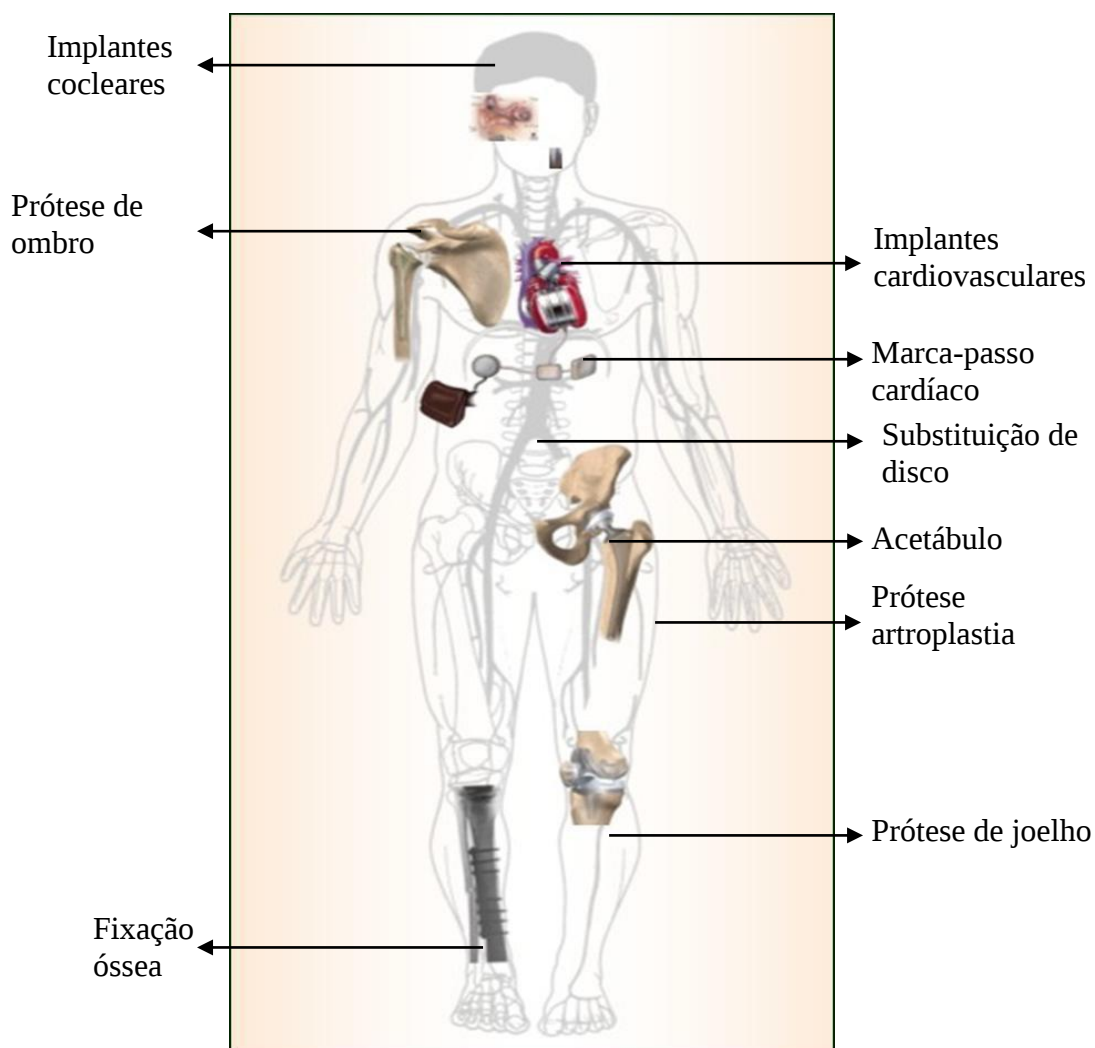
Figura 2.4. – a) Diagrama esquemático da articulação do quadril artificial. b) Imagem de Raio-X de articulação do quadril.



Fonte: Adaptado de (LIU; CHU; DING, 2004)

O campo de biomateriais é de extrema importância para a vida, sendo que para a própria existência e longevidade de alguns seres humanos, que necessitam de implantes biomédicos, pode aumentar suas chances de sobrevivência. Os idosos precisam de médicos geriátricos para várias doenças, assim como a necessidade de repor partes do sistema do corpo humano. Além dos idosos, os jovens necessitam muitas vezes de restauração e substituição de partes do corpo devido a acidentes com fraturas de ossos (BAGBY; JANES, 1958) (IGNA, 2010). Os autores (GEETHA et al., 2009) afirmaram que a técnica de implantes assumiu maior importância com os materiais biocompatíveis, comumente utilizados em odontologia, ortopedia, cirurgias cardiovasculares, neurocirurgias, bem como a medicina veterinária. Como exemplo, a Figura 2.5 leva em consideração diversos tipos de aplicações nas diferentes partes do corpo humano.

Figura 2.5. - Biomateriais para aplicações em humanos.



Fonte: Adaptado de (GEETHA MANIVASAGAM, 2010).

De acordo com a Figura 2.5 proposta pelo autor (GEETHA MANIVASAGAM, 2010), várias classes de materiais têm sido amplamente utilizadas, tais como, ligas metálicas, polímeros, cerâmicos e compósitos, que são usados para confecção dos bioimplantes. A necessidade constante para melhorias e soluções na reconstrução óssea foi verificada pelos autores (MICLAU; MARTIN, 1997) que desenvolveram uma placa com a finalidade de comprimir os fragmentos de ossos e dar estabilidade na restauração da fratura, com maior comodidade e sustentação deste sistema de reconstrução ósseo. Já os autores (GREENHAGEN; JOHNSON; JOSEPH, 2011) relatam que os sistemas de fixação tornaram-se um pilar para especialidades cirúrgicas. Relatos de 2600 a.C. tem mostrado que este tipo de tratamento já era utilizado, e que os sistemas de fixação passaram por controvérsias entre aqueles que o desenvolveram, por causa das mortes provocadas com a sua utilização (PARR, 1985).

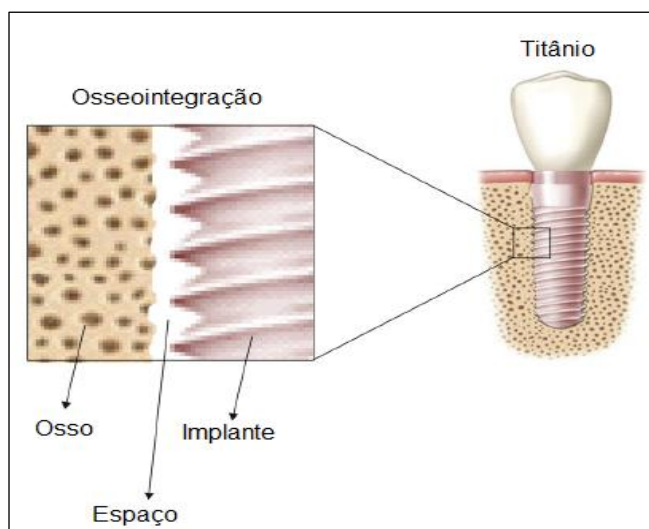
2.6. Biomateriais

Problemas degenerativos, e inflamatórios de articulação nos ossos afetam milhões de pessoas em todo mundo. De fato, eles respondem por metade de todas as doenças crônicas em pessoas com mais de 50 anos, em países desenvolvidos (HEATH et al., 2016). Essas doenças, geralmente, requerem cirurgia, incluindo a substituição total da articulação para os casos de deterioração da articulação natural. Além disso, numerosas fraturas ósseas, dor lombar, osteoporose, escoliose e outros problemas muscular e esqueléticos precisam ser resolvidos usando peças de dispositivos permanentes, temporários ou biodegradáveis. Portanto, os biomateriais ortopédicos devem ser implantados no corpo humano como constituintes de dispositivos projetados para desempenhar certas funções biológicas, substituindo ou reparando diferentes tecidos, como osso, cartilagem ou ligamentos e tendões, e até mesmo orientando a reparação óssea quando necessário.

2.6.1. Definições sobre os biomateriais

De acordo com os autores (NAVARRO M et al., 2008), a característica mais comum dos biomateriais é que eles podem entrar em contato direto com o corpo humano, mencionando que o conceito de biomateriais se consolida como sendo uma substância que tenha sido manipulada para assumir uma forma e parte de um sistema complexo, sendo utilizada para interagir com os componentes do sistema vivo. Em outras palavras pode-se afirmar que os biomateriais são qualquer material biocompatível utilizado para substituir ou auxiliar uma parte física ou de um tecido de origem humana, enquanto mantém contato com eles, conforme pode ser visto na Figura 2.6 . O prefixo “bio” de biomateriais refere-se ao termo “biocompatível” e não biológico ou biomédico como frequentemente é mencionado e confundido (DONARUMA, 1988).

Figura 2.6. – Exemplo esquemático de um sistema de implante dental com biomateriais



Fonte: Adaptado de: (YAZDANI et al., 2018)

Para os autores (DAVISON et al., 1986), aços inoxidáveis para implantes têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, denominada de estrutura austenítica. Eles não apresentam característica magnética, porque, em alguns momentos, os pacientes podem ser expostos a altas intensidades de campo magnético.

Apesar disso os metais possuem muitas propriedades que os tornam altamente aceitáveis para o reparo ósseo. A resistência à tração no caso dos metais é bem melhor do que os polímeros e notavelmente mais alta do que a maioria das biocerâmicas (à exceção da zircônia) (BOURG; LISLE, 2010).

Os biomateriais podem ser divididos em quatro classes principais: metais e suas ligas, polímeros, cerâmicas e materiais naturais (ANTON; KOSTIANTYN, 2017b). Estes materiais estão sendo amplamente utilizados em diferentes áreas médicas: cardiovascular fazendo uso de biomateriais, epidérmica gerando substitutos da pele, hipertermia em sistemas de liberação de drogas e no tratamento de câncer (KYLE et al., 2017).

2.6.2. Características mecânicas e superficiais das principais ligas para implantes

Os metais são altamente resistentes, muito mais resistentes que as cerâmicas e possuem uma vida útil de fadiga considerável (SHAH; THOMSEN; PALMQUIST, 2018b). Os metais têm valores de módulo de Young muito próximos aos da cerâmica (HO; ZHANG; XU, 2016). No entanto, a corrosão metálica pode surgir como um problema, mas, se cuidadosamente

2 Revisão de Literatura

selecionados, eles podem apresentar uma resistência confiável à corrosão (PENG WU; CASTNER; GRAINGER, 2008b). Os metais demonstram muita versatilidade na capacidade de formar ligas, o que significa que corrosão, desgaste e propriedades mecânicas, podem ser alteradas e dessa forma se adequar para aplicações específicas e que sejam necessárias na resolução de um problema específico. Além disso, a biocompatibilidade pode ser trabalhada e melhorada com o uso de elementos que não apresentem efeitos adversos no corpo. Assim, os metais provaram ser bastante úteis para aplicações em dispositivos para o implante (KEANE; BADYLAK, 2014).

Na década de 50, o titânio foi desenvolvido para aplicações aeroespaciais, e somente após 1960 foi usado em implantes cirúrgicos. Atualmente, 2% do titânio é usado em aplicações médicas, a seguir, na Tabela 2.1 tem-se que os principais materiais e suas composições, utilizados em implantes. O titânio tornou-se tão popular que devido à sua excelente combinação de força, rigidez (módulo de Young e/ou torção) e biocompatibilidade, pode ser comparado aos outros materiais usados em implantes metálicos (HOSSAIN; ROY; GUIN, 2017).

Tabela 2.1. Resumo dos diferentes materiais metálicos usados ou desenvolvidos para aplicações ortopédicas.

Material	Principais elementos de liga (% em peso)	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência (MPa)
Aço Inox 316L	17–20 Cr 12–14 Ni 2–3 Mo máx. 0.03 C	205–210	170–750
CoCrMo F75	27–30 Cr 5–7 Mo máx. 2.5 Ni	220–230	275–1585
Ti grau 4	máx. 0.4 O	105	692
Ti6Al4V	5.5–6.5 Al 3.5–4.5 V	110	850–900
Ti6Al7Nb	6 Al 7 Nb	105	921
Ti35Nb5Ta7Zr (TNZT)	35 Nb 5 Ta 7 Zr	55	530
NiTi	55.9–56.1 Ni	20–70 (martensítico) 70–110 (austenítica)	50–300 (martensítico) 100–800 (austenítica)

Fonte: Adaptado de (NAVARRO M et al., 2008).

2.6.3. Titânio e suas ligas

O Ti e suas ligas, originalmente foram utilizados na aeronáutica, posteriormente tornando-se materiais de grande interesse no campo biomédico, por apresentar excelentes propriedades que incluem um módulo elástico à tração moderado de aproximadamente 110 GPa, boa resistência à corrosão e baixa densidade (aproximadamente de 4700 kg m³) (SANCHEZ, 2010).

Ti comercialmente puro (Ti CP), Tabela 2.2 liga Ti-6Al-4V (ASTM F136 - grau 5) e, (ASTM F67 – grau 4) são materiais de implante mais comuns e usados em ortopedia. Para o Ti CP, o que determina o grau de pureza é o teor de oxigênio intrínseco na liga, no caso Ti-6Al-4V (ASTM F136 - grau 5) contém a maior quantidade de oxigênio, chegando até 0,4 %, e consequentemente, apresenta a maior resistência à tração e ao escoamento (RATNER; SCHOEN, 2013), (RATNER, 2011).

Tabela 2.2. - Propriedades do Ti CP – Grau 5.

Propriedades do Titânio	
Número atômico	22
Peso atômico	47,90
Estrutura cristalina (1)	α : hexagonal compacta (<882,5 °C)
Estrutura cristalina (2)	β : cúbica de corpo centrado (>882,5 °C)
Cor	Cinza metálico
Densidade	4,43 g/cm ³
Ponto de fusão	1668 ± 10 °C
Ponto de ebulição	3260 °C
Dureza	HB 70 a 74
Módulo de cisalhamento	45 GPa
Módulo de elasticidade	113,8 GPa
Razão de Poisson	0,342
Alongamento na ruptura	14%
Redução de área	36%
Resistência a tração	520 MPa
Configuração eletrônica externa	3d ² 4s ²
Coeficiente de expansão térmica	8064 x 10 ⁻⁶ /°C

Eletronegatividade	1,6
Resistividade elétrica [10-6Ω.m]	0,42

Fonte: Adaptado de ("Folha de dados do material ASM", [s.d.])

O titânio possui uma combinação de alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão eletroquímica e resposta biológica favorável, o que faz dele um metal mais utilizado como biomaterial. Dentre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V encontra-se como uma das mais utilizadas em várias aplicações, incluindo as biomédicas (ZHANG, 2014).

O titânio é um metal especial dentre àqueles considerados leves, como são o alumínio e o magnésio, por apresentar elevada razão entre resistência/peso. É também um metal bastante reativo e, em contato com 1 ppm (parte por milhão) de O₂ ou água, forma óxido de titânio que pode ser TiO, Ti₂O₃ ou TiO₂, que são os mais comuns encontrados. O TiO₂ pode apresentar diferentes estruturas cristalográficas, dentre elas, rutilo e anatásio, podendo também ser amorfo. Uma contribuição para a biocompatibilidade do titânio é a grande resistência à corrosão que é conferida por seus óxidos (VAZIRI; HAJATI; ELHAMIFAR, 2018), que forma uma película contínua e aderente na sua superfície. Outra característica é o seu valor elevado da constante dielétrica se comparada com a de outros óxidos. Os autores (KĄDZIOŁKA et al., 2018), atribuíram a elevada constante dielétrica do TiO₂ à biocompatibilidade do titânio, já que as interações entre este óxido e as biomoléculas são de natureza elétrica e o TiO₂ é catalítico para um número considerável de reações orgânicas e inorgânicas.

O TiO₂ promove forças de Van der Waals maiores do que as de outros óxidos, logo apresentando características catalíticas em várias reações químicas. (CALLISTER, 2017) classificou o titânio como bioinerte. Por outro lado, vários autores (SKOWRONEK et al., 2017), (ZANICOTTI et al., 2018), (CHELLINI et al., 2017) demonstraram o efeito das modificações de superfície sobre a bioatividade do titânio. Nesses substratos, a precipitação de fosfatos de cálcio ocorre por adsorção de íons fosfato hidratados, liberação de prótons dos íons fosfato e adsorção de cálcio pelo fosfato. O TiO₂ não pode se recompor em meio anidro, causando a corrosão do metal. A natureza, bem como a composição e espessura da camada do óxido depende das condições do meio que o circula. Geralmente, em meio aquoso, o óxido presente é o TiO₂. No entanto, pode haver uma mistura de outros óxidos como Ti₂O₃ e TiO. Observações com experimentos na interface tecido-osso mostram um contato mais estreito entre osso e implante (Ti) (PANTAROTO et al., 2021).

O Ti CP não é tão resistente à fadiga quanto certos aços e ligas de titânio. No entanto, ele tem um módulo de elasticidade intermediário entre aços e osso. Sua resistência ao impacto

é comparável aos dos aços de baixo carbono temperados e revenidos (“Metals HandBook Volume 5.pdf”, [s.d.]). A seleção dos parâmetros e das propriedades mecânicas mais relevantes dependem da temperatura de trabalho (ATTAR et al., 2019).

A Tabela 2.3 mostra comparativamente as propriedades mecânicas do Ti CP, da liga Ti-6Al-4V e do osso cortical. Observa-se que o módulo de elasticidade do Ti CP é aproximadamente 5 vezes àquele do osso cortical (YANG; CHANG; LEE, 2003).

Dependendo de sua influência na temperatura de transição em que ocorre a mudança da fase, os elementos de liga de titânio são classificados como estabilizadores α ou estabilizadores da fase β , Figura 2.7. Os elementos estabilizadores α estendem o campo de fase a temperaturas mais altas, enquanto os elementos de estabilização β deslocam o campo de fase para temperaturas mais baixas. Elementos neutros têm pouca influência na temperatura de transição β . Além dos elementos de liga regulares, há também principalmente elementos não metálicos da ordem de algumas centenas de ppm presentes como impurezas.

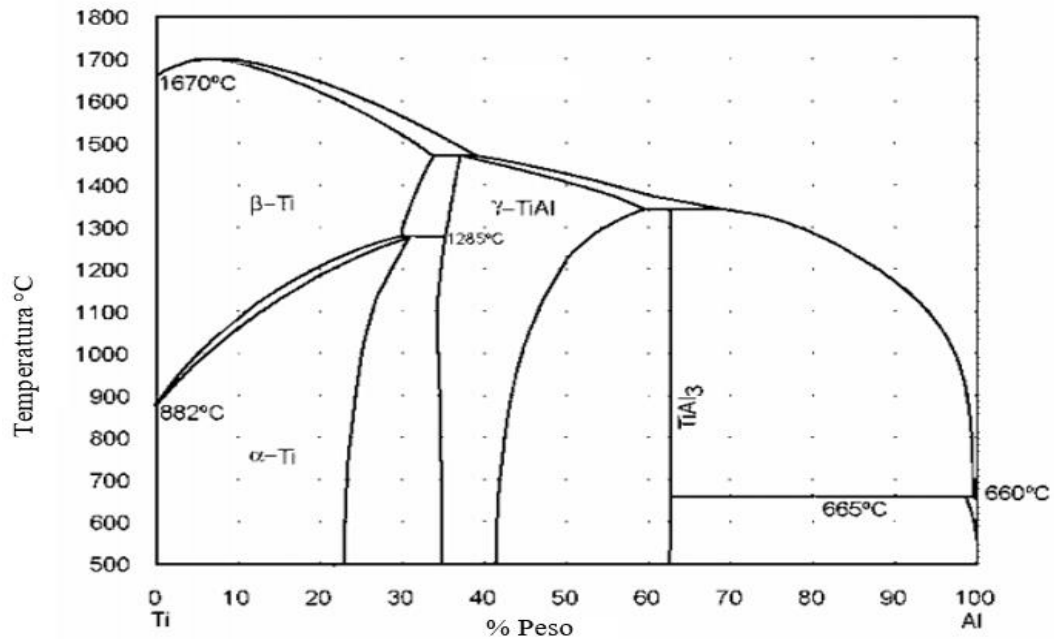
Entre os estabilizadores α , o alumínio é o mais importante elemento de liga do titânio. Os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono também pertencem a essa categoria. Além de estender o campo de fase para temperaturas mais altas, os estabilizadores α desenvolvem um campo de duas fases $\alpha+\beta$. Os elementos estabilizadores α são subdivididos em elementos isomórficos β e eutéticos β . Destes, os elementos isomorfos β , Mo, V e Ta, são mais importantes devido à sua maior solubilidade em titânio. Por outro lado, um volume muito baixo de elementos eutéticos β , Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H podem levar à formação de compostos intermetálicos. Sn e Zr são considerados elementos neutros, uma vez que eles (quase) não influenciam o limite α/β fase. No que diz respeito à força, eles não são neutros, já que eles basicamente fortalecem a fase α (MASSALSKI; OKAMOTO; ASM INTERNATIONAL, 1990).

Tabela 2.3. - Propriedades mecânicas.

Material	Propriedades Mecânicas	
	σ_s (MPa)	E (GPa)
liga Ti-6Al-4V (ASTM F136- grau 5)	550	110
Ti-6Al-4V Recozida	895	124
Osso Cortical	70	20

Fonte: Adaptada de (LEYENS; PETERS, 2003)

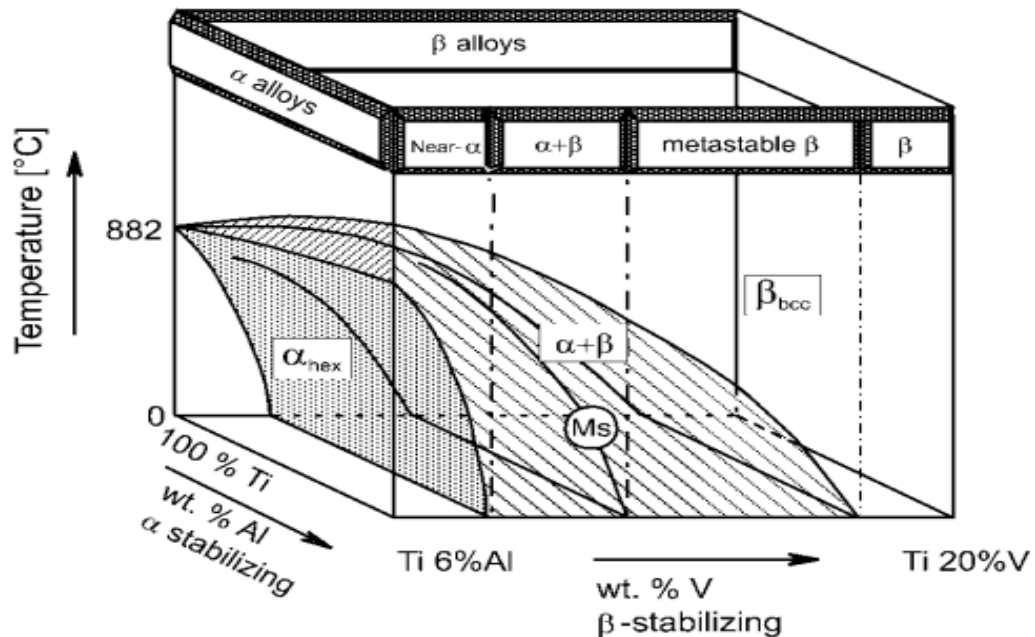
Figura 2.7. – Diagrama de fases TI - AL



Fonte: Adaptada de (MASSALSKI; OKAMOTO; ASM INTERNATIONAL, 1990)

Normalmente as ligas de titânio são classificadas como α , $\alpha+\beta$ e ligas β , com subdivisão adicional em ligas quase α e ligas metaestáveis β . Isto é esquematicamente delineado em um diagrama de fases tridimensional, que é composto de dois diagramas de fase com um elemento α e um elemento estabilizador β respectivamente conforme Figura 2.8.

Figura 2.8. – Diagrama de fases tridimensional para classificar as ligas de Ti (esquematicamente).



Fonte: Adaptado de (MASSALSKI; OKAMOTO; ASM INTERNATIONAL, 1990)

Para Azevedo (2003) o titânio apresenta duas formas alotrópicas HC fase α e CCC fase β e a adição de elementos de liga pode alterar a estabilidade das fases, sendo assim alterar a microestrutura e consequentemente o comportamento mecânico. Portanto são classificadas em três categorias as ligas de titânio sendo: ligas α , $\alpha + \beta$ e β . De acordo com este esquema, as ligas α compreendem o titânio comercialmente puro (Ti CP) e ligas exclusivamente ligadas com elementos estabilizadores α e / ou elementos neutros. Se frações menores de elementos estabilizadores β forem adicionadas, elas são chamadas de ligas quase α . As ligas $\alpha + \beta$, que é o grupo de ligas mais utilizado, seguem essa classe; à temperatura ambiente, essas ligas têm uma fração volumétrica β variando de cerca de 5% a 40%.

As propriedades da liga Ti-6Al-4V são sensíveis à mudanças microestruturais. Baseando-se na sua composição e nas fases predominantes em temperatura ambiente, pode-se manipular a presença das fases α e β com elementos de liga, eles são classificados como estabilizadores, alumínio e o nitrogênio são estabilizadores de α , já os estabilizadores β são por exemplo: magnésio, ferro, molibdênio, estes elementos de liga diminuem ou aumentam a temperatura de mudança da fase α para β (AZEVEDO, 2003).

Azevedo (2003, p. 40) mostra que a rede cristalina da fase α' , HC, sofre uma distorção rômica formando a fase α'' , a qual apresenta uma rede ortorrômica determinada pelo desdobramento dos picos da fase α' : $(100)_{\alpha'}$ $(110)_{\alpha''}$ + $(020)_{\alpha''}$, $(110)_{\alpha'}$ $(200)_{\alpha''}$ + $(130)_{\alpha''}$ e $(101)_{\alpha'}$ $(111)_{\alpha''}$ + $(021)_{\alpha''}$.

Deve-se notar que essas ligas ainda podem revelar uma fração volumétrica de equilíbrio α de mais de 50%. Finalmente, as ligas monofásicas marcam o fim da escala de liga das ligas de titânio convencionais (CALLISTER, 2017).

2.6.4. Estrutura Cristalina

De acordo com (LEYENS; PETERS, 2003) assim como vários outros metais - por ex. Ca, Fe, Co, Zr, Sn, Ce e Hf – o titânio pode se apresentar em várias estruturas cristalinas. No entanto, cada modificação só é estável dentro de intervalos de temperaturas específicas. A transformação completa de uma fase para outra é chamada de transformação alotrópica; a respectiva temperatura de transformação é chamada de temperatura de transformação.

O titânio puro, assim como a maioria das ligas de titânio, cristaliza a baixas temperaturas em uma estrutura hexagonal compacta, chamada titânio α . Em altas temperaturas, no entanto, a estrutura cúbica de corpo centrado é estável e é chamada de titânio β . A temperatura de

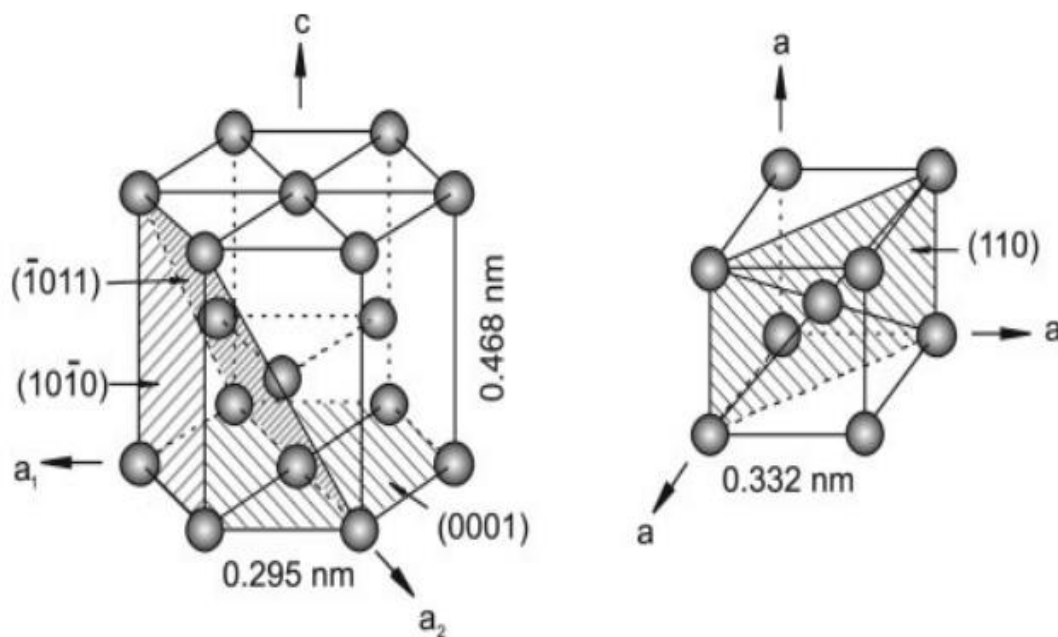
2 Revisão de Literatura

transformação para o titânio puro é de 882 ± 2 °C. As células unitárias atômicas da estrutura hexagonal compacta (HCP) do titânio β e o titânio na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) estão mostrados esquematicamente na Figura 2.9 (AZEVEDO, 2003).

A existência das duas estruturas cristalinas diferentes e a correspondente temperatura de transformação alotrópica é de grande importância, uma vez que elas são a base para a grande variedade de propriedades obtidas pelas ligas de titânio (AZEVEDO, 2003).

Tanto a deformação plástica quanto a taxa de difusão estão intimamente ligadas à respectiva estrutura cristalina. Além disso, a rede cristalina hexagonal provoca uma anisotropia distinta de comportamento mecânico para o titânio α . A anisotropia elástica é particularmente pronunciada. O módulo de Young de cristais individuais de titânio varia constantemente entre 145 GPa para uma carga vertical para o plano base e de apenas 100 GPa paralelos a este plano (AZEVEDO, 2003).

Figura 2.9. – Estrutura cristalina hexagonal compacta fase α e Cúbica de Corpo Centrada



Fonte: (LEYENS; PETERS, 2003)

2.6.5. Biocompatibilidade

As próteses e implantes biomédicos são substituições artificiais de componentes estruturais originais de um sistema biológico, tal como o corpo humano, que tratam de suplantar a função do elemento original (GHASEMI-MOBARAKEH et al., 2019).

2 Revisão de Literatura

Dependendo do uso, estas substituições artificiais podem ser construídas dos materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos ou combinações deles. Uma vez implantados nos organismos vivos cada um destes materiais alternativos está sujeito a processos de degradação específicos (LI et al., 2018a).

O primeiro requisito para implantar um determinado material no corpo humano é a sua biocompatibilidade, o que equivale a ausência de reação com o organismo. O material deve também suportar o meio ambiente corporal sem degradar-se (LI et al., 2018a).

Segundo (RATNER, 2011) a ideia central de biocompatibilidade, o autor menciona que a mesma pode ser analisada fazendo uso de ensaio “in vitro”. Embora uma variedade de interações químicas e físicas diretas pode ser importante. Por exemplo, a inibição da proliferação celular ou morte das células que são consideradas como resultados negativos em tais ensaios. De acordo com os autores (RATNER; SCHOEN, 2013) quatro fatores implicam no que refere-se a biocompatibilidade;

1. Toxicologia no que diz respeito ao estudo e aceitação dos efeitos do material biocompatível.
2. Reações relacionadas a produtos de microbiologia externa de organismos que colonizam o biomaterial (por exemplo, contaminações).
3. Efeitos mecânicos, tais como atritos, irritações, compressão e o módulo de incompatibilidade, estão relacionados intimamente com o efeito do tamanho do implante.
4. Ampla variedade de interação com proteínas, células, e interações de tecidos com os biomateriais.

2.7. Placas de Reconstruções

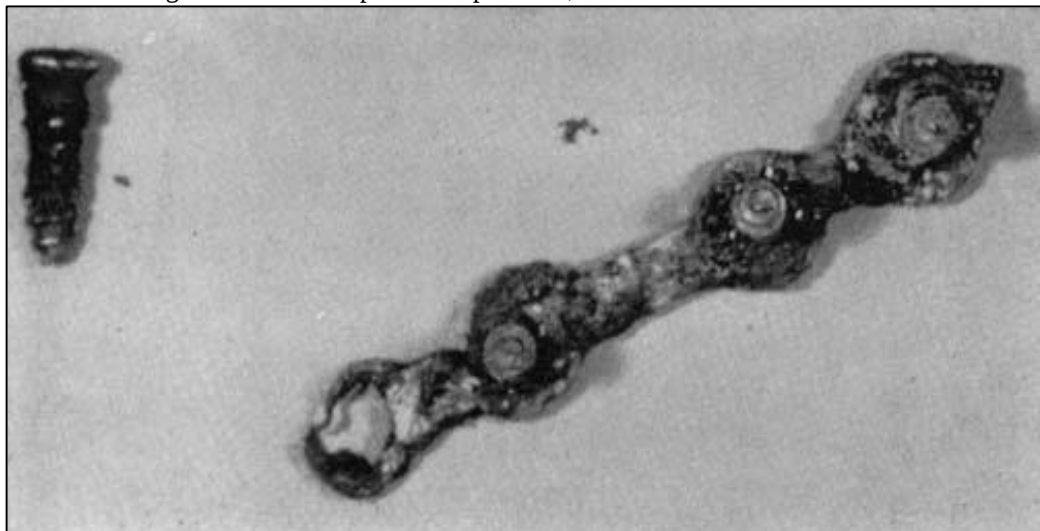
As placas de fechamento têm sua utilização desde a data do final de 1800, usadas para estabilizar uma fratura. As placas necessitam de uma superfície de contato entre o osso e o implante, conforme mencionam os autores (BAGBY; JANES, 1958) que as primeiras placas de metal apresentaram deficiências, tais como: corrosão, baixa resistência mecânica e problemas na união delas, devido a não acompanhar a geometria dos ossos, que muitas vezes são complexos.

No trabalho desses autores (UHTHOFF; POITRAS; BACKMAN, 2006), desde o ano de 1895, Lane introduziu pela primeira vez uma placa para estabilizar uma fratura conforme pode ser visto na Figura 2.10. Em seguida acompanhando outras modificações por outro

2 Revisão de Literatura

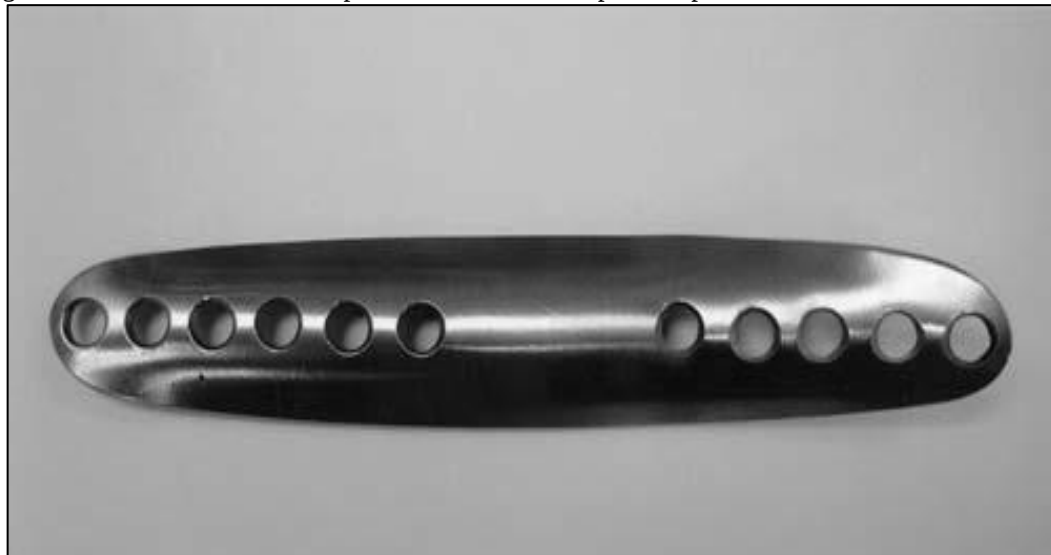
protagonistas, como Lambotte em 1909, conforme Figura 2.11, que devido as deficiências apresentadas nas suas características requeridas, logo foram abandonadas, neste caso a corrosão.

Figura 2.10. - Placa produzida por Lane, abandonada devido a corrosão.



Fonte: Adaptado de: (UHTHOFF; POITRAS; BACKMAN, 2006).

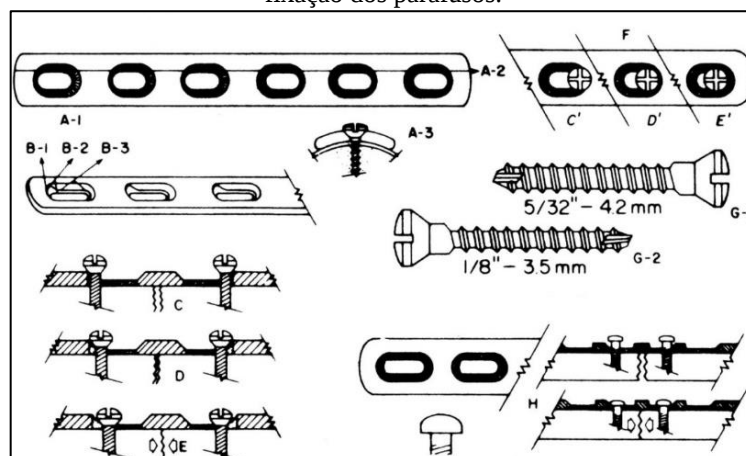
Figura 2.11. - Placa desenvolvida por Lambotte, menor espessura, perfilada em ambas as extremidades.



Fonte: Adaptado de: (UHTHOFF; POITRAS; BACKMAN, 2006).

Em 1958 Lambotte (UHTHOFF; POITRAS; BACKMAN, 2006) descreveu uma placa para fixação óssea com furos ovais com a finalidade de proporcionar compressão e junção entre o osso fraturado com o aperto do pino de fixação conforme pode-se observar na Figura 2.12.

Figura 2.12. - Desenho de placas com furos ovais projetados para compressão Inter fragmentária durante a fixação dos parafusos.



Fonte: Adaptado de: (UHTHOFF; POITRAS; BACKMAN, 2006).

Os implantes cirúrgicos comumente usados são geralmente feitos de um dos três tipos de materiais: aço inoxidável austenítico, liga de cobalto-cromo e titânio e suas ligas. A partir deles, o aço inoxidável austenítico 316L é o material de implante mais frequentemente usado e considerado do tipo economicamente viável.

2.8. Parafusos para fixação

Segundo esses autores (UHTHOFF; POITRAS; BACKMAN, 2006), os primeiros sistemas de fixação por parafusos surgiram no ano de 1850 quando Rigaud usou dois parafusos para fixação de uma placa a uma fratura, a partir dessa descrição passou a ser considerado o primeiro cirurgião a utilizar a técnica de placa com fixação por parafusos, que permitiu a compressão entre ossos fraturados. O primeiro relatório publicado de fixação de placas com sucesso foi o de Carl Hansmann, em 1886 na Alemanha, que utilizou uma placa plana confeccionada de liga de cobre, níquel e estanho, utilizando parafusos unicorticais que foram perfurados através de uma fixação na placa.

De acordo com o autor (RUSSELL, 2007) a primeira implantação completa de fixação por placa e parafusos foi realizada por William Stewart Halsted em 1893 utilizando uma placa de prata. Em 1956 George Bagby desenvolveu a primeira placa de compressão dinâmica com orifícios para alojamento dos parafusos criando assim uma compressão no local da fratura.

Placas e parafusos continuam evoluindo e sendo os dispositivos mais importantes nas cirurgias de reconstrução óssea. Estas evoluções fazem parte do mercado em expansão destes sistemas de reconstrução (LI et al., 2018b).

2.9. Caracterização mecânica dos materiais para implantes

Em um trabalho proposto pelos autores (BARBAS et al., 2012) para projetar um padrão básico de implante ósseo, diversos critérios devem ser levados em consideração, sendo eles:

- Propriedades elásticas, a mais próxima possível aos do osso cortical incluindo a anisotropia.
 - A tensão máxima permitida que não deve ultrapassar 50 MPa.
 - A tensão máxima exercida em qualquer ponto deve ser menor que a tensão admissível definida pela Equação (2.1):

$$\sigma_{ad} = \frac{\sigma_Y}{k} \quad (2.1)$$

Onde:

σ_Y = Tensão de cisalhamento

k = coeficiente de segurança

A porosidade do material para uma interação óssea ainda diverge entre os pesquisadores, fato é que o tamanho dos poros que deve ser superior a 100 μm para facilitar a integração óssea de acordo com (BARBAS et al., 2012). Segundo o autor os mesmos autores para quantificar com precisão a deformação provocada por uma carga, é necessário levar em consideração as dimensões do objeto para qual cada carga aplicada.

As propriedades mecânicas, intrínsecas de um implante de titânio, são significativamente melhores do que as do osso cortical. Para minimizar o impacto negativo dessa incompatibilidade de rigidez de acordo com o autor (FRIGG, 2003), pode-se substituir o material rígido por um com porosidade controlada em que o módulo de Young dele possa ser próximo ao do osso.

2.10. Falhas em implantes

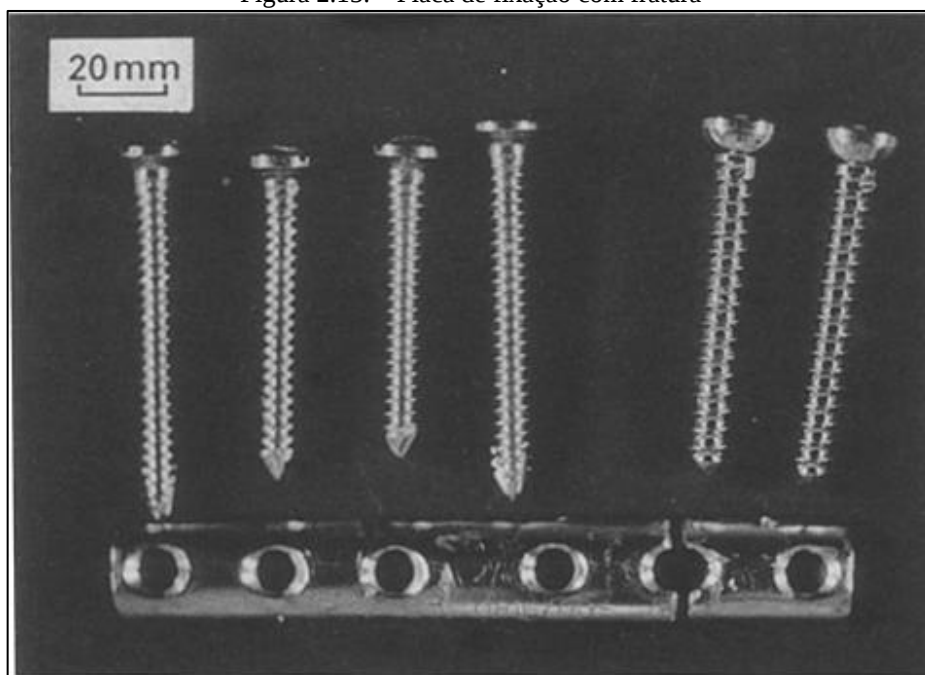
Metais têm uma longa história no uso da reconstrução das estruturas ósseas devido a suas capacidades e propriedades mecânicas, porém a degradação dos metais implantados no corpo humano diminui a opção por escolha destes metais e ligas clinicamente utilizáveis, de

2 Revisão de Literatura

acordo com os autores (SIVAKUMAR; KAMACHI MUDALI; RAJESWARI, 1994), os materiais mais utilizáveis para implantes cirúrgicos atualmente são: aço inoxidável austenítico, liga de cobalto-cromo, titânio e suas ligas, são os que dão maior estabilidade mecânica, bem como possuem as menores reações químicas com os fluidos corporais (MAHMOOD et al., 2018).

Estes dispositivos mecânicos de reconstrução da falha que são artificiais, têm sido considerados falhos quando devem ser substituídos ou retirados do corpo humano, em particular quando não passam a cumprir a função pela qual é requerida. A Figura 2.13. – Placa de fixação com fratura ilustra uma fratura ocorrida em um alojamento de parafuso no quinto furo (LYNN; FAIRGRIEVE, 2009).

Figura 2.13. – Placa de fixação com fratura



Fonte: Adaptada de: (SIVAKUMAR; KAMACHI MUDALI; RAJESWARI, 1994).

No estudo feito pelos autores (JACOBI-GRESSER; HUESKER; SCHÜTT, 2013) foi analisado que 34% dos pacientes apresentaram perdas precoce no implante, e que as falhas verificadas devem ser estudadas e entendidas pelos seus principais mecanismos de degradação. O estudo para a correção de falhas nos dispositivos devem ser sempre motivo de pesquisa.

2.11. Seleção de materiais.

A seleção dos materiais para sistemas de implantes é bastante significativa e está associada ao sistema utilizado para estabilização da fratura, assim como no design, cujo objetivo é reduzir o tempo de cicatrização do osso fraturado. Deve ser levado em consideração, além dos requisitos e os efeitos de fabricação, as reações sofridas pelos tecidos humanos, e seus fluidos corpóreos (CHAUDHARI et al., 2016).

Os projetos de placas de restauração são apresentados de várias formas, com a finalidade de proporcionar que o paciente possa se restabelecer e retornar às suas atividades normais. Esta condição está relacionada à condição biológica a qual o material está sujeito, bem como os tipos de ossos fraturados influenciam diretamente na escolha do material (KHAN; TANAKA, 2017).

Do ponto de vista mecânico, a resistência do dispositivo e sua capacidade para sustentar as cargas existentes, devem ser identificadas para prever fatores que influenciam no desempenho da prótese, estas propriedades mecânicas e físicas, devem atender entre outros fatores, o baixo teor de impurezas, baixa permeabilidade magnética, e possuir resistência à corrosão (AHMAD, 2006). Os implantes de biomateriais apresentam problemas na fixação (ancoragem) mecânica do implante ao osso, pois com o passar do tempo, pode começar a apresentar movimentação da prótese, estes movimentos ocasionam ou iniciam o processo de corrosão, o que leva a deterioração do implante (TEOH, 2000).

A seleção do material a ser utilizado no implante deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material (BRÂNEMARK et al., 1977). As principais propriedades que devem ser consideradas são:

- Resistência mecânica: aplicações que requerem alta resistência incluem enxertos de veia aorta, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Alguns desses dispositivos requerem propriedades bastante específicas;
- Módulo de elasticidade, a torsão ou flexão: o módulo de torção e o de flexão é de interesse para materiais como cateteres. Eles podem sofrer torque e realizar percursos tortuosos dentro dos vasos. Muitos elastômeros devem apresentar capacidade de se alongar com baixa carga, o que exigirá deles ter baixo módulo de torção e/ou flexão.
- Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos, sem permitir propagação de trincas, são em sua quase totalidade maioria feitos de

poliuretano, poliéster e metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.

- **Rugosidade:** em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes ósseos, é desejada uma alta rugosidade. **Absorção de água:** alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência a tração, à fadiga, à fluência, em seu módulo de elasticidade, torção ou flexão quando ligeiramente umedecidos. A degradação também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter primeiramente suas superfícies degradadas.

- **Bioatividade:** refere-se à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sanguíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies que estão carregadas negativamente, iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais nos tratamentos como os de diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes ósseos.

- **Esterilização:** o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas quando esterilizados por irradiação com raios gama.

2.12. Biomateriais metálicos e utilizados e suas limitações

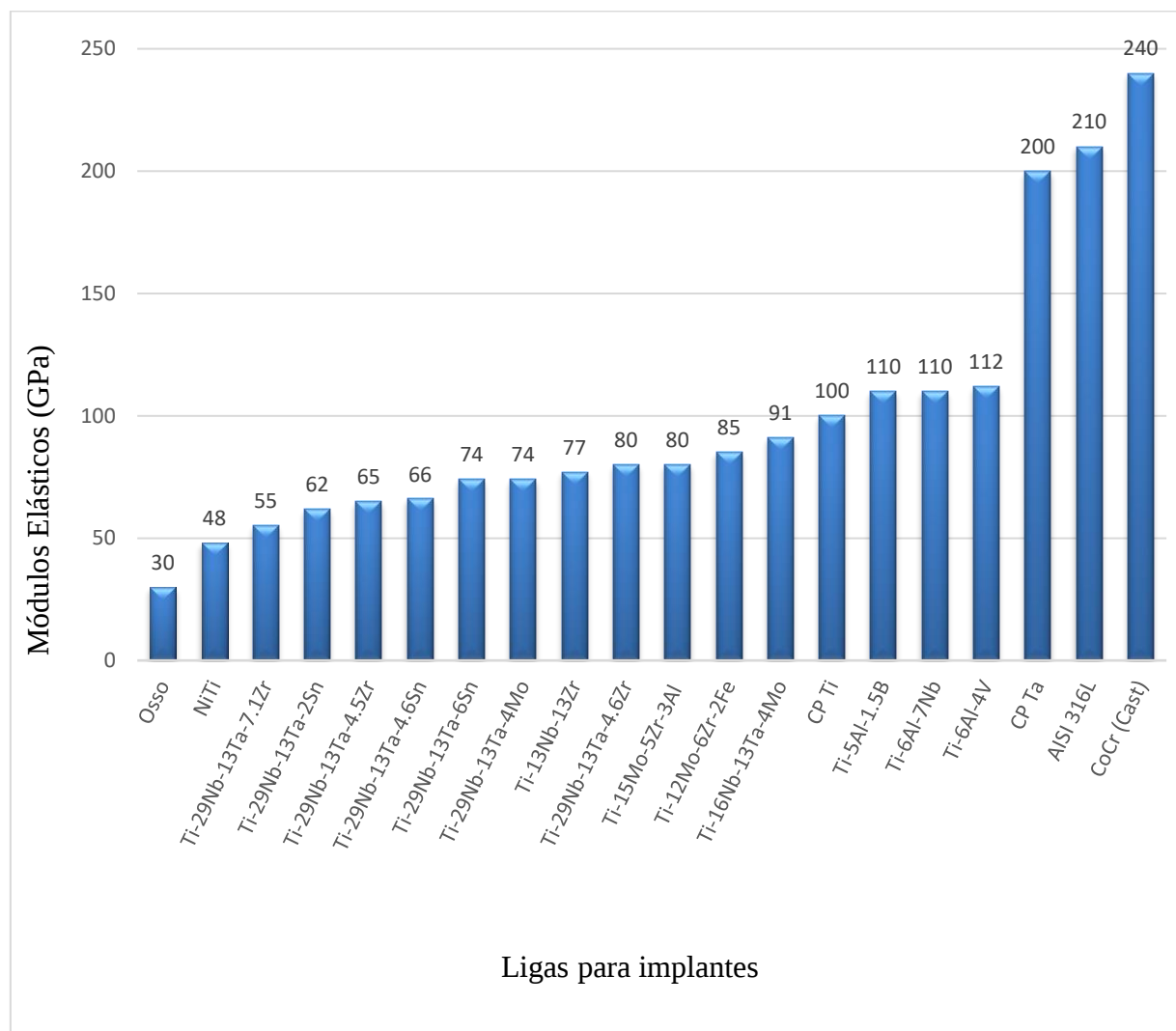
Segundo os autores (GEETHA et al., 2009) os materiais mais utilizados para implantes cirúrgicos incluem o Aço Inox 316 L (316L SS), Cobalto Cromo (Co-Cr) o Titânio e suas ligas. Elementos como Ni, Cr e Co, são utilizados devido ao ambiente ser corrosivo. As ligas de Aço Inox 316 L bem como o Cr-Co possuem módulo elástico muito maiores que o módulo elástico do osso humano conforme pode ser visto na Figura 2.14. Este fato, diferença entre os módulos elásticos, pode levar a um afrouxamento do implante após um período. Apesar de ser uma liga de titânio (Ti-6Al-4V), é chamado de comercialmente puro, e foi desenvolvido inicialmente

2 Revisão de Literatura

para aplicações aeroespaciais, e usada com frequência em processos de reconstrução óssea, por meio de placas e sistemas de fixação.

Em um estudo feito pelo autor (TEOH, 2000), a tensão exercida por ossos de braços e pernas ao movimentar-se ou realizar uma atividade está avaliada entre 100 a 200 MPa e para fadiga ela é avaliada em torno de 500 MPa, portanto, os materiais selecionados na Figura 2.14, são considerados ideais para sistemas de dispositivos para fechamento ósseo.

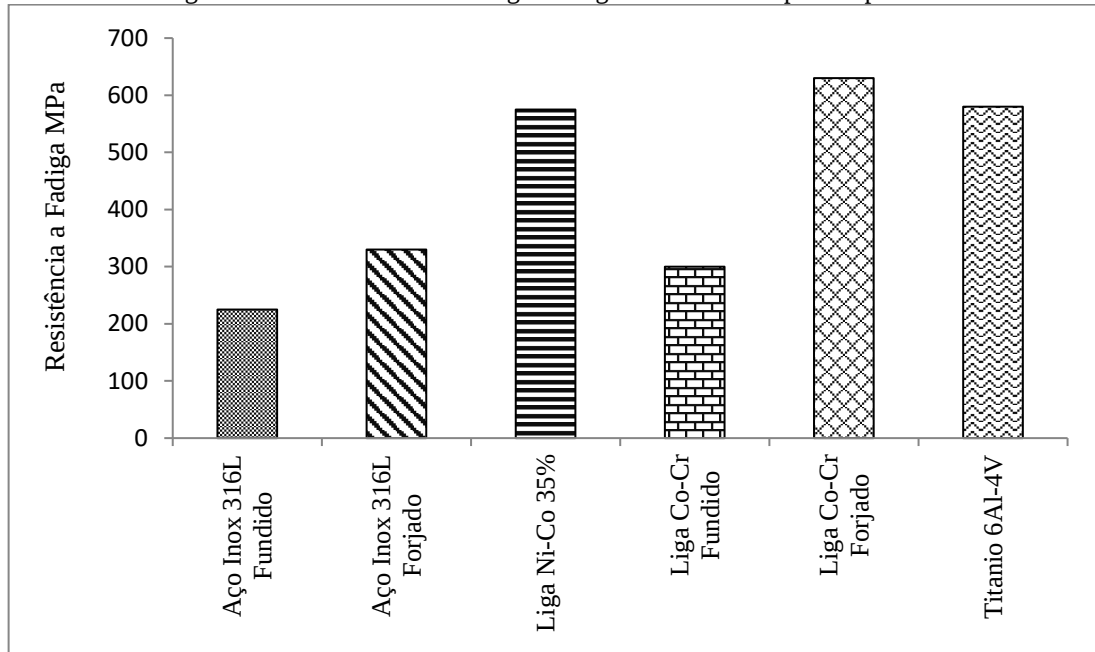
Figura 2.14. – Módulos elásticos dos materiais para implantes



Fonte: Adaptada de (MANIVASAGAM; DHINASEKARAN; RAJAMANICKAM, 2010).

A Figura 2.15 ilustra com um gráfico a resistência à fadiga dos principais materiais para implantes, assim como seus processos de fabricação. Na seleção do material a ser implantado deve-se levar em conta o procedimento utilizado na confecção do implante (CRONIER et al., 2010).

Figura 2.15. – Resistência a fadiga das ligas mais comuns para implantes.



Fonte: Adaptado de (TEOH, 2000).

Segundo (BRANEMARK, 1983) e (KAISER et al., 2020), o sucesso da interação óssea depende de alguns fatores a saber:

a) Biocompatibilidade do implante

Titânio comercialmente puro, o nióbio e o tântalo são conhecidos por serem bioreativos. As ligas Co-Cr-Mo e os aços inoxidáveis têm demonstrado menor aceitabilidade no leito ósseo. De um modo geral, as ligas metálicas são menos aceitas devido à possibilidade de liberação de íons, que podem causar efeitos colaterais locais ou sistêmicos.

b) Características do projeto do implante

Existe atualmente ampla documentação sobre implantes de fixação por parafusos, que demonstraram funcionar durante décadas sem problemas clínicos. Outros projetos de implantes como àqueles do tipo cilíndricos lisos, em formato de cunha ou raiz dentária, cônicos e assim por diante requerem mais informações clínicas, sendo motivo frequente de pesquisas.

c) Características de superfície

De um modo geral, as superfícies rugosas são as preferidas. No entanto, existe um nível aceitável e considerado ótimo de rugosidade que ainda não está muito bem estabelecido. Superfícies completamente lisas não resultam em boa adesão celular e acabam sendo ancoradas em tecido mole, seja qual for o material utilizado. Superfícies com rugosidade em uma escala que permita a vascularização são aquelas desejadas. Outros parâmetros de superfície que estão

sendo investigados são: estado energético, molhabilidade, pureza, sendo esses os mais relevantes.

d) Estado do leito hospedeiro

É necessária presença de leito receptor saudável e com quantidade óssea suficiente. No entanto, pode ser que esses requisitos não sejam satisfeitos. Nesse caso, diferentes alternativas são adotadas a fim de se criar as condições favoráveis. Uma das técnicas mais utilizadas é a regeneração do tecido conduzido ou guiada, que é uma técnica de enxerto autógeno e que reconstitui a perda óssea ocorrida.

e) Técnica cirúrgica

A técnica cirúrgica deve impor o menor trauma e o menor sobreaquecimento possíveis. Para que isso se torne possível, utiliza-se baixa velocidade de rotação da broca com uma refrigeração abundante. O sobreaquecimento pode causar desnaturação de uma das enzimas ósseas, a fosfatase alcalina, e a destruição das células que participariam na reparação óssea. Um torque muito elevado no instante da inserção do implante, também pode causar tensão no osso que terá como consequência uma resposta de reabsorção óssea.

2.13. Técnicas de Revestimento

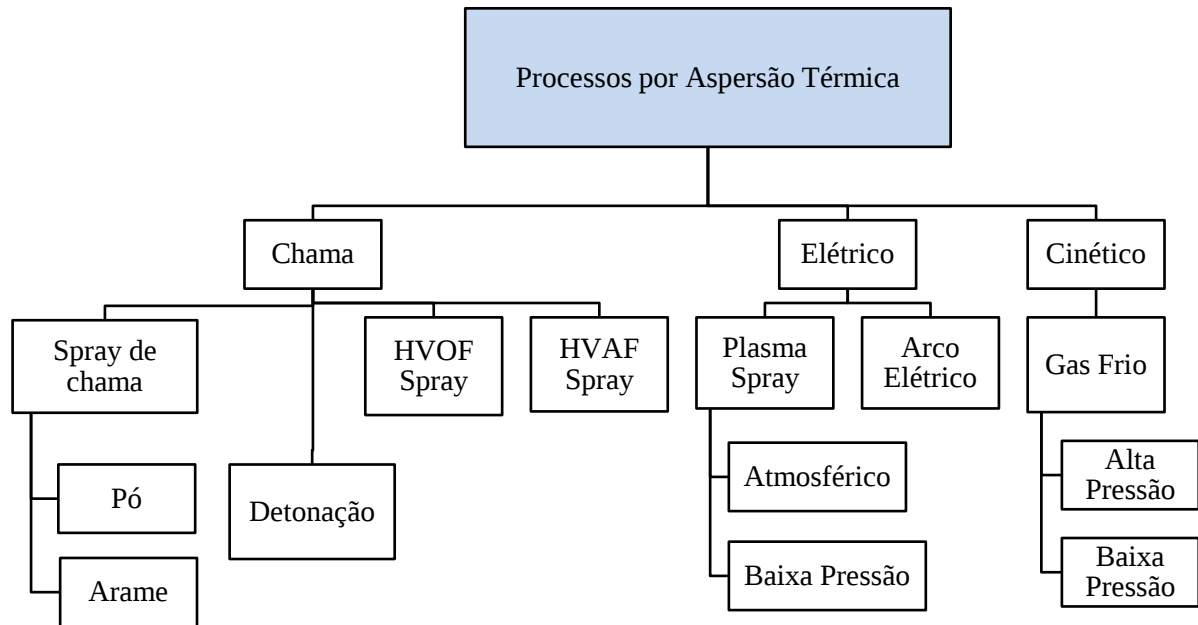
Os materiais de revestimento podem ser aplicados usando vários processos de recobrimento diferentes. Os métodos de revestimento térmico utilizam sistemas de combustão com combustível, pulverização de plasma e arco voltaico ou elétrico. Os revestimentos podem ser aplicados sob condições atmosféricas padrão ou em ambientes atmosféricos altamente controlados e específicos. Os revestimentos podem ser aplicados manualmente ou com bastante precisão, sendo automatizado com o uso da robótica, baseada em programas computacionais desenvolvidos para essas aplicações. Muitas indústrias usam revestimentos para prolongar a vida útil do produto, aumentando seu desempenho e reduzindo seus custos de produção e manutenção (BEGG; RILEY; VILLIERS LOVELOCK, 2016).

O processo de pulverização térmica é classificado através das seguintes características:

- Material de estoque de alimentação;
- Fonte de energia térmica;
- Energia cinética produzida.

Quando um material é depositado sobre uma superfície de outro material (substrato), é denominado como um revestimento (MATTHEWS; JAMES, 2010), e os principais tipos estão descritos na Figura 2.16.

Figura 2.16. – Tipos de processos em aspersão térmica



Fonte: Adaptada de (“Company introduction of Flame Spray Technologies (FST)”, 2019)

O objetivo geral deste recobrimento é melhorar as propriedades da superfície. Revestimentos são formados por uma ligação mecânica entre partículas e o substrato (HASAN, 2009).

A seleção de um processo de deposição de acordo com (PATHAK et al., 2015) depende particularmente de vários fatores, incluindo:

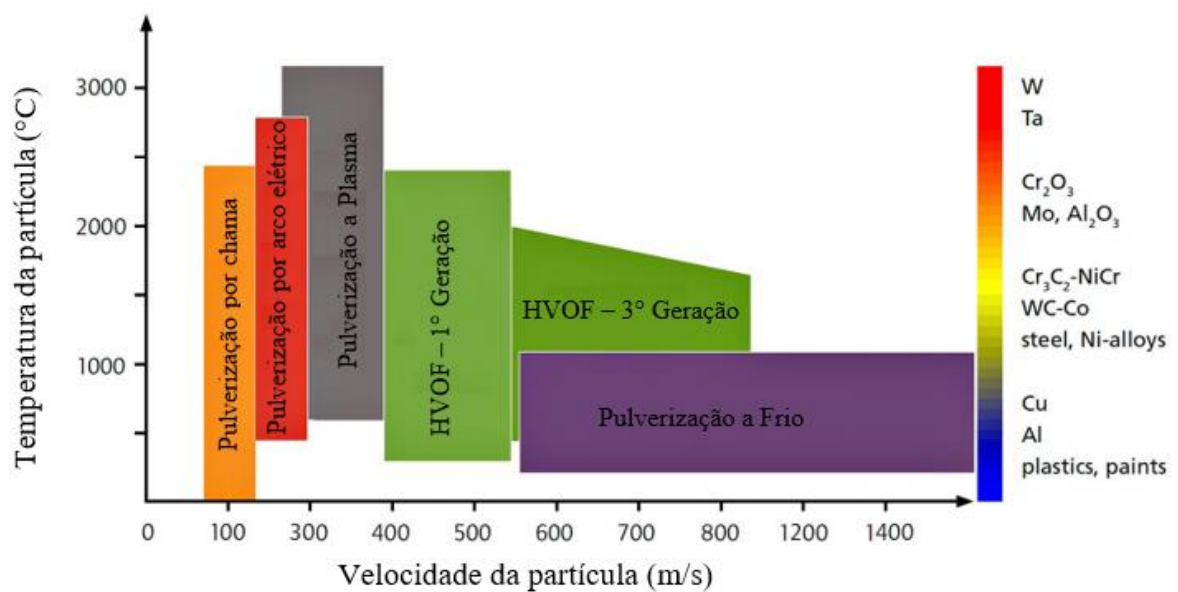
- a) Limitação imposta pelo substrato (por exemplo, temperatura máxima admissível de deposição);
- b) Custo do processo;
- c) Energia de processo;
- d) Compatibilidade química, de processo e mecânica do material de revestimento sobre o substrato;
- e) A capacidade do substrato para suportar o processamento necessário para o recobrimento;
- f) Exigência e disponibilidade de equipamentos para a realização do recobrimento;

2 Revisão de Literatura

- g) Considerações ecológicas;
- h) Adesão do material depositado ao substrato;
- i) Exigência de taxa de deposição;
- j) Pureza do material alvo;

Na Figura 2.17 são apresentados os tipos de aspersão térmica, no gráfico é possível identificar as velocidades em que as partículas se chocam ao substrato, este é um dos fatores decisivos no processo.

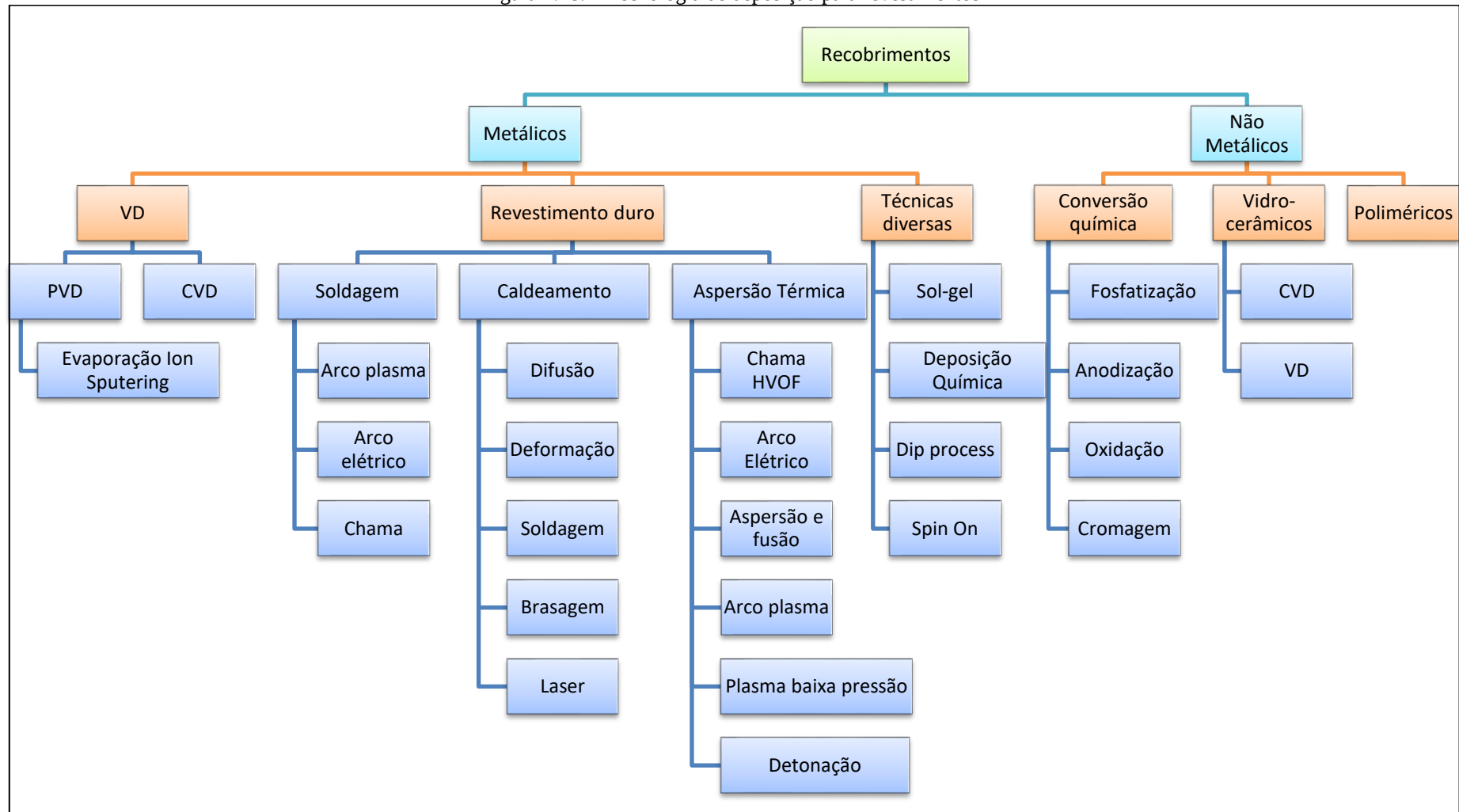
Figura 2.17. – Tipos de processos em aspersão térmica de acordo com a velocidade de partículas



Fonte: Adaptado de ("Company introduction of Flame Spray Technologies (FST)", 2019)

Várias técnicas de deposição para o revestimento estão disponíveis hoje em dia e uma síntese destas técnicas estão agrupadas nas Figura 2.17 e Figura 2.18. A Figura 2.18 separa estas técnicas entre materiais metálicos e não-metálicos. Existem três categorias na deposição de revestimentos metálicos, sendo o revestimento duro, aquele mais importante no contexto desta pesquisa. Mais informações sobre essas técnicas são detalhadas por Stokes (DAVIS; THERMAL SPRAY SOCIETY, 2004). Um processo de revestimento é dividido em três formas: soldagem, aspersão térmica e revestimento.

Figura 2.18. – Tecnologia de deposição para revestimentos



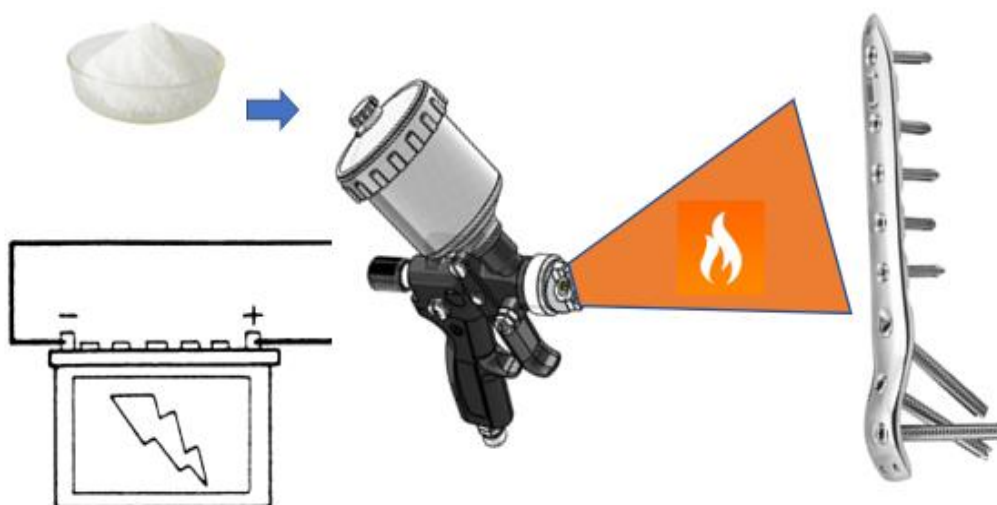
Fonte: Adaptada de (HASAN, 2009)

2.14. Aspersão Térmica

Aspersão térmica é um conjunto de processos onde materiais metálicos ou não-metálicos, precisamente divididos, que são depositados em condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado. Esses revestimentos são formados por camadas com pequenas partículas que se sobrepõem achatando-se e aderindo-se à superfície.

O objetivo pelo qual se aplica a aspersão térmica em um material é a proteção que esse tipo de processo proporciona ao substrato que o recebe, podendo ser proteção contra corrosão, contra o desgaste abrasivo, erosivo, e fadiga superficial (MATOS et al., 2012, p. 65). Os revestimentos podem também ser usados para isolamento térmico e elétrico, uma ilustração esquemática de um processo de revestimento em biomateriais é apresentado na Figura 2.19, mostra um dos aspectos mais relevantes da utilização dessa técnica que tem uma ampla diversidade de aplicações, já que a seleção de materiais para essa finalidade é praticamente ilimitada.

Figura 2.19. – Ilustração esquemática de um processo de revestimento superficial



Fonte: Adaptada de (“Thermal spray booklet of OFIC.pdf”, [s.d.]).

O processo de aspersão térmica é versátil e capaz de depositar uma ampla gama de materiais, variando de polímeros para cerâmica e metais refratários em diferentes tipos de substratos, diversas espessuras para várias condições ambientais.

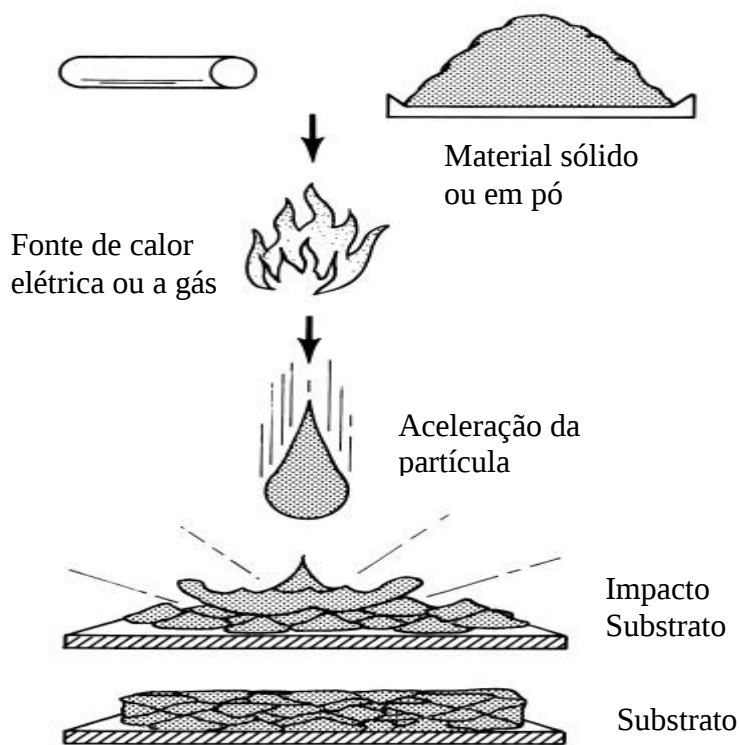
2.14.1. Equipamento para aspersão térmica

O pó é alimentado na pistola de aspersão por duas maneiras: por gases de arraste ou por gravidade, sendo este último, o utilizado nesta pesquisa. Dispositivos alimentados por gravidade têm recipientes ou frascos de pó montados diretamente na tocha ou em cima dela. Em alguns equipamentos a taxa de alimentação do pó é controlada por uma válvula de estrangulamento que mede o pó no corpo da tocha, onde é aspirada pelos gases que passam por ela.

Dispositivos alimentados por fio e haste usam turbinas de ar embutidas na tocha que consome energia do sistema para sua movimentação, puxando a matéria-prima da fonte e a empurrando através do bocal (DAVIS; THERMAL SPRAY SOCIETY, 2004).

O equipamento utilizado para recobrimento das amostras faz uso de uma chama de combustão com finalidade de fundir um material e formar um revestimento na superfície do substrato, adicionando um revestimento de alta qualidade e desempenho. Esta aplicação pode ser entendida observando a Figura 2.20 O material em forma de pó é alimentado na tocha de aspersão, e em seguida é soprado pelo jato oxigênio e pulverizado sobre o substrato.

Figura 2.20. – Descritivo esquemático da alimentação de materiais e gases para aspersão térmica



Fonte: Adaptado de (DAVIS; THERMAL SPRAY SOCIETY, 2004, p. 31).

Os Componentes principais de um sistema típico de aspersão por chama são:

- Reservatório de gás;
- Reservatório de ar;
- Mangueiras de gás;
- Reguladores de gás para oxigênio, combustível e ar;
- Rotâmetros para controle de fluxo de gás;
- Prisioneiros de regulagens para a tocha;
- Pistola de pulverização com chama que inclui um corpo da tocha, bocal e tampa de ar atomizada;
- Sistema de fornecimento de matéria-prima compreendendo um alimentador de pó, funil de pó e acionamento de turbina de ar para fios e hastes.

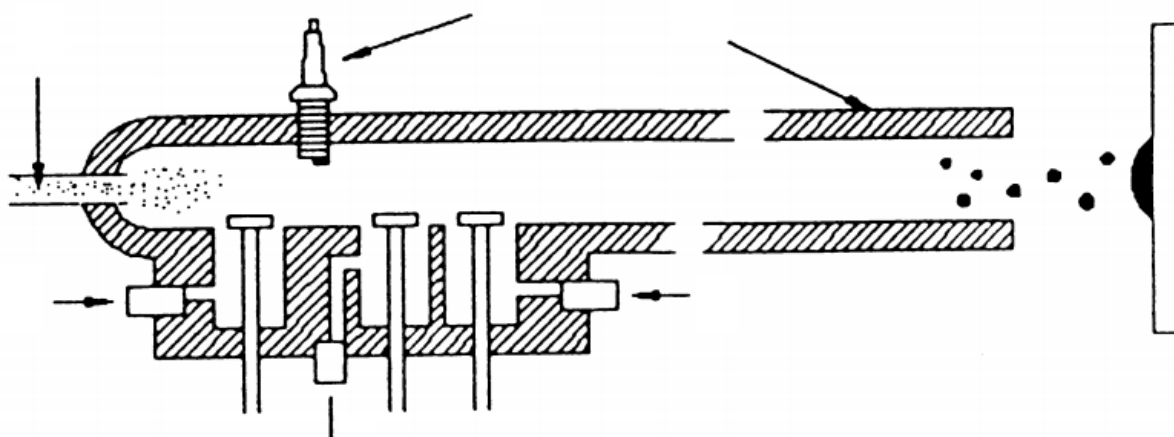
2.14.2. Tipos de Aspersão Térmica

Existem diversos tipos de aspersão térmica, que se diferenciam nos seguintes aspectos: estrutura química, densidade do depósito, velocidade de partículas e temperatura. Os processos de aspersão térmica podem ser classificados em dois grupos básicos de acordo com (WANK, 2006):

- Grupo I ou de Combustão: Chama; Detonação;
- Grupo II ou Elétrico: Plasma; Arco elétrico.

O primeiro grupo emprega gases combustíveis como fonte de calor como pode ser ilustrado pela Figura 2.21. Os consumíveis usados são na forma de pó, vareta, cordão ou arame. Processos utilizando energia elétrica como fonte de calor, constituem o segundo grupo. Nestes os consumíveis são na forma de pó ou arame (METCO, 2013).

Figura 2.21 Aspersão por Detonação (1. Pó de alimentação, 2. Vela de ignição, 3. Cilindro, 4. Entrada



Fonte: Adaptado de (DAVIS; THERMAL SPRAY SOCIETY, 2004)

O Grupo I ainda pode ser subdividido em: Combustão por chama convencional; Oxidocombustível de alta velocidade (HVOF); Aspersão a frio (*cold spray*) e Aspersão por detonação (*D-gun*).

Já o Grupo II consiste nos métodos de: Plasma de arco não-transferido (PSP – Plasma spray); Plasma de arco transferido (PTA – *Plasma transferred arc*) e Arco elétrico.

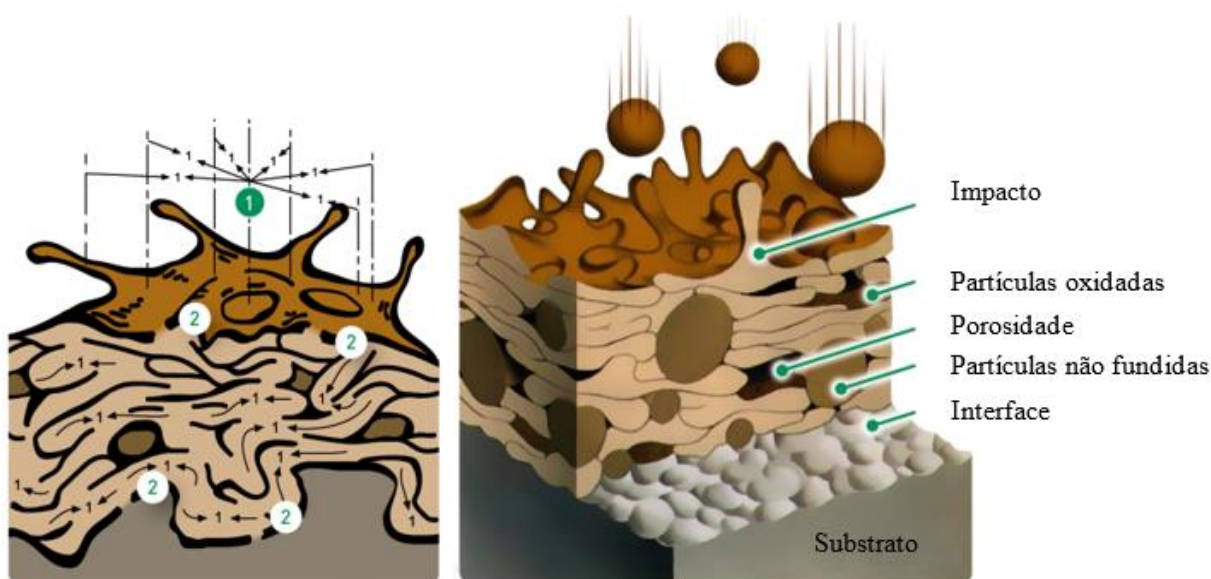
As temperaturas alcançadas pelos equipamentos de metalização, quer seja na fase de fusão ou maleabilidade da matéria-prima, é uma de suas características que podem prejudicar a sua utilização na aplicação de nanomateriais. Assim, deve ser considerado o tipo, a forma e as dimensões de material em relação aos altos valores de temperatura como 2.700 a 3.100°C para os equipamentos de chama a gás, 3.000 a 4.000°C no equipamento a arco elétrico, temperaturas superiores a 17.000°C em equipamentos a plasma, 2.800°C nos equipamentos HVOF - “*High Velocity Oxy Fuel*”, 3.315°C para equipamentos por detonação e 800°C nos equipamentos de metalização a frio (TAKIMI, 2004).

Os mecanismos de ligação na interface de revestimento / substrato e pulverização térmica e entre as partículas que constituem o revestimento de pulverização térmica:

Os mecanismos de ligações no revestimento / substrato e interface entre as partículas e o substrato podem ser visualizados na Figura 2.22:

1. Chaveamento mecânico, Intertravamento / ancoragem;
2. Ligação metalúrgica de difusão;
3. Outros adesivos como Mecanismos de ligação química e física - filmes de óxido, forças de Van de Waals etc.;

Figura 2.22. – Formato 3D para ligação de partículas em revestimentos por aspersão térmica



Fonte: Adaptado de: (“Company introduction of Flame Spray Technologies (FST)”, 2019)

Aspersão térmica fornece a um substrato um revestimento por meio de um processo de aquecimento de outro material, é simultaneamente projetado em alta velocidade sobre uma superfície preparada, onde sucessivas camadas de depósito formam a espessura de revestimento desejada. Os materiais de revestimento (metálico, cerâmico, e alguns poliméricos) na forma de pó, fio ou barra alimenta uma zona de aquecimento para se fundir e é propulsão daí para a superfície do material do substrato.

Os revestimentos só conseguem este alto grau de qualidade devido a uma boa preparação antes da metalização. Esta preparação consiste em 4 processos: limpeza, texturização, camada de ligação (quando necessário) e pré-aquecimento (quando necessário).

O processo de limpeza consiste em eliminar todos os elementos contaminantes existentes na peça, tais como: camadas de água, óxidos, graxa óleo, pó e gases absorvidos.

A texturização consiste em atacar a superfície da peça impingindo a ela uma rugosidade que é necessária ao aplicar esse processo de recobrimento.

O pré-aquecimento pode ser utilizado em situações em que seja necessário prevenir a condensação de vapor de água. Pode também retardar o resfriamento das partículas e melhorar a qualidade do revestimento. Somente com o processo de jateamento abrasivo, já é capaz de se executar a limpeza e texturização necessária à deposição do revestimento. Dentro da técnica de aspersão térmica, existe uma série de procedimentos, diferentes entre si, que vão gerar diferentes resultados no revestimento. Portanto o processo deve ser escolhido com critério para

2 Revisão de Literatura

um melhor aproveitamento dessa técnica e um resultado de revestimento com uma qualidade esperada.

A aspersão térmica é considerada uma “tecnologia limpa”, pois seus impactos para o meio ambiente e para a saúde humana são muito baixos ou em alguns casos inexistem.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados os materiais e métodos utilizados nos procedimentos para recobrimento com hidroxiapatita de corpos de prova fabricados a partir da liga Ti-6Al-4V, bem como todos os experimentos que darão subsídio para o entendimento das características e propriedades desta liga recoberta.

Em função da alta complexidade e variação no processo de recobrimento de materiais, pode-se obter outras características no material, simplesmente variando o método utilizado na sua preparação. Por isso, a escolha e o controle da metodologia adotada em seu preparo são fundamentais para aplicar a hidroxiapatita.

Para desenvolver essa pesquisa, foram realizados experimentos com um planejamento que contemplou diversas fases. Inicialmente, apresenta-se as fases de planejamento. Na sequência, são detalhados todos os materiais e uma descrição dos métodos, ensaios e equipamentos que foram utilizados na parte experimental.

3.1. Substrato Metálico - Liga Ti-6Al-4V (ASTM F136- grau 5)

Foi realizada a preparação das amostras, a liga de titânio foi Ti6-Al-4V, com a especificação dada pela ASTM F136 em forma de barras cilíndricas com 3 metros de comprimento e 1/8” de diâmetro, conforme mostra a Tabela 3.1. Esse material foi cedido gentilmente pela empresa CentroHex LTDA que é situada em Londrina, produtora de peças e componentes para implantes dentários. As barras utilizadas neste trabalho são empregadas pela empresa como matéria prima em sua produção, sendo um material que possui acabamento superficial retificado e tratamento térmico de recozimento. A Tabela 3.1 apresenta a composição química desse material, na Tabela 3.2 encontram-se as propriedades mecânicas.

3 Materiais e Métodos

Tabela 3.1. - Composição química (%) - Ti Gr5

Elementos	N	C	H	Fe	O ₂	Al	V	Ti
%	< 0,01	0,01	0,002	0,18	0,10	5,94	4,0	Saldo

Fonte: ASTM F136 (F04 COMMITTEE, [s.d.])

Tabela 3.2. - Propriedades Mecânicas - Ti Gr5.

Alongamento (%):	19,58
Escoamento MPa:	842,2
Tração MPa:	952,4
R.A. 1 (%):	48,7

Fonte: ASTM F136 (F04 COMMITTEE, [s.d.])

Os substratos tiveram basicamente três formatos conforme descritos a seguir:

- Amostras cilíndricas - feitas de acordo com a norma (“NBRISO6892-1: Materiais metálicos — Ensaio de Tração - Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente”, 2018), pequenos bastões de aproximadamente 3,3 x 5,0mm, com a deposição sendo realizada na maior superfície;

O substrato foi preparado da seguinte forma:

- Corte com disco abrasivo em ISOMET 2000, da Buehler, tendo água como fluido de corte;
- Limpeza com solvente orgânico (Acetona) para retirar óleos e graxas;
- Jateamento com microesferas de vidro grão 80 (165µm) nos corpos de prova para promover a rugosidade;
- Limpeza com jato de ar comprimido para retirar essas microesferas depositadas sobre a superfície jateada;
- Banho de ultrassom para remoção de impurezas.

Bastões de titânio foram seccionados conforme mostra a Figura 3.1, estes bastões foram retirados de barras cilíndricas sem nenhuma modificação superficial.

3 Materiais e Métodos

Figura 3.1. – Amostras de liga Ti-6Al-4V. a) amostra sem nenhum tratamento superficial. b) amostra com tratamento de jateamento superficial.



Fonte: Autor (2019)

Figura 3.2. – Amostras de liga Ti-6Al-4V. a) amostra revestida com hidroxiapatita sem jateamento superficial. b) amostra com tratamento de jateamento superficial recoberta com hidroxiapatita.



Fonte: Autor (2020)

3 Materiais e Métodos

Geralmente é especificado em projetos mecânicos, o acabamento superficial, representado principalmente pela rugosidade, consiste em um conjunto de irregularidades, com espaçamento regular, ou irregular, que tendem a formar um padrão ou textura característicos em uma superfície. Estas irregularidades estão presentes em todas as superfícies reais, por mais perfeitas que estas pareçam.

3.1.1. Jateamento para modificação superficial / tratamento superficial com jateamento

No processo de jateamento também conhecido como *Shot Peening*, segundo o autor (DANTAS RODRIGUES, 2007), consiste basicamente no jateamento de diversas esferas sobre a superfície da peça a ser tratada.

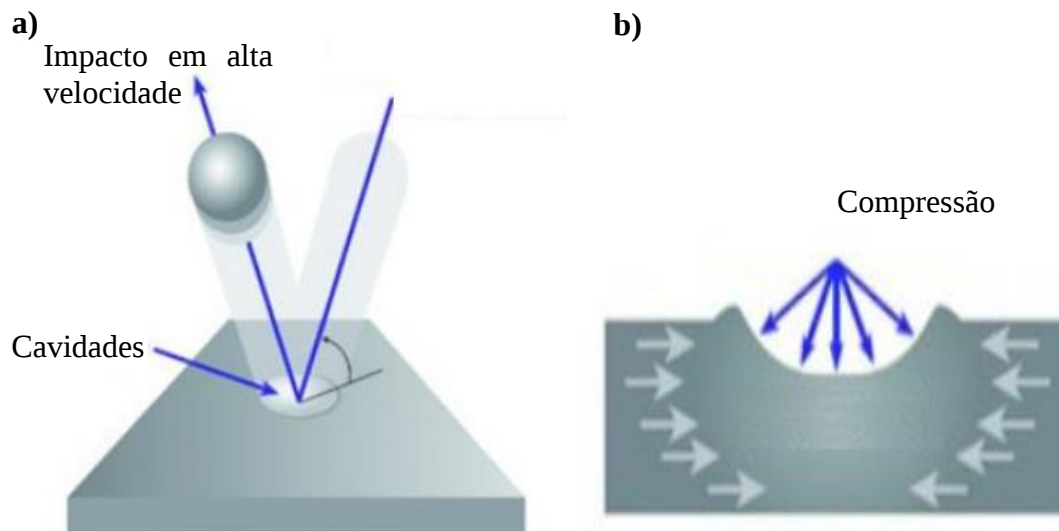
De modo mais específico, o jateamento por *Shot Peening* refere-se a um tratamento superficial de trabalho a frio, que se utiliza de pequenas granalhas de aço, vidro ou cerâmica a serem propelidas com alta velocidade contra a superfície da peça a fim de aliviar as tensões residuais ali presentes (BLODGETT; NAGY, 2004).

Este processo foi feito em dispositivo específico de propriedade do laboratório odontológico de uma instituição de ensino a qual faço parte do quadro de colaboradores. Consiste em uma caixa de metal vedada, onde a amostra é fixada em um suporte giratório e é submetida ao jato de microesferas de vidro. É possível observar a amostra através dos visores transparentes e acompanhar o processo em andamento. O jateamento das amostras deve ser uniforme ao longo do seu corpo externo, não podendo ter pontos brilhantes caracterizando falha no jateamento. Um dos fatores mais importantes é a uniformidade que o operador aplica no giro do dispositivo. É importante verificar se o manômetro do regulador de pressão está regulado para uma pressão de trabalho entre 4 e 6 bar. Esta pressão define a velocidade com que a microesfera de vidro adere à amostra e, se estiver fora de regulação pode ocorrer falhas no processo.

Através da energia cinética das esferas, quando em contato com a superfície do material, as mesmas atuam como se fossem pequenos martelos provocando uma deformação plástica na camada superficial do material. Para os autores (COSTA et al., 2006) é importante destacar, que com o choque, a superfície da peça é então comprimida pela região adjacente a ela, e assim,

consequentemente, gerando um estado de tensões superficiais compressivas. (DANTAS RODRIGUES, 2007), conforme esquematizado na 3.3.

Figura 3.3. – Região de deformação plástica e região de compressão em uma peça sujeita ao *Shot Peening*.



Fonte: Adaptada de (ECKERSLEY; CHAMPAIGNE, 1991)

Estas tensões compressivas acabam aliviando as tensões, se presentes no material, o que resulta em diversos benefícios na vida a fadiga dos componentes tratados segundo os autores (CLÁUDIO et al., 2008).

O primeiro passo para especificar uma operação de jateamento é a seleção correta dos materiais a serem empregados. Nesta pesquisa foi utilizada a microesferas de vidro sendo sua característica física de formato esférico, possui densidade elevada e alta dureza e excelente resistência ao impacto. Quanto às propriedades químicas são inertes, não reage com o material a ser jateado, desta forma se aplica o jateamento em partes das amostras, vislumbrando um acabamento superficial diferenciado.

No processo de jateamento as microesferas de vidro utilizadas possuem tamanho médio de partícula grão 80 ($165\mu\text{m}$) de diâmetro; posicionou-se a amostra a uma distância entre de 40 e 60 mm aproximadamente da tocha de jateamento, e então esta operação foi realizada de forma manual; a pressão utilizada foi de 5 bar. Devido ao posicionamento da amostra no equipamento de jatear uma pequena porção da amostra não foi jateada (local de sua fixação). Após o jateamento, elas foram lavadas em banho de ultrassom com água destilada por 30 min para remover incrustações do material abrasivo. A avaliação da morfologia da superfície das amostras antes e após essas modificações superficiais de jateamento, foram realizadas por meio de microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 Materiais e Métodos

Após o banho constatou-se que as peças (corpos de provas) estavam isentas de impurezas o que garante uma melhor aderência do revestimento sobre o substrato.

3.2. Hidroxiapatita

Utilizando dados disponíveis na literatura, optou-se por utilizar materiais cerâmicos para recobrimento, a hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ que é uma cerâmica de fosfato de cálcio.

A HA utilizada foi adquirida da Sigma-Aldrich Brasil Ltda. Av. das Nações Unidas 23.043 SÃO PAULO – SP a qual possui as características apresentadas na tabela Tabela 3.3.

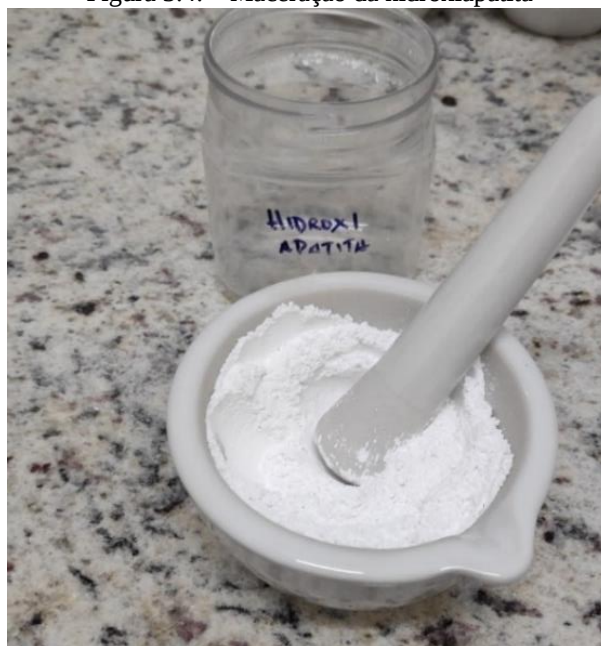
Tabela 3.3: Características técnicas da Hidroxiapatita utilizada.

Substâncias	<i>Durapatite Hydroxylapatite</i> <i>Calcium phosphate hydroxide</i>
Fórmula	$HCa_5O_{13}P_3$
Peso molecular	502.31 g/mol
No. CAS	1306-06-5
No. CE	215-145-7

Fonte: Sigma Aldrich, 2019

Foram utilizados um almofariz e um pistilo de porcelana conforme mostra a Figura 3.4, a precaução é necessária para garantir a eficiência da trituração. Na escala de dureza Mohs, tem-se a classificação da dureza dos minerais onde diz que a dureza da porcelana está acima da dureza do mineral apatita, fator necessário para garantir uma boa trituração isenta de contaminação.

Figura 3.4. – Maceração da hidroxiapatita



Fonte: Autor (2020)

O material após triturado, foi aquecido em estufa da marca NOVA modelo NI1511 a uma temperatura de 70°C, por um período de 2 horas. Após esse aquecimento ela foi macerada novamente evitando que se formasse aglomerados do pó, o que poderia resultar em um recobrimento ineficiente.

Após o aquecimento e maceração da hidroxiapatita, ela passou por um controle nas dimensões dos seus grãos, as partículas de HA foram classificadas em um sistema de peneiras conforme mostra a Figura 3.5, para então selecionar partículas de tamanhos inferiores a 20 μm (500 Mesh).

Figura 3.5. – Equipamento de peneiramento



Fonte: Autor (2020)

3 Materiais e Métodos

O conhecimento da microestrutura da hidroxiapatita sintética é importante por vários aspectos. Primeiro porque, como foi dito anteriormente, a HA é um dos principais componentes do tecido ósseo, sendo assim o estudo da nucleação e crescimento dos cristais de HA sob condições próximas das condições do ambiente biológico (temperatura de $\sim 37^{\circ}\text{C}$, pH 7,4) a qual dá a possibilidade de modelar os processos de biomineralização e desmineralização, que em outras palavras é a remodelação óssea. Segundo, como HA é um material de implante biocompatível, a determinação da correlação entre morfologia e estrutura das partículas por um lado, e as condições de crescimento por outro lado, permitem definir quais condições de temperatura, concentração e pH são fundamentais para uma síntese direta e racional. Desta forma gerando uma morfologia e tamanho de partículas desejado.

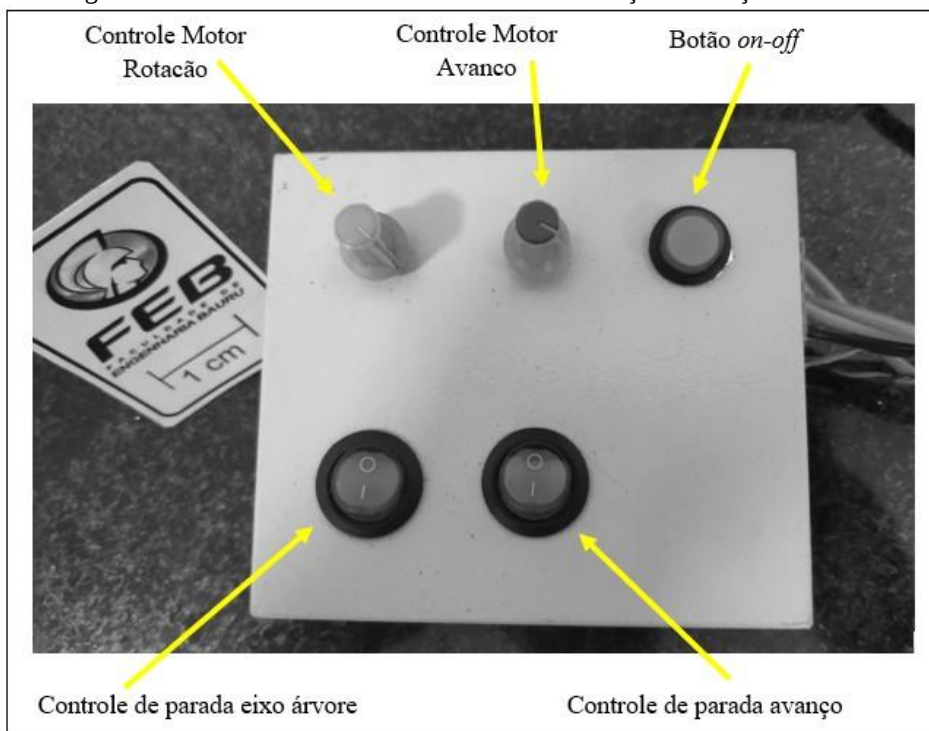
Esses dois aspectos levam a refletir como deve ser o controle dos processos para obtenção dos filmes superficiais que em contato com os tecidos aceleram a osseointegração, dando ao paciente uma condição de recuperação no menor tempo possível, além disso, a rejeição é um dos problemas mais sérios quando se fala em implantes e então deve ser evitada.

3.3. Dispositivos e procedimentos para recobrimento

Para que as amostras de titânio fossem recobertas de maneira eficiente, com qualidade, e que esse processo pudesse ser repetido inúmeras vezes sem as alterações nos parâmetros que foram determinados previamente, e obedecendo a critérios já adotados como padrão na literatura, foi desenvolvido um dispositivo porta amostra eletromecânico que atendesse aos requisitos técnicos de controle da velocidade de rotação da amostra, que pudesse se adequar ao suporte e movimento da tocha de maneira eficiente.

O dispositivo porta amostra utilizado é formado por dois motores CC, os quais são responsáveis pelo sistema de movimentação. O motor “A” está conectado ao eixo árvore por um sistema de correia e polias, ele confere uma rotação que pode variar de 0 a 700 rpm. O motor “B” é responsável pelo avanço da amostra em relação a tocha de aspersão. Esse avanço é feito por meio de um fuso roscado trapezoidal com diâmetro de 8 mm, com passo de 1,25 mm e que permite avançar 1,25 mm por rotação, e ambos motores são acionados pelo CI L289D, que por sua vez é comandado pelo microprocessador Atmega328. A Figura 3.6 mostra com detalhes a caixa de regulagens e acionamentos, o sistema está equipado com um botão de emergência que ao ser acionado desliga todo o sistema. Foi projetado também neste sistema, a possibilidade de interromper um ou os dois motores caso seja necessário.

Figura 3.6. – Interface de controle do sistema de rotação e avanço da amostra

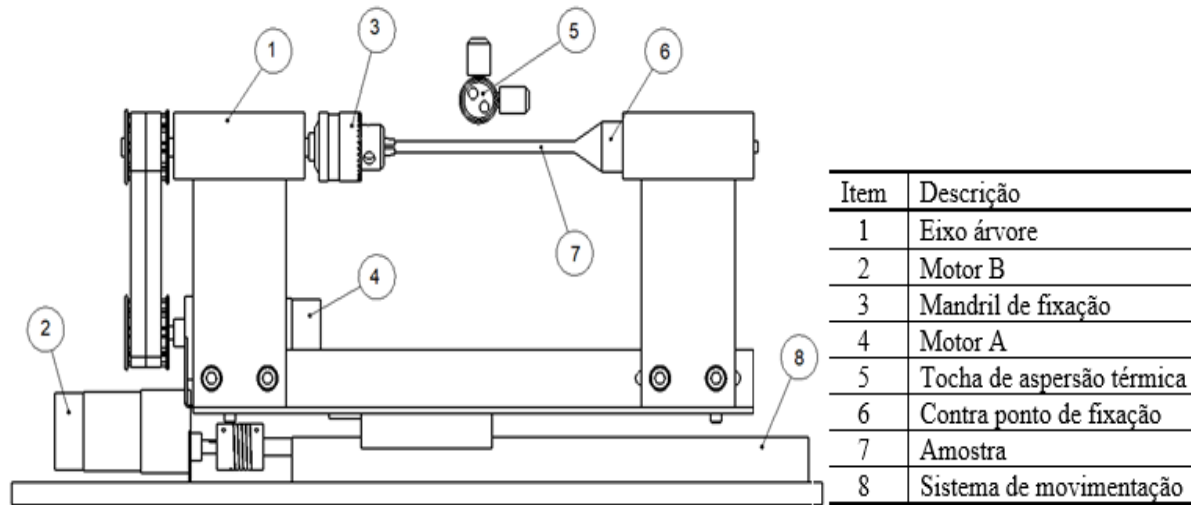


Fonte: Autor (2020)

O microprocessador permite o controle da rotação do motor “A” sendo esse um dispositivo elétrico de corrente contínua, e que por meio de um potenciômetro ajusta a velocidade de operação. É possível acioná-lo, neste mesmo sistema o motor “B”, também é acionado por outro potenciômetro, o que garante um ajuste fino na regulação da velocidade, tanto de giro da amostra quanto na translação da tocha de aspersão.

Um modelo esquemático em 2D é apresentado na Figura 3.7, em que pode ser visto todos os elementos que compõem esse dispositivo para usar amostras de titânio ou outros materiais que possuam características semelhantes e que necessitem deste tipo de recobrimento. Neste dispositivo é possível ajustar outros parâmetros.

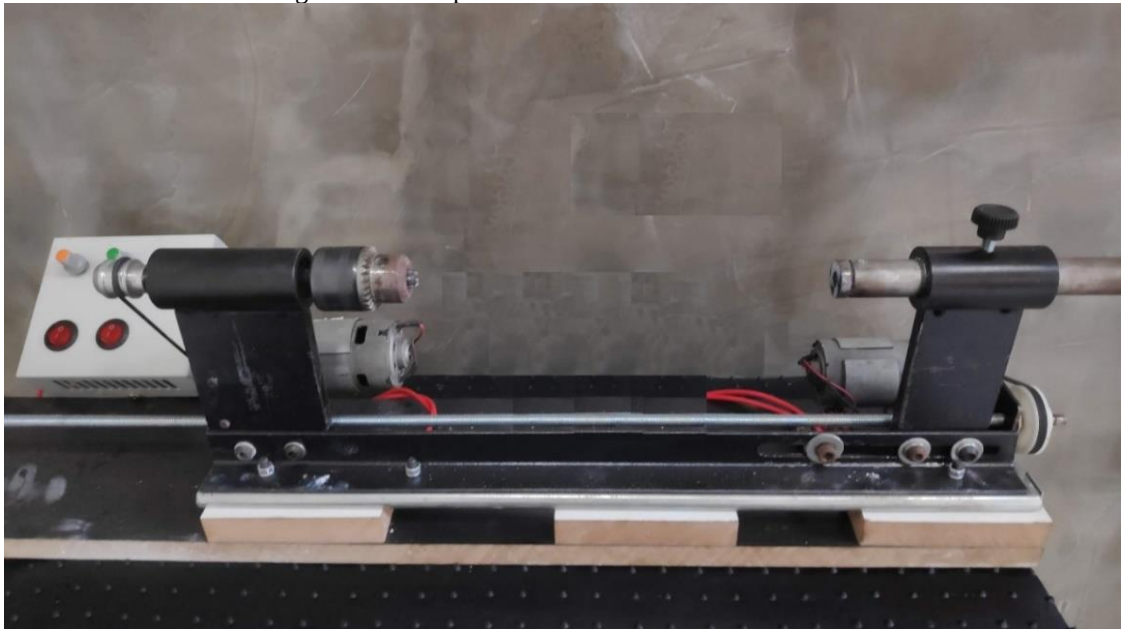
Figura 3.7. – Imagem 2D da montagem do dispositivo para recobrimento de amostras



Fonte: Autor (2020)

Abaixo é apresentado na Figura 3.8 o dispositivo construído, o mesmo teve suas peças usinadas e soldadas, possui ainda um sistema de ajustes o qual é possível colocar amostras de dimensões distintas entre 30 mm e 250 mm de comprimento, já no diâmetro é possível fixar amostras de 2 mm até a capacidade do mandril que é 12,7 mm.

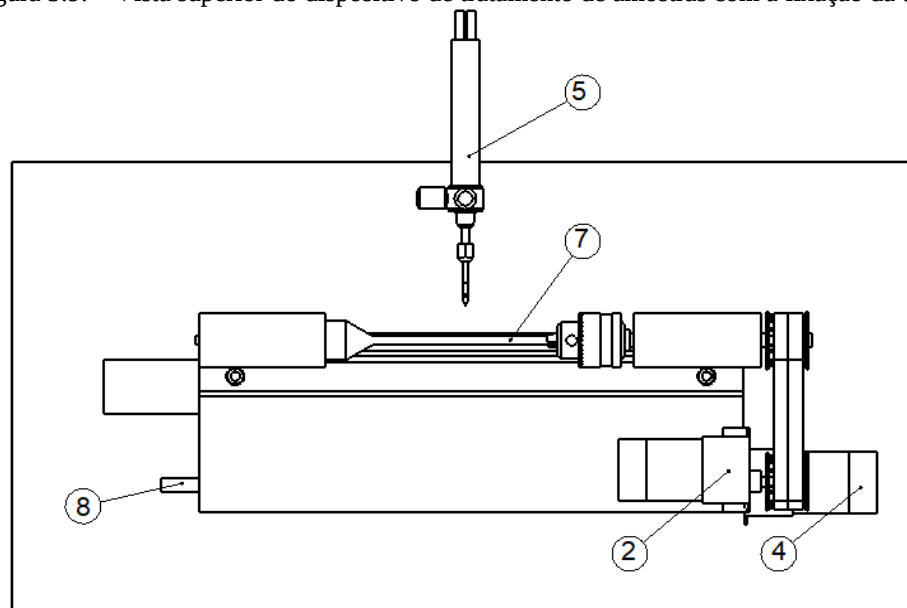
Figura 3.8. – Dispositivo de recobrimento de amostras



Fonte: Autor (2020)

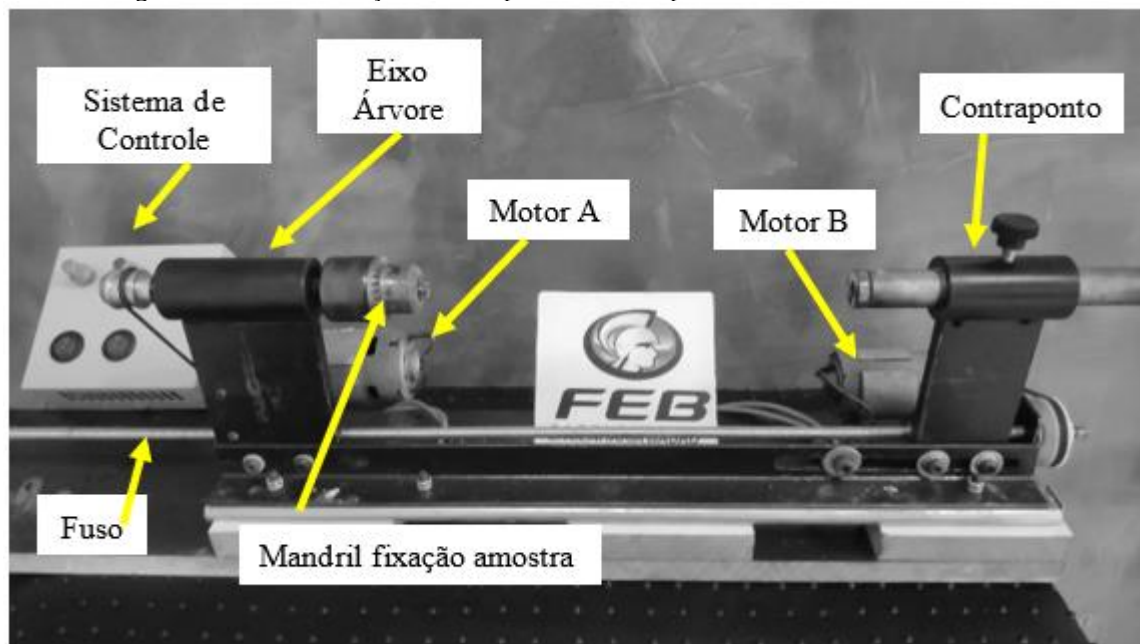
A amostra é fixada de forma manual por um mandril de três castanhas de abertura máxima de 3/8" para cada amostra. Na outra extremidade da amostra, é fixada por um contraponto rotativo, travada por meio de parafusos. A Figura 3.7, Figura 3.8 e Figura 3.9 ilustram o dispositivo construído.

Figura 3.9. – Vista superior do dispositivo de tratamento de amostras com a fixação da tocha



Fonte: Autor (2020)

Figura 3.10. – Identificação dos componentes do dispositivo de tratamento de amostras



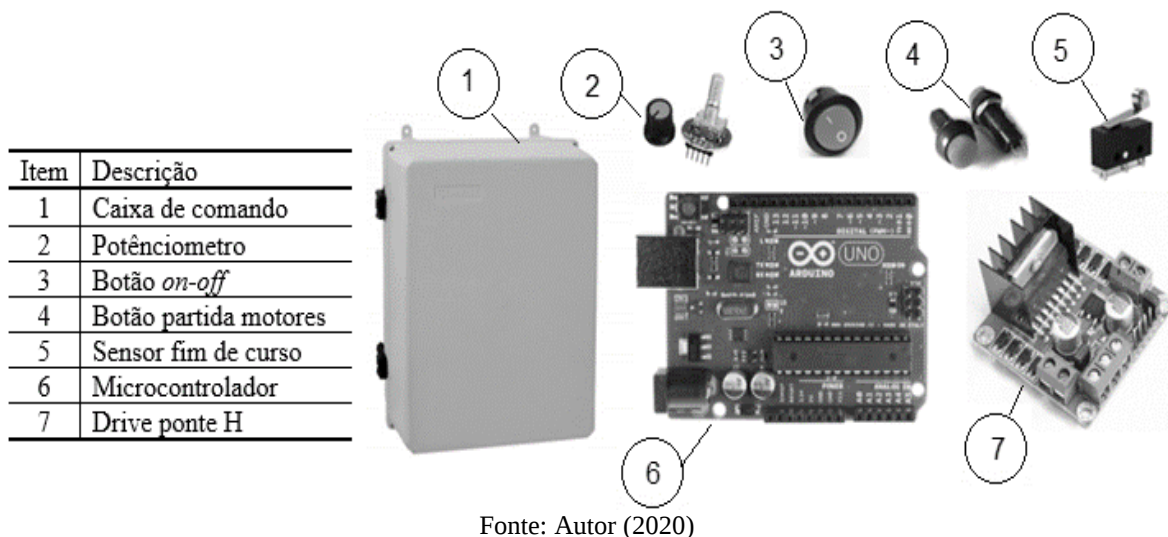
Fonte: Autor (2020)

As amostras utilizadas neste trabalho têm diâmetros de 3,16 mm e comprimento de 200 mm. Esse dispositivo foi projetado de maneira que a tocha ficasse fixa, porém com um certo grau de liberdade para aumentar ou diminuir a sua distância da amostra, e quem realiza o avanço dela é o carro que suporta a amostra conforme pode ser visto na Figura 3.10. Esta decisão foi tomada por causa que a tocha utilizada possuir características industriais, e com dimensões grandes. Já nas amostras que tinham dimensões menores era facilitado o seu avanço.

3 Materiais e Métodos

Foi inserido neste projeto a automação de seu avanço com relação as amostras, esse dispositivo está equipado com dois fins de curso, na Figura 3.11 pode ser visto quais são os componentes eletrônicos utilizados para essa automação do sistema mecânico.

Figura 3.11. – Componentes eletrônicos utilizados para controle do sistema automatizado



Ao iniciar o processo de revestimento da amostra, após o acionamento do dispositivo o fim de curso é liberado, o microcontrolador recebe o sinal e aguarda o fim de curso de reverso, automatizando assim o sistema que retorna para a posição inicial, completando um ciclo do processo de revestimento.

3.3.1. Movimentação das amostras.

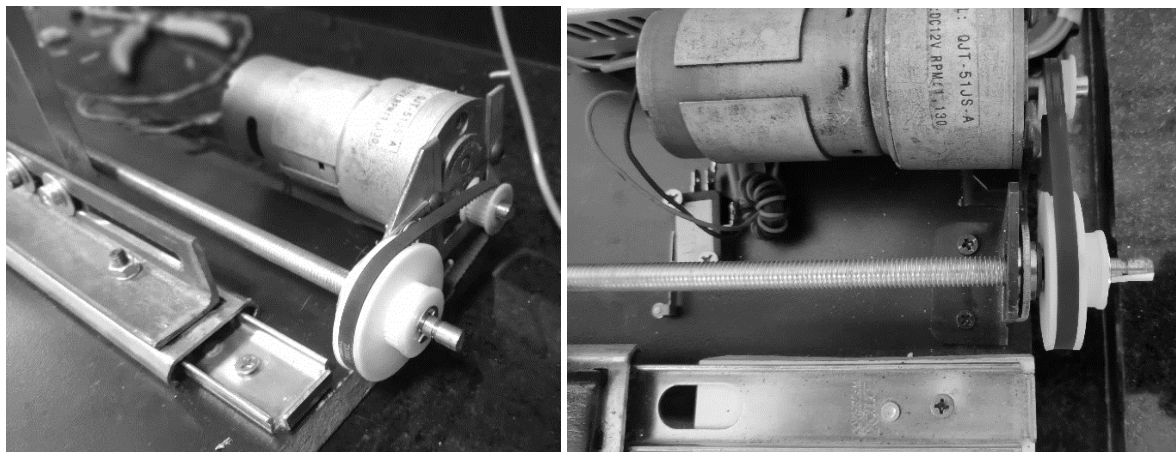
Após a fixação da amostra no dispositivo, é realizado o acionamento do motor “A” definindo qual será a rpm, há disponível um botão com as opções *on* ou *off*, um para a partida do motor, e outro para a interrupção da corrente elétrica a qualquer momento do experimento, ocorrendo assim o desligamento do motor.

Do ponto de vista do acionamento eletrônico, utilizou-se um braço inversor chaveado, com ele é controlada a velocidade de rotação do motor “B”, essa velocidade de rotação é a do fuso trapezoidal que arrasta o carro principal. O motor “B”, quando acionado, realiza o giro do fuso trapezoidal acoplado ao dispositivo de fixação e realiza a movimentação da amostra, combinando a rotação e avanço ao qual a amostra é exposta no momento da aspersão. E desta forma há o recobrindo da amostra com hidroxiapatita.

3 Materiais e Métodos

Para o correto funcionamento do sistema mecânico, é necessário calcular a área sob tração para o fuso roscado, sendo que foi utilizado o sistema mecânico conforme ilustrado pela Figura 3.12.

Figura 3.12. – Sistema de acionamento com fuso roscado e polia sincronizadora



Fonte: Autor (2020)

Foi planejado que nesse dispositivo, para revestir e tratar as amostras, um sistema eletromecânico pudesse automatizar o avanço, uma chave com fim de curso fosse colocada e desse a liberdade para tratar amostras com diferentes comprimentos. Ao chegar no limite estabelecido do movimento, a chave tem a função de emitir um sinal para o microcontrolador que por meio digital possa inverter o avanço e retornar a amostra à posição inicial em que outra chave de fim de curso possa ser acionada e informar ao microcontrolador que foi finalizado o tratamento, desligando-se os motores e reiniciando o sistema as condições iniciais.

3.4. Procedimentos para recobrimento da liga Ti-6Al-4V com hidroxiapatita

Na deposição do pó de HA foi utilizado um equipamento de aspersão térmica por chama (HVOF) para produzir os revestimentos que, posteriormente, foram caracterizados. Estes revestimentos foram realizados em numa empresa parceira que cedeu os equipamentos e insumos, bem como o ambiente para a realização dos experimentos, sendo o equipamento uma pistola de aspersão térmica por chama do tipo tocha número 03, conforme Figura 3.13 acoplado a tocha um aparato técnico capaz de realizar a alimentação do pó de HA. Os revestimentos foram aplicados utilizando o dispositivo para recobrimento em dois passes sendo no avanço e

3 Materiais e Métodos

no retorno. A pistola possui alimentação radial de pó e trabalha com diversos índices de abertura da chama e dispersão de pó.

O propósito da pesquisa está em analisar e caracterizar a superfície e propriedade mecânica de uma liga de titânio recoberta com hidroxiapatita e com isso favorecer a osseointegração, proposta por diversos autores em suas pesquisas, outra proposta neste trabalho é a caracterização mecânica do material após o seu revestimento.

Após o processo de limpeza das barras de titânio, sendo estas divididas em dois grupos: o primeiro grupo contendo amostra da liga de titânio sem nenhuma alteração superficial, da forma original em que foi adquirida do fornecedor, já no segundo grupo as barras passaram por um jateamento com microesfera de vidro com intenção de modificar a sua superfície de contato.

Utilizando-se do dispositivo porta amostras, os revestimentos foram depositados por aspersão térmica, já que este método tem apresentado revestimentos compactos e com uniformidade, a Figura 3.13 e a Figura 3.14 mostrar a deposição de revestimentos de HA foi utilizada uma tocha alimentada por oxigênio e argônio para a manutenção da chama, utilizando os dispositivos para dispersão da HA em forma de aspersão sobre os corpos de prova cilíndricos. Diferentes parâmetros foram alterados para a produção dos filmes tais como tensão, velocidade do avanço da amostra, rotação do corpo de prova, distância da chama no corpo de prova, e temperatura da tocha.

Figura 3.13. – Montagem do dispositivo com a tocha de aspersão térmica

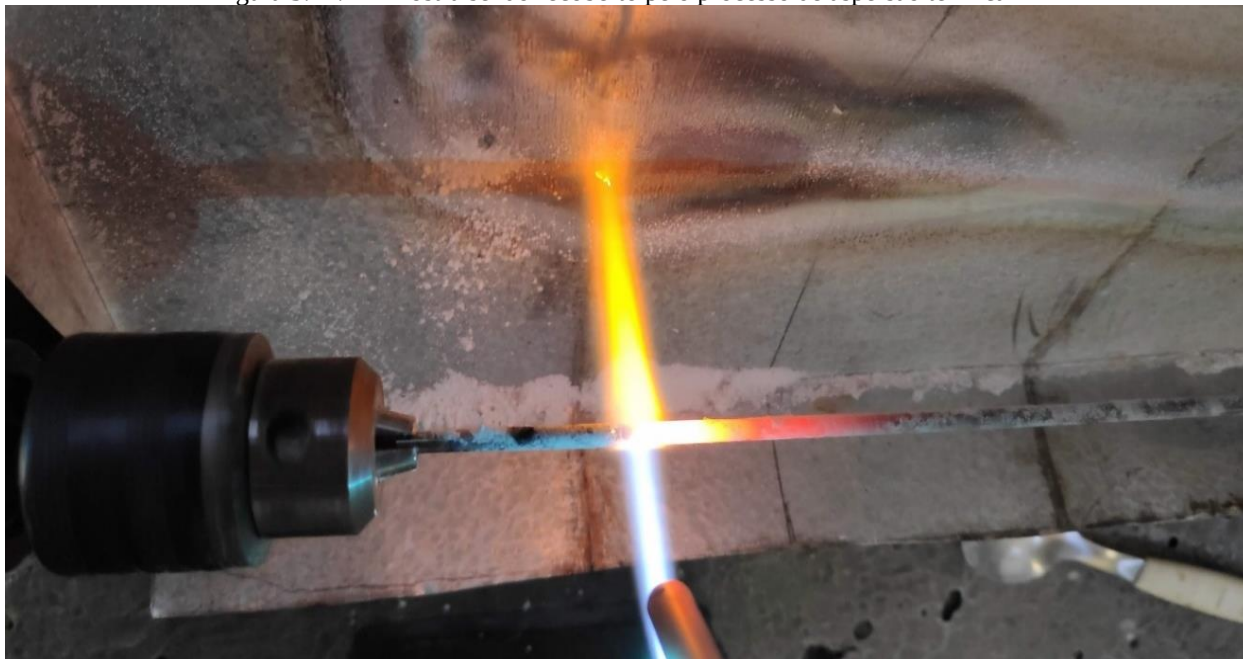


Fonte: Autor (2020)

3 Materiais e Métodos

Para a deposição, velocidades de rotação foram alteradas entre 40 e 150 RPM e foram modificados os valores de avanço da amostra. Ao variar a velocidade do motor de acionamento do fuso foi verificado uma velocidade entre 10 e 20 m/min.

Figura 3.14. – Amostra sendo recoberto pelo processo de aspersão térmica



Fonte: Autor (2020)

As amostras foram aspergidas nos dois sentidos de avanço e retorno ao ponto de partida. Após a fixação do substrato no mandril, e no contraponto, cuja função é não deixar que a amostra se solte ou se mova durante o processo de aspersão, inicia-se o processo de aspersão. O pó de HA é dispersado gravitacionalmente sobre o substrato, e ela é pulverizada sobre a chama e transportada até a amostra, onde ocorre o impacto das partículas contra a sua superfície, neste momento ocorre a fusão entre os materiais. Um desenho esquemático é mostrado nas Figura 3.15 e Figura 3.16, e segue para um melhor entendimento do processo.

A disposição da tocha é perpendicular ao eixo do substrato em formato cilíndrico, o reservatório de pó está com uma inclinação de 45° para melhor aproveitamento do transporte fornecido pela chama formada da combustão entre o acetileno e oxigênio.

Para aplicação do revestimento de hidroxiapatita empregou-se a distância entre 100 mm e 180 mm entre a pistola de aspersão térmica e o corpo de prova, desta maneira os resultados são adequados em termos de fusão de partículas e adesão interfacial. A qualidade do revestimento depende da adesão das partículas ao substrato e a elas mesmas.

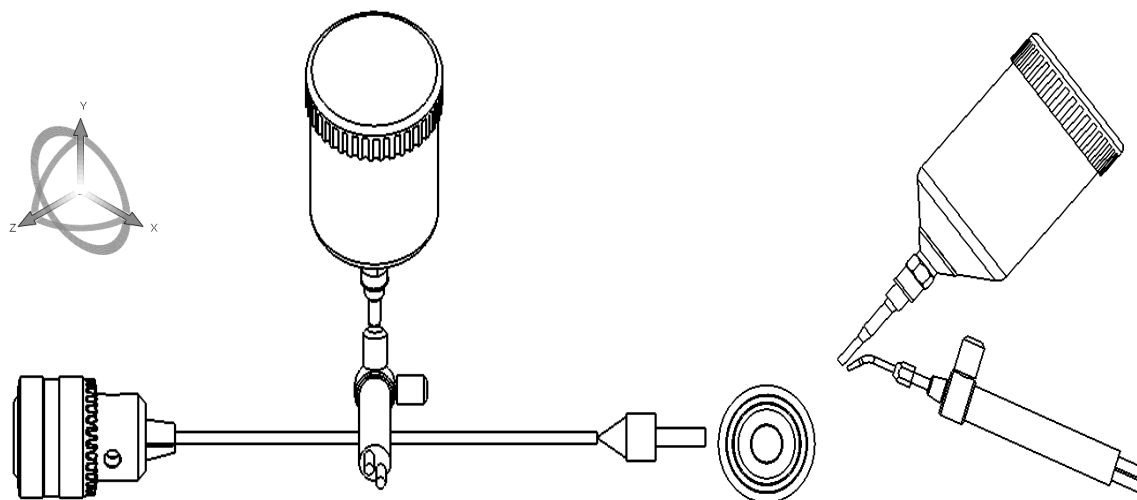
Figura 3.15. – Imagem ilustrativa do processo de aspersão térmica



Fonte: Autor (2020)

Neste trabalho o sentido de giro da amostra foi o anti-horário nos dois sentidos, tanto no avanço quanto no retorno, porém este detalhe segundo os autores (GKOMOZA et al., 2019) não interfere no tratamento superficial das amostras.

Figura 3.16. – 2D das imagens do dispositivo de tratamento de amostras

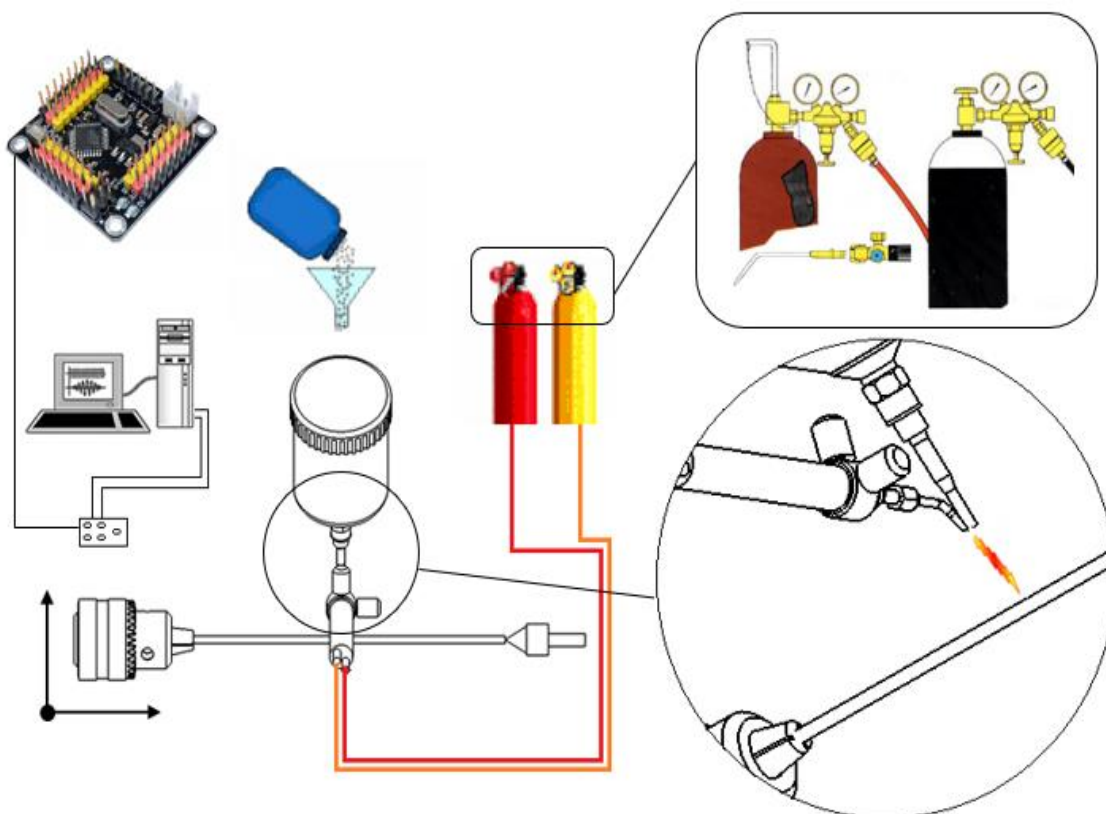


Fonte: Autor (2020)

3 Materiais e Métodos

A aspersão térmica trabalha com o princípio de usar energia térmica e cinética para fundir e acelerar partículas de pó para depositar os revestimentos de HA sobre a liga de titânio como substrato. Este processo utiliza apenas pó como material de revestimento. Os gases combustíveis utilizados no processo foram: acetileno e oxigênio. A temperatura do gás depende de dois parâmetros, a relação entre a taxa de fluxo de oxigênio e de gás combustível, e a escolha do gás combustível. O processo de pulverização térmica HVOF serviu de base para o desenvolvimento deste trabalho e pode ser visto na Figura 3.17, o processo utilizado foi o sistema de combustão contínua.

Figura 3.17. – Esquema completo do sistema de revestimento de amostras



Fonte: Autor (2020)

A tocha de aspersão térmica consiste em três seções: zona de mistura, zona de combustão e bocal. O corpo pode ser resfriado por meio da utilização do ar ou água, dependendo das temperaturas de combustão utilizadas. No entanto, neste estudo, o ar foi usado como o principal agente de resfriamento. Para misturar oxigênio e combustível, são empregados jatos coaxiais. A combustão é iniciada na zona de combustão pelo uso de uma chama piloto ou de um isqueiro externo. O pó flui por meio de uma mistura de gases (acetileno e oxigênio) de arraste e ação da gravidade, sendo injetado na chama.

Tabela 3.4. – Dados Técnicos da Regulagem de Gás

Gás utilizado	Pressão – Bar – (psi)
Oxigênio	10.3 – (150)
Acetileno	3.4 – (80)

Fonte: Autor (2020)

O pó é acelerado a alta velocidade devido as velocidades do gás, que é de aproximadamente 1350 m/s (de acordo com a literatura) na direção do substrato, no caso desse processo. Dependendo da relação entre o oxigênio e o combustível ou a taxa de fluxo, a temperatura da chama está entre 2300° e 3000 °C.

O oxigênio e o gás combustível são misturados na zona de mistura da pistola sob pressão e, em seguida, direcionados para a zona de combustão. A ignição dos gases resulta em uma reação química e libera energia térmica do processo de combustão. Durante o processo de combustão, a pressão aumenta com o aumento da temperatura, que produz altas velocidades no gás.

O reservatório de oxigênio foi aberto e sua taxa de fluxo de pressão e gás para a chama foi definida de acordo com a Tabela 3.4. Em seguida, o reservatório de acetileno foi aberto e seus parâmetros foram definidos para a alimentação da chama na tocha, então a tocha foi acesa por um isqueiro e pronta para ser pulverizada.

Dependendo dos parâmetros escolhidos para a pulverização otimizada, as taxas de fluxo de oxigênio e acetileno foram variadas. O fluxo do pó HA da unidade de alimentação dele em direção a tocha foi controlado por um dispositivo mecânico que permitiu uma regulagem na alimentação na pistola.

3.4.1. Preparação das amostras de titânio após o revestimento.

Após a etapa de recobrimento por aspersão térmica das amostras de Ti-6Al-4V foi realizado o corte dos corpos de prova, visto que eles estavam no comprimento de 200 mm aproximadamente. Para a realização do corte do material em corpos de prova, foi observado a necessidade de deixá-los com no máximo 60 mm de comprimento. Esta operação foi realizada com corte abrasivo, pois oferece a melhor solução para este seccionamento, pois elimina por completo o trabalho mecânico a frio, resultando em superfícies planas com baixa rugosidade, de modo rápido e seguro.

3 Materiais e Métodos

O equipamento utilizado para o corte conhecido como “*cut-off*” conforme Figura 3.18, com discos abrasivos intensamente refrigerados (evitando deformações devido ao aquecimento) a relativamente altas rotações e que são largamente utilizado nos laboratórios metalográficos.

Figura 3.18. – Cortadeira metalográfica



Fonte: Autor (2020)

Desta forma, após o recobrimento com HA, as amostras foram seccionadas em “bastões” contendo os quatro grupos já mencionados, estes atenderam ao requisito de L/D (comprimento/distância) para que fossem analisados no pêndulo de torção de maneira a verificar os valores do módulo de elasticidade a torção ou cisalhamento (G).

3.5. Preparação da amostra para a realização dos ensaios mecânicos.

Os materiais utilizados neste procedimento foram a liga de titânio, Ti-6Al-4V e a hidroxiapatita em pó sintetizada, HA. Para a realização dos ensaios foi utilizado as seguintes normas ASTM F1978-17, F1044-5 e F1147-5.

3.6. Módulo de Cisalhamento (G)

Todas as amostras depositadas por qualquer tipo de técnica de revestimento devem ser cientificamente caracterizadas macro ou microscopicamente para obter características microestruturais de revestimento, além das avaliações de metalografia que serão detalhadas

3 Materiais e Métodos

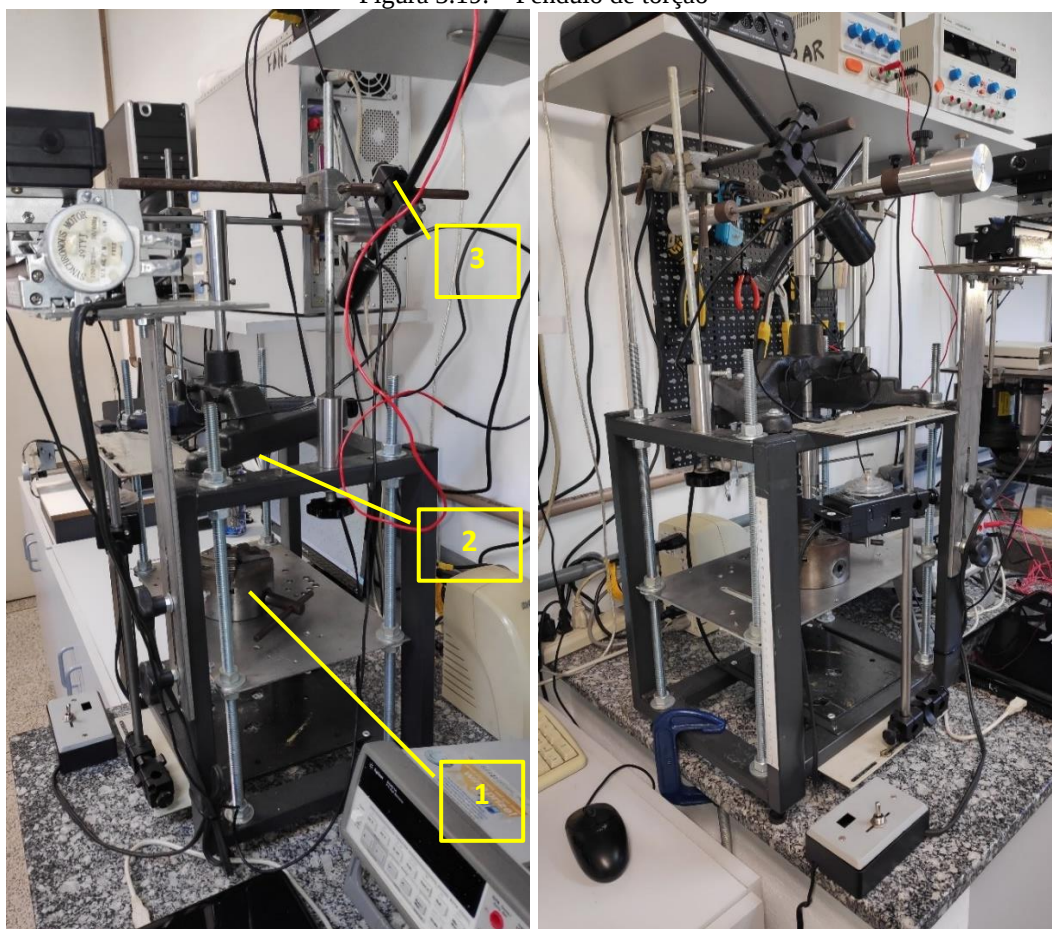
mais adiante, uma das preocupações está em avaliar o módulo de cisalhamento (G) do material após os procedimentos para recobrimento.

O módulo de cisalhamento é uma medida da rigidez de um material e representa uma propriedade importante em materiais que podem potencialmente ser usados como implantes. Uma diferença significativa no módulo de elasticidade do implante em comparação com o osso pode levar à perda óssea e ao material implantado. Seu valor depende das ligações atômicas e das distâncias entre os átomos da rede cristalina. Portanto, este valor é sensível à adição de elementos, tratamentos termomecânicos e processamento de deformação. Tradicionalmente, o módulo elástico é obtido por métodos estáticos (curvas de tensão-deformação) e dinâmicos (ultrassom ou vibração). Este trabalho utilizou-se de uma técnica alternativa para determinar o módulo de torção, G , em biomateriais. O objetivo principal é determinar se houve alteração do módulo elástico após os revestimentos, tanto com a modificação da superfície através de jateamento, quanto do revestimento com HA sem modificação superficial.

Para determinação do módulo de torção, utilizou-se o método do módulo de torção usando a técnica de espectroscopia mecânica que é uma técnica alternativa para determinar o módulo de torção, G , utilizando uma equação para o cálculo de G , que foi originalmente deduzida por estudos de espectroscopia mecânica e da teoria de relaxação de materiais por (PINTÃO; CORREA; GRANDINI, 2017), através da inércia rotacional do sistema, parâmetros geométricos das amostras, frequência de oscilação e atrito interno.

Nesta pesquisa, as amostras analisadas apresentam uma seção transversal circular constante. Para a realização das medidas foram utilizados o pêndulo de torção construído pelo professor Dr. Carlos Alberto Fonzar Pintão, do Departamento de Física, da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, uma imagem na Figura 3.19 pode ilustrar o equipamento utilizado e a forma de como é realizada a coleta dos dados de módulo G .

Figura 3.19. – Pendulo de torção



Fonte: Autor (2020)

Para realizar essas medidas, deve-se ajustar o sistema de medida, isto é, a placa de fixação das amostras que depende da relação L/D pré-fixada. Após a fixação da amostra na placa indicados pelos pontos 1 e 2, as amostras são presas nas duas extremidades do pêndulo de torção e da castanha presa na placa inferior, desta forma o sistema de fixação mecânico está preparado para a medida do módulo de torção. Após a fixação das amostras, identifica-se qual é o momento de inércia (I) do sistema que foi previamente determinado por (PINTÃO; DE ALMEIDA; GRANDINI, 2006) . O pêndulo de torção, ponto 3, é preso através de um dispositivo com rolamentos ao eixo do sistema rotacional. Após a fixação no sistema deve-se dar sequência no ensaio, então o pendulo é destravado e o sentido de rotação é acionado fazendo a torção na amostra.

3.7. Procedimento para medida de rugosidade

A rugosidade superficial pode ser considerada uma variável indireta no processo de recobrimento de biomateriais com hidroxiapatita, pois é uma consequência do processo de fabricação utilizado. Uma peça ou corpo de prova que foi submetida somente ao processo de usinagem ou extrusão por exemplo, irá apresentar uma determinada rugosidade referente a este processo. Caso outros procedimentos que interferem na superfície da peça sejam realizados, haverá alteração na rugosidade desta superfície. Tal alteração não ocorrerá somente se o processo seguinte não modificar a superfície da peça.

A rugosidade do revestimento é afetada pelo tamanho das partículas de pó usadas. Revestimentos mais espessos, ou seja, os que possuem mais de uma camada de material aspergido, têm maior rugosidade superficial.

Neste projeto as amostras foram submetidas ao processo de jateamento para que a superfície do substrato tivesse sua rugosidade alterada. Os testes de rugosidade foram executados em equipamento específico chamado rugosímetro modelo ISR-16 marca Insize. A Figura 3.20 mostra como é realizado a medição da rugosidade pelo aparelho rugosímetro.

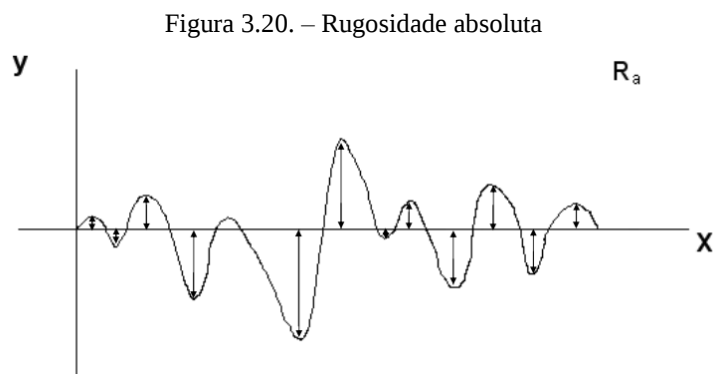
A rugosidade da superfície do revestimento HA pode ser calculada usando a equação (3.1).

$$R_a = \frac{\int_0^l |y| dx}{l} \quad (3.1)$$

R_a = Rugosidade absoluta

l = comprimento da medida

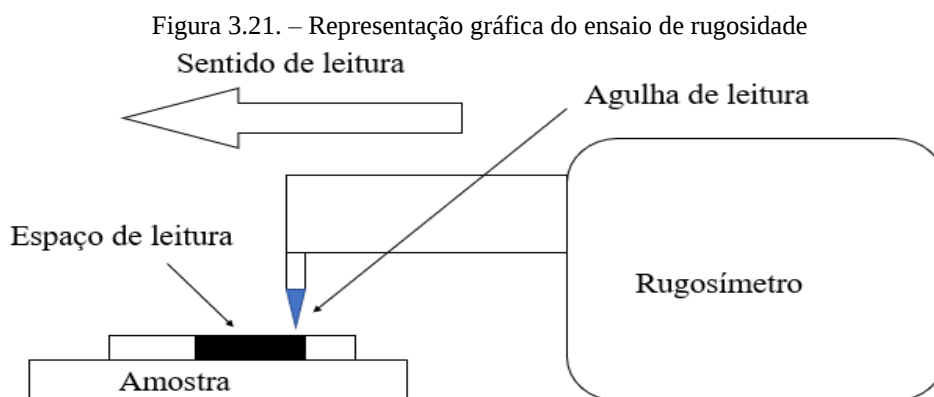
A rugosidade é importante para o ancoramento da partícula da aspersão térmica. Ela é responsável pelo ancoramento mecânico das camadas do revestimento de aspersão térmica. O parâmetro R_a é a distância média entre a superfície do revestimento e a linha média, como mostrado na Figura 3.20.



Fonte: Autor (2020)

Para que o teste de rugosidade possa ser realizado, é necessário que a amostra esteja devidamente acomodada e posicionada, de modo a permitir que a agulha de leitura percorra a área destinada a medição, sem que haja interrupções ou situações adversas que interfiram no resultado do teste. A Figura 3.21 representa esquematicamente o procedimento de leitura da rugosidade, permitindo entender o posicionamento correto do corpo de prova, assim como a trajetória percorrida pela agulha de medição. Também é possível observar o sentido de leitura da agulha e o comprimento necessário para leitura.

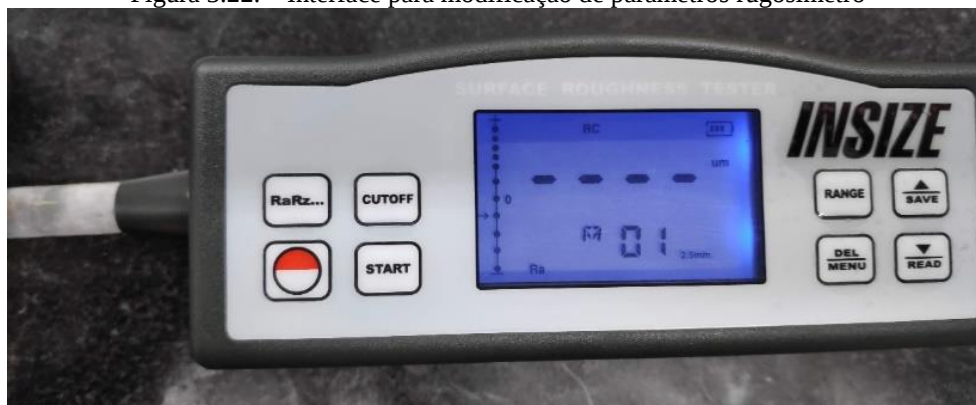
É importante observar que, por se tratar de um teste ultrasensível, não há necessidade de fixação da amostra. Também deve-se observar a posição inicial da agulha de leitura em relação ao corpo de prova. A área necessária para realização do teste foi de aproximadamente 17 mm. A agulha se movimenta da direita para esquerda, levando em consideração o posicionamento da peça, conforme ilustra a Figura 3.21. Sendo assim, ao posicionar a agulha, deve-se garantir que haverá um espaço de aproximadamente 20 mm no corpo de provas para que a medição seja realizada.



Fonte: Autor (2020)

A Figura 3.22 a seguir detalha o procedimento do teste de rugosidade. A amostra é colocada em um suporte com rasgo em “V” para acomodar uma peça com formato cilíndrico. Por intermédio de um botão de ajuste localizado na parte superior do rugosímetro, a agulha de leitura é aproximada até entrar em contato com a superfície da peça a ser medida.

Figura 3.22. – Interface para modificação de parâmetros rugosímetro



Fonte: Autor (2020)

A barra indicadora está localizada ao lado esquerdo do display do painel de controle do rugosímetro. É possível observar na imagem que o retângulo em negrito está localizado na parte inferior da barra indicadora de posição da agulha. Na medida em que é acionado o botão localizado na parte superior do rugosímetro, a agulha de leitura vai perfilando a superfície da amostra.

Assim que todos estes procedimentos foram realizados: posicionamento da amostra e regulagem da agulha até o ponto ideal, completa-se o processo de leitura pressionando o botão de início no painel de controle.

3.8. Caracterização dos corpos de prova

Para a caracterização dos corpos de prova foram utilizadas: microscopia confocal, microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (SEM-LV) e espectro EDS.

3.8.1. Microscopia Confocal

A microscopia confocal de varrimento laser ultrapassa as limitações da microscopia convencional facilita a geração de imagens com qualidade e utiliza uma técnica não destrutiva.

Para a realização da medição destas imagens utilizou-se o Laboratório de Física da UNESP campus Bauru, o equipamento utilizado foi o Microscópio Confocal modelo Leica DCM 3D, equipamento multiusuários convenio UNESP/CAPES, a Figura 3.23 apresenta o equipamento utilizado.

A escolha pela medição confocal atende a dois requisitos importantes: ensaios não destrutivos aliados à alta precisão, imagens com qualidade e grande velocidade na geração destas imagens.

Figura 3.23. – Microscópio Confocal - Leica DCM 3D – Laboratório de Física.

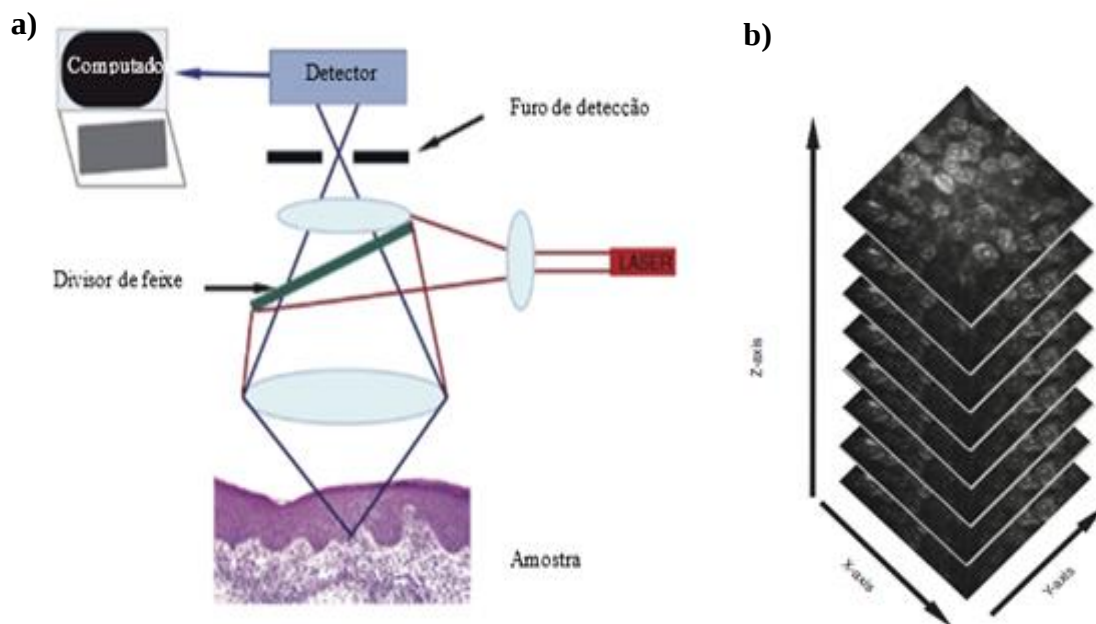


Fonte: Autor (2020)

Conforme os autores (MENÉNDEZ; DAVID; NISTAL, 2001) a principal vantagem de microscopia confocal é a sua capacidade para obter secções óticas da amostra em diferentes profundidades de uma forma não destrutiva. A Figura 3.24 apresenta as principais características de um microscópio confocal.

3 Materiais e Métodos

Figura 3.24. – a) Princípio de funcionamento microscópio confocal. b) Empilhamento representativo de imagem, revelando características da amostra.



Fonte: Adaptada de (MENÉNDEZ; DAVID; NISTAL, 2001)

A microscopia confocal baseia-se na iluminação por varredura a laser, ponto-a-ponto, de uma amostra. A luz refletida pela amostra atravessa uma abertura mecânica ou íris (pinhole) que bloqueia feixes provenientes de pontos acima e abaixo do plano focal. O microscópio confocal por varredura laser, utiliza a fluorescência para a aquisição das imagens. A fluorescência é um tipo de luminescência (emissão de luz) em que um corpo absorve luz e após um curto intervalo de tempo reemite essa luz (MENÉNDEZ; DAVID; NISTAL, 2001).

O sistema conhecido como microscopia confocal utiliza uma fonte de laser para promover a excitação dos fluoróforos. Através de um conjunto de lentes o microscópio é capaz de focar um cone de luz laser em uma profundidade determinada da amostra a ser estudada. Mudando-se o ponto focal (mantida a profundidade) é possível iluminar todo o plano em estudo, ponto a ponto.

As amostras foram somente cortadas por um processo abrasivo conforme já apresentado anteriormente. A análise de microscopia confocal tem como objetivo investigar a superfície do material nas diferentes formas propostas nesta pesquisa. Esta análise sobre a rugosidade pode fornecer os dados para a escolha do melhor processo de fabricação para as placas de implantes.

3.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização dos corpos de prova com revestimento de superfície bem como amostras sem tratamento, e o recobrimento de hidroxiapatita obtidos pelos métodos desenvolvidos no presente trabalho, foi feita através de microscopia eletrônica de varredura empregando o microscópio da Zeiss, modelo EVO LS1 do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – Faculdade de Ciências, Bauru.

Para preparar as amostras analisadas na microscopia eletrônica foi necessário separar uma pequena quantidade de pó que foi colocado no almofariz e macerado com a finalidade de homogeneização, com a aplicação de uma força perpendicular à superfície do almofariz e com movimentos circulares o pó foi homogeneizado. Só depois deste processo a amostra foi colocada no porta amostra conforme Figura 3.25. Esta etapa de colocação do pó no porta amostra é muito importante, por isso se utilizou-se uma fita de dupla face onde foi colocado uma pequena porção que recobriu toda a superfície do porta amostras.

Figura 3.25. – Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Autor (2020)

Para as amostras de liga de titânio foi necessária a secção de pequenas partes, visto que o corpo de prova possui dimensão de 60 mm de comprimento e para análise neste microscópio os corpos de prova não podem ultrapassar 1 cm³.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens com boa ampliação e resolução, dependendo do equipamento podendo chegar até 300.000x de aumento. A imagem visualizada no monitor acoplado ao MEV é a transcodificação

3 Materiais e Métodos

da energia emitida pelos elétrons. O princípio do funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio que representa o eletrodo negativo, onde existe a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 Kv. A variação de voltagem permite a mudança na aceleração dos elétrons, e a corrente no filamento de tungstênio por longo tempo acaba provocando o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo negativo) atrai fortemente os elétrons gerados no filamento, resultando em uma grande aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do feixe de elétrons é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os elétrons em direção à abertura da lente objetiva. A lente objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento muito importante para análises de materiais. É possível visualizar poros, partículas, microestruturas, superfícies, interfaces entre materiais, fibras etc.

Na realização das imagens foram posicionadas cinco amostras dispostas da seguinte maneira conforme Tabela 3.5.

Tabela 3.5. – Posicionamento dos corpos de prova no MEV

Posição	Descrição da amostra
1	Corpo de prova sem preparação superficial
2	Corpo de prova com jateamento
3	Corpo de prova recoberto com HA
4	Corpo de prova jateado e com HA
5	Corpo de prova recoberto com HA
6	Corpo de prova jateado e com HA
7	Hidroxiapatita em pó

Fonte: Autor (2020)

No microscópio eletrônico de varredura, o detector é responsável por visualizar os elétrons gerados pela ionização da amostra. Assim os elétrons, chamados de elétrons secundários, são coletados em um detector em ângulo om o feixe de elétrons primários e são

excelentes para mostrar a topografia, ou características da superfície de uma amostra. O detector InLens SE1, apresenta imagens com profundidade bidimensionais, ou seja, trata-se de imagens apenas da superfície da amostra, sem profundidade. O sinal deste detector é produzido quase inteiramente através da detecção dos elétrons SE1, os quais são gerados diretamente no local onde o feixe de elétrons primário atingiu o local de onde eles, os secundários deixam a amostra.

3.8.3. Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

Acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO LS1, encontra-se o EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) da Oxford-Instruments. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda na faixa do espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes qual mineral está sendo observado.

O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos na ordem de 1 μm , porém vai depender de cada equipamento e das condições em que ele se encontra.

Neste trabalho a técnica de EDS foi empregada para analisar quimicamente tanto os elementos do substrato (ligas de titânio) quanto do recobrimento (hidroxiapatita).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados desta pesquisa são discutidos nas condições das amostras de liga Ti-6Al-4V que foram descritas no capítulo anterior. E nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à metodologia aplicada. Em especial àquelas ligas de titânio recobertas com HA.

Algumas condições de operação foram mudadas nos equipamentos do sistema de recobrimento para determinar a eficiência deste processo no recobrimento e que serão de especial interesse neste formato baseado na técnica HVOF (*High Velocity Oxy Fuel*). Todos os testes experimentais foram limitados à preparação das amostras de liga Ti-6Al-4V de forma a representar resultados de peças para implantes, foi analisado o módulo de cisalhamento pelo método dinâmico para os diversos modos de recobrimento. O processo experimental foi dividido em etapas, cuja metodologia é explicada mais em detalhe a seguir.

Em se tratando da rugosidade Ra (Rugosidade Média Aritmética), ela foi mensurada na direção longitudinal dos corpos de prova, por meio de um microscópio Confocal LEICA DCM3D. O uso desse equipamento foi fundamental, já que não necessitou de contato, que poderia alterar a superfície (devido a fragilidade do material, medição por contato poderia induzir danos), como também, permitiu avaliar a área mensurada em duas e três dimensões. Em cada área varrida, mediu-se a rugosidade em três posições diferentes na superfície, empregou-se *cutoff* de 1,27 mm, condição estabelecida para gerar média e desvio padrão nas superfícies avaliadas.

Para avaliar a formação do revestimento, bem como o comportamento da HA em contato com o substrato de liga Ti6-Al4-V, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Com essas análises, foi possível verificar se houve aderência de material na camada superficial e identificar os elementos químicos apresentados no substrato.

4.1. Dispositivo para recobrimento das amostras

O dispositivo foi construído com o intuito de revestir os corpos de prova de maneira que pudesse replicar todos os parâmetros para todas as amostras. Foi construído de maneira simples, nele as amostras foram posicionadas sempre da mesma maneira, com as mesmas possibilidades

4 Resultados e Discussões

de variação da rotação na árvore e mesmo avanço para movimentação frente a tocha de aspersão.

Os ajustes de velocidade de avanço e rotação se mostraram eficientes e deram condições para replicar em todas as amostras as variáveis desejadas. Duas variáveis puderam ser controladas com este dispositivo, a rotação e o avanço. Neste trabalho optou-se por movimentar todo o conjunto de rotação e avanço, em função da maior facilidade, pois a tocha de aspersão térmica utilizada possuía mangueiras de alimentação que inviabilizaram a sua movimentação, desta maneira a tocha ficou estacionada, e toda a movimentação de avanço foi feita pelo dispositivo de recobrimento de amostras.

Como em qualquer dispositivo ou processo de fabricação, o baixo tempo de *setup* é sempre um quesito que deve ser planejado, esta característica foi observada no equipamento conforme pode ser visto na Figura 4.1. Com esse propósito, o sistema de fixação das amostras foi desenvolvido para que as peças ficassem travadas unicamente pelo mandril autocentrante e um contraponto de forma rápida e de fácil fixação, dispensando o uso de ferramentas variadas pelo operador.

Figura 4.1. – Sistema de mandril para fixação das amostras.



Fonte: Autor (2020)

No dispositivo construído, a principal aplicação do motor CC está ligada ao controle de velocidade com necessidade crítica de torque. Nesta aplicação de trabalho o dispositivo contou com motores de corrente contínua, que são excelentes escolhas quando necessita-se manter um

4 Resultados e Discussões

torque, para movimentação de giro e avanço das peças, mesmo variando a velocidade. O dispositivo deu a oportunidade de variar a velocidade de motores CC com microcontrolador de baixo custo, ver a Figura 4.2. Nele foram instalados potenciômetros que fizeram o controle das velocidades.

Figura 4.2. – Painel de controle do dispositivo automatizado para tratamento das amostras



Fonte: Autor (2020)

As velocidades de deposição (v_d) empregada variou entre 100 e 200 mm/min e avanço (f) 1,25 mm/rotação que apresentam melhores acabamentos e deposição de materiais, e desta forma foram as utilizadas nestes ensaios conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1. – Parâmetros utilizados no dispositivo de recobrimento de amostras

Característica no dispositivo	Unidade	Valor Máximo	Valor Mínimo
Alinhamento da Tocha	[°]	90	45
v_d	[mm/min]	200	100
Rotação do eixo árvore	[rpm]	500	100
Distância da tocha	[mm]	180	80
Temperatura peça	[C°]	1800	980

Fonte: Autor (2020)

4 Resultados e Discussões

Variando-se as configurações pode-se adequar o dispositivo para a dispersão de pó que atendessem aos principais requisitos propostos na literatura, sendo eles, a velocidade de avanço da amostra frente a tocha de aspersão, a rotação desta amostra no momento do recobrimento, a temperatura em que o pó de hidroxiapatita entra em contato com a chama e pôr fim a temperatura do substrato que recebe o recobrimento.

Figura 4.3. – Configuração do dispositivo para recobrimento



Fonte: Autor (2020)

O diferente comportamento entre os processos de deposição pode ser explicado pelas interações térmicas e físicas entre as partículas de pó e o substrato a ser recoberto. A transferência de calor da chama para o pó pode variar em função do processo a ser utilizado, pode ser maior no processo de deposição com combustível gasoso, pois a partícula é impulsionada dentro da câmara de combustão da tocha. Neste trabalho foi utilizado o processo de combustível gasoso sendo o gás acetileno como combustível e o pó foi dispersado após a combustão diminuindo assim a exposição da hidroxiapatita na chama, de certa forma aumentou-se a velocidade desta partícula dando a possibilidade de maior aderência ao substrato.

4.2. Recobrimento por chama

Antes de se iniciar a deposição, é necessário escolher os parâmetros de depósito e fixação do material sobre o substrato utilizado de acordo com a aplicação desejada. É sabido

4 Resultados e Discussões

que a espessura e a homogeneidade dos filmes são influenciadas por esses parâmetros, como visto na literatura (CHAMBARD et al., 2019). Por isso foram realizadas medidas de rugosidade em filmes produzidos sob diferentes condições de recobrimento, distância e tempo, como forma de calibração do sistema.

4.2.1. Forma de aspersão térmica

Os corpos de prova de Ti previamente tratadas como descritas anteriormente, foram colocadas no dispositivo de tratamento de amostras e foram aspergidos com um pó rico em Ca^{2+} e PO_4 . Na Figura 4.4, pode-se observar o formato em que o dispositivo foi montado e desta maneira pôde-se trabalhar a distância entre a tocha e o corpo de prova, esta distância variou em função da abertura de chama que nesta pesquisa foi de 130 mm de distância entre o bico e o corpo de prova em rotação e avanço. Após o início da aspersão se obteve um recobrimento uniforme. Este resultado melhora após o aquecimento do material Figura 4.5, pois o processo constituiu-se de avanço e retorno de pulverização, onde foi recoberto todo o substrato, no entanto esse recobrimento aparece de forma irregular.

Figura 4.4. – Dispositivo preparado com a tocha utilizada para aspersão térmica de Hidroxiapatita



Fonte: Autor (2020)

4 Resultados e Discussões

Durante o processo de recobrimento os substratos da liga de Ti-6Al-4V sofreram deposição de hidroxiapatita conforme demonstram a Figura 4.5 e Figura 4.7. O tamanho de partículas deste pó, comercializado para aplicações em aspersão térmica, está na faixa de 7,8 a 8,8 μ m (valor nominal). Após o processo de aspersão térmica o pó foi caracterizado através de microscopia (MEV) e EDS, para se certificar de sua composição, formas de recobrimento e morfologia.

Figura 4.5. – Retorno da tocha de aspersão térmica pulverizando a hidroxiapatita no substrato.



Fonte: Autor (2020)

4 Resultados e Discussões

Na aspersão com este processo experimental o pó é alimentado radialmente após a chama carburante na combustão. As partículas são alimentadas na pistola de aspersão com combustível gasoso e alcançam maiores velocidades, há uma maior transferência de momento para as partículas, aumentando sua energia cinética, e consequentemente, sua velocidade. Como a velocidade da partícula é elevada, o tempo de residência da chama é reduzido, tendo então, para os processos de deposição, uma menor transferência de energia térmica da chama para as partículas de pó.

Figura 4.6. – Amostra recoberta com hidroxiapatita em dois passes, avanço e retorno



Fonte: Autor (2020)

O diferente comportamento entre os processos de aspersão térmica pode ser explicado pelas interações térmicas e físicas entre as partículas de pó e o substrato atingido. A maior energia cinética da deposição resulta na formação de tensões compressivas devido ao efeito de martelamento da superfície (*peening*), as quais causam um balanço entre as tensões provenientes do resfriamento rápido (*quenching*) das partículas que entram em contato com o substrato. O resultado é uma peça disforme com pouco controle de deposição de material como pode ser visualizado na Figura 4.6, mostrando o equilíbrio das tensões de *peening* e *quenching*.

Figura 4.7. – Tocha equipada com dispositivo para alimentação do pó de hidroxiapatita



Fonte: Autor (2020)

Na realização dos recobrimentos necessitou-se de cuidados importantes visto que a deposição de hidroxiapatita com combustível gasoso proporcionou temperaturas de substrato ligeiramente mais altas, e, portanto, tensões térmicas ligeiramente maiores. Este fato está relacionado com a menor distância entre a pistola de aspersão e o substrato para o processo com combustível gasoso, este fato está ainda relacionado com o diâmetro das amostras utilizadas 3,15 mm. Em alguns corpos de prova pode ser percebido a fusão do material resultando em perda da amostra que necessitaram ser descartadas.

4.3. Caracterização mecânica módulo de torção (*shear modulus*)

Foram realizadas medições para determinar o modulo de cisalhamento da liga de titânio antes e após o recobrimento, foi ainda experimentado o material Ti6-Al4-V com um jateamento superficial, este por sua vez com a intenção de melhorar a aderência do recobrimento de hidroxiapatita. A inércia foi determinada conforme descrito pelos autores (PINTÃO; DE ALMEIDA; GRANDINI, 2006) (PIEIDADE, 2019). É possível definir algumas configurações das quais foram obtidos valores de I diferentes, o material a ser ensaiado é fixado pelas suas extremidades e neste eixo principal onde são fixadas as amostras um pêndulo de torção é acoplado. Uma polia concêntrica ao eixo possui um cabo e uma massa em sua extremidade, de acordo com os autores (PINTÃO; DE ALMEIDA; GRANDINI, 2006) sabe-se que o torque resultante τ tem por função fazer o movimento de rotação do eixo principal onde está fixa a amostra sendo expresso de acordo com a Equação (4.1), e que serão utilizados no cálculo de G .

$$\tau = \tau_T - \tau_{atrito} = I_{eixo+pêndulo} \alpha \quad (4.1)$$

As amostras foram denominadas de acordo com as condições que estavam e pode ser visto na conforme Tabela 4.2 sendo CP-SJ-SR (corpo de prova, sem jateamento, sem recobrimento), CP-SJ-CR (corpo de prova, sem jateamento, com recobrimento), CP-CJ-SR (corpo de prova, com jateamento, sem recobrimento) e CP-CJ-CR (corpo de prova com jateamento, com revestimento). Nesta tabela estão dispostos os valores para tres medidas em cada corpo de prova com as suas respectivas características.

Tabela 4.2. – Valores para módulo de torção (GPa)

Medidas	CP-SJ-SR	CP-SJ-CR	CP-CJ-SR	CP-CJ-CR
Medida 1	39,75	39,40	38,92	40,22
Medida 2	40,09	43,73	40,37	41,59
Medida 3	38,98	39,71	39,56	41,09

Fonte: Autor (2019)

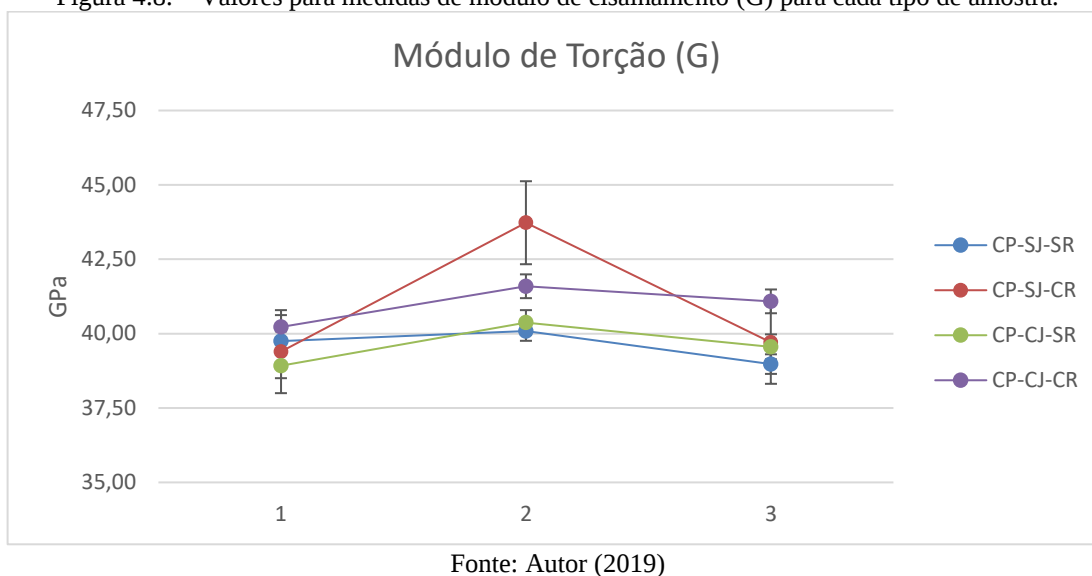
Para a identificação do modulo de cisalhamento (G) manteve-se o comprimento (L) e o mesmo diâmetro (d). Após terem sido feito as medidas, os cálculos dos valores são apresentados na Tabela 4.2, três medidas para cada condição de corpo de prova, conforme descrito a seguir:

- Corpo de prova com L de 60 mm sem que houvesse nenhuma alteração na superfície, ou seja, foi realizada a medida de G no corpo de prova sem nenhum tratamento de superfície;
- Manteve-se o L de 60 mm, mas neste corpo de prova foi realizado um jateamento superficial com a finalidade de que o jateamento abrasivo na superfície pudesse dar uma maior aderência ao recobrimento, porém neste corpo de prova ainda não foi realizado revestimento superficial,
- Ainda mantendo o comprimento 60 mm foi realizado a medida de G no corpo de prova que recebeu jateamento superficial, bem como recobrimento com hidroxiapatita.

O gráfico apresentado na Figura 4.8 demonstra os valores das medidas do módulo de cisalhamento para todas as amostras. Três medidas foram coletadas para cada amostra, estes dados para inseridos no gráfico é uma média de três medidas em cada um dos corpos de prova.

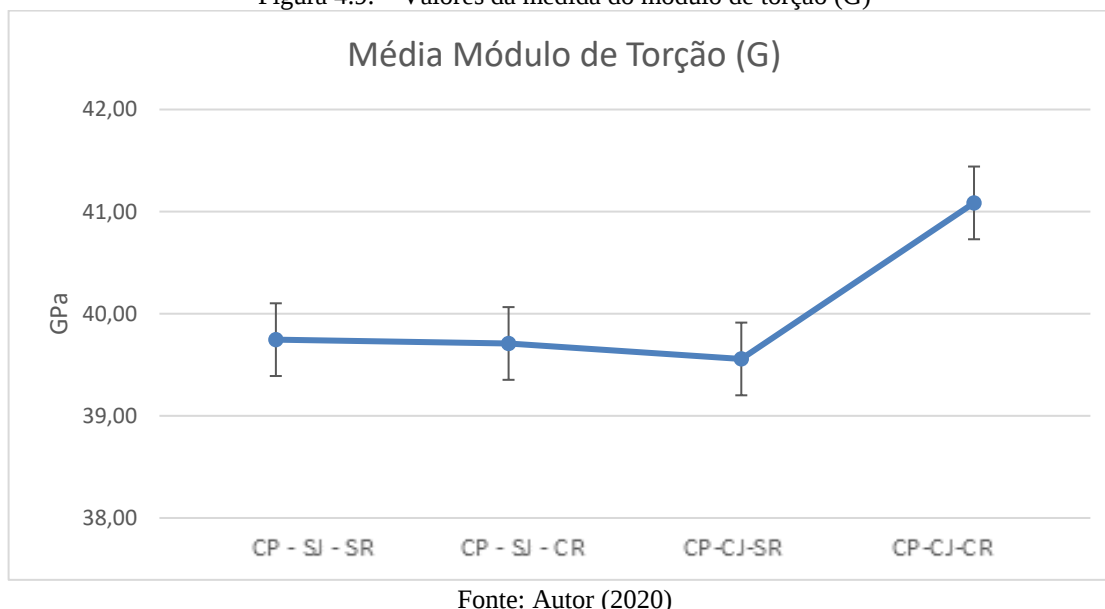
4 Resultados e Discussões

Figura 4.8. – Valores para medidas de módulo de cisalhamento (G) para cada tipo de amostra.



O módulo de Young quantifica a rigidez ou a resistência elástica do material que apresentou aumento de 1 GPa para os corpos de prova que receberam o revestimento com hidroxiapatita – identificado pela sigla CP-CJ-CR conforme Figura 4.9. Quanto maior o valor dessa grandeza, mais rígido é o material e menor será sua deformação elástica quando for submetida a uma determinada tensão.

Figura 4.9. – Valores da medida do módulo de torção (G)



Pode-se perceber que houve alteração do módulo de elasticidade nos corpos de prova, o valor de G depende do comprimento da amostra L e do diâmetro (D), também é possível observar que G independe dos valores de I. Como era esperado, não houve mudanças

significativas nas propriedades mecânicas da liga de titânio empregada neste estudo, com relação ao método de processamento, composição e dimensões.

Estes resultados podem auxiliar na construção das próteses devido a diferença entre o módulo de elasticidade do osso e do material a ser implantado. Materiais com módulos de cisalhamento muito diferentes aos do osso podem ser incompatíveis e gerar problemas como dificuldade de fixação, dilatação e a própria elasticidade do local onde foi reconstruído.

4.4. Análise da superfície das amostras

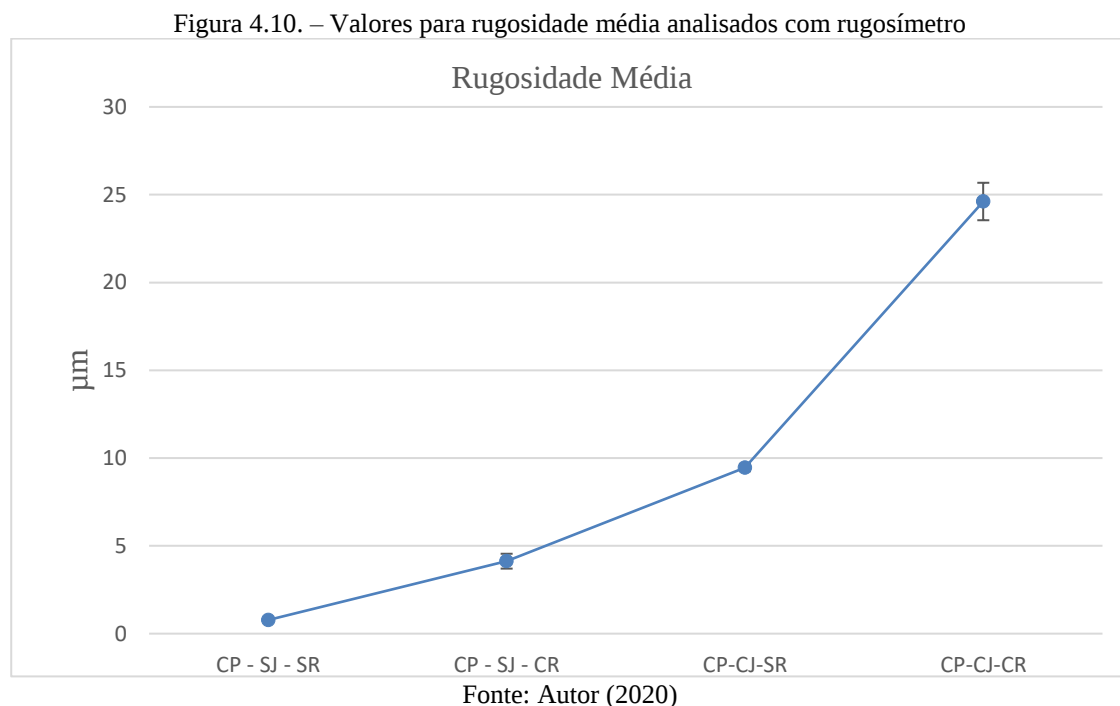
A medição da rugosidade está se tornando cada vez mais importante com o desenvolvimento do procedimento de revestimentos em biomateriais. A rugosidade da superfície é um parâmetro muito difícil de quantificar por uma série de razões. Por exemplo, os parâmetros usados em medições de contato convencionais, como os valores da média na linha central ou raiz do valor quadrático médio (RMS), podem ser válidos apenas para um tipo específico e faixa de rugosidade como aquela encontrada em componentes usinados.

4.4.1. Rugosidade

A rugosidade é uma das propriedades que influencia a adesão, pois quando aumentada, possibilita um aumento da área superficial disponível para que ocorra uma maior adesão da HA, o que favorece maior ancoragem mecânica para retenção do agente de união. A aderência dos revestimentos é diretamente controlada pela interação entre a superfície do substrato e a superfície de cada partícula do recobrimento, bem como o processo de fusão utilizado. No entanto, pode-se notar que a qualidade e o número das partículas que se aderem aos substratos são influenciados pela rugosidade superficial e molhamento da superfície.

Abaixo na Figura 4.10 é apresentado os valores para a rugosidade superficial das amostras de acordo com cada etapa da pesquisa.

4 Resultados e Discussões



Na Figura 4.10 são apresentados os valores de rugosidade (R_a) para os ensaios realizados em função das condições das amostras: sendo essas a liga de titânio em formato cilíndrico sem alteração superficial, e da forma como foi recebida; a liga de titânio com jateamento superficial, é uma parte do processo de revestimento, melhorar a abrasividade e aderência do recobrimento chamado de ancoramento mecânico; as amostras de titânio com recobrimento sem intervenção de jateamento superficial; amostras de titânio com recobrimento em superfície jateada.

A diferença mostrada no gráfico é explicada pelo fato da condição superficial da amostra, para o CP – SJ- SR (corpo de prova sem jateamento superficial e sem recobrimento) o mesmo está na forma como foi confeccionado, ou seja, material fornecido logo após o processo de fabricação. Para o CP – SJ – CR (corpo de prova sem jateamento e com recobrimento) foi feito o processo experimental de recobrimento com hidroxiapatita, estes corpos de prova puderam ser recobertos, mas com baixa aderência do revestimento, nota-se que a rugosidade é baixa quando comparada aos processos que receberam jateamento superficial e revestimento posterior.

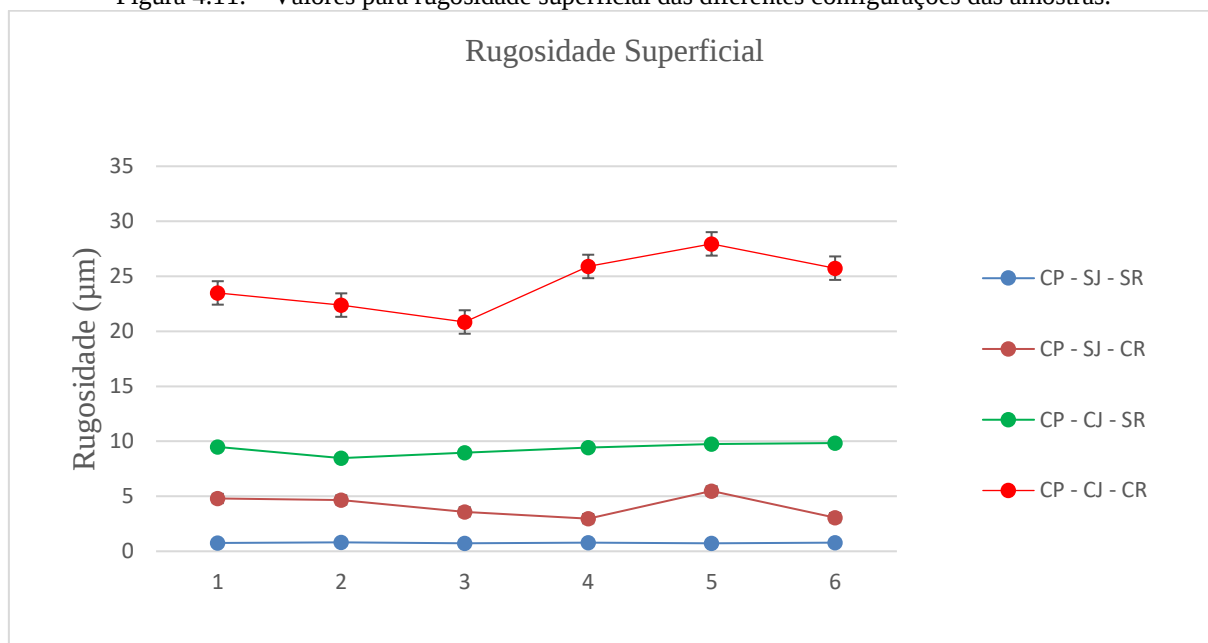
A rugosidade é expressivamente aumentada com o jateamento superficial, técnica necessária para peças que recebem algum tipo de revestimento, a figura acima apresenta um corpo de prova que recebeu jateamento superficial e teve uma rugosidade maior quando comparado ao corpo de prova que recebeu o revestimento sem o jateamento. O CP – CJ – SR

4 Resultados e Discussões

obteve valores de rugosidade entre 8 e 10 micras o que é benéfico no sistema de implantes pois fornece capacidade de integração com o osso.

Quando realizado o jateamento e posteriormente o revestimento os valores são aumentados, o que torna uma condição excelente pois pode promover uma maior interação entre o osso e o implante. Os CP – CJ – CR (corpos de prova com jateamento superficial e com revestimento) possuem valores de rugosidade média acima de 25 micras como pode ser visto na Figura 4.11, onde foi coletado para uma mesma amostra seis medidas distintas ao redor da superfície. Os valores se mantem baixos para os corpos de prova que não receberam alteração superficial pelo jateamento.

Figura 4.11. – Valores para rugosidade superficial das diferentes configurações das amostras.



Fonte: Autor (2020)

Pode se notar que a rugosidade é aumentada quando realizado a deposição da hidroxiapatita pelo processo de aspersão térmica, este fator está relacionado com o perfil de rugosidade formado após o jateamento abrasivo. O revestimento adere ao substrato jateado, permanecendo no mesmo formato. Além deste fator em uma parte das amostras foi realizado o jateamento superficial com o objetivo de aumentar a rugosidade para que a aderência pudesse ser ainda maior, o objetivo de acordo com o gráfico da Figura 4.10 foi alcançado, sem o jateamento não é possível ou ele é muito fraco, o ancoramento mecânico das partículas do revestimento.

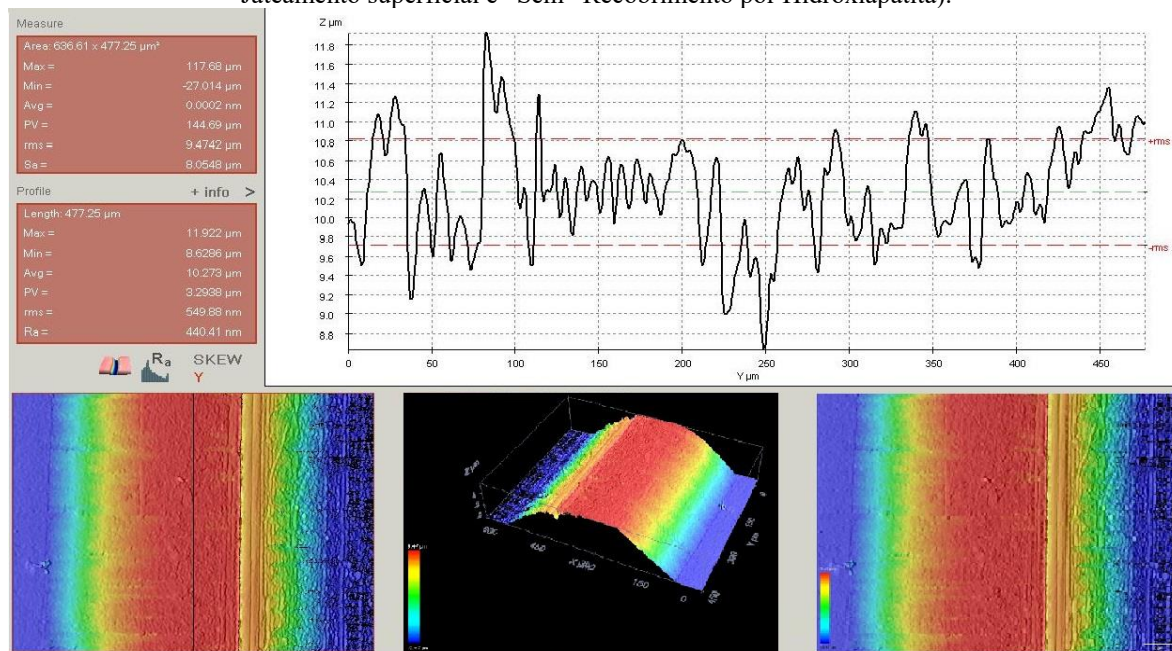
4.4.2. Resultados das análises de microscopia confocal

Nesta fase de análise, optou-se por investigar o acabamento e a rugosidade superficial por microscopia confocal, a fim de correlacionar, posteriormente, com os resultados do módulo de cisalhamento (G). Para avaliar o acabamento superficial, foi mensurada a rugosidade média superficial (RMS) após o processo de recobrimento, cuja finalidade era verificar as variáveis que apresentaram maiores influências, além de verificar o perfil do acabamento mensurado pelo microscópio confocal para identificar como ocorreu o revestimento.

O microscópio confocal foi utilizado para avaliar a rugosidade de superfície. Selecionou-se uma lente objetiva de 20X, obtendo um aumento final de 100X, conectada a um computador com um software específico, fornecendo uma imagem tridimensional com o tamanho de 636,61 por 477,25 μm . As imagens foram realizadas nas áreas centrais de cada amostra, e foi obtido um valor numérico de rugosidade de superfície em μm .

A Figura 4.12 apresenta as medidas de rugosidade e os valores obtidos pela microscopia, com o intuito de avaliar os parâmetros das variações no RMS determinados e quais propiciaram melhor acabamento superficial.

Figura 4.12. – Comparação do acabamento superficial no CP – SJ-SR (Corpo de prova liga de Ti “Sem” Jateamento superficial e “Sem” Recobrimento por Hidroxiapatita).



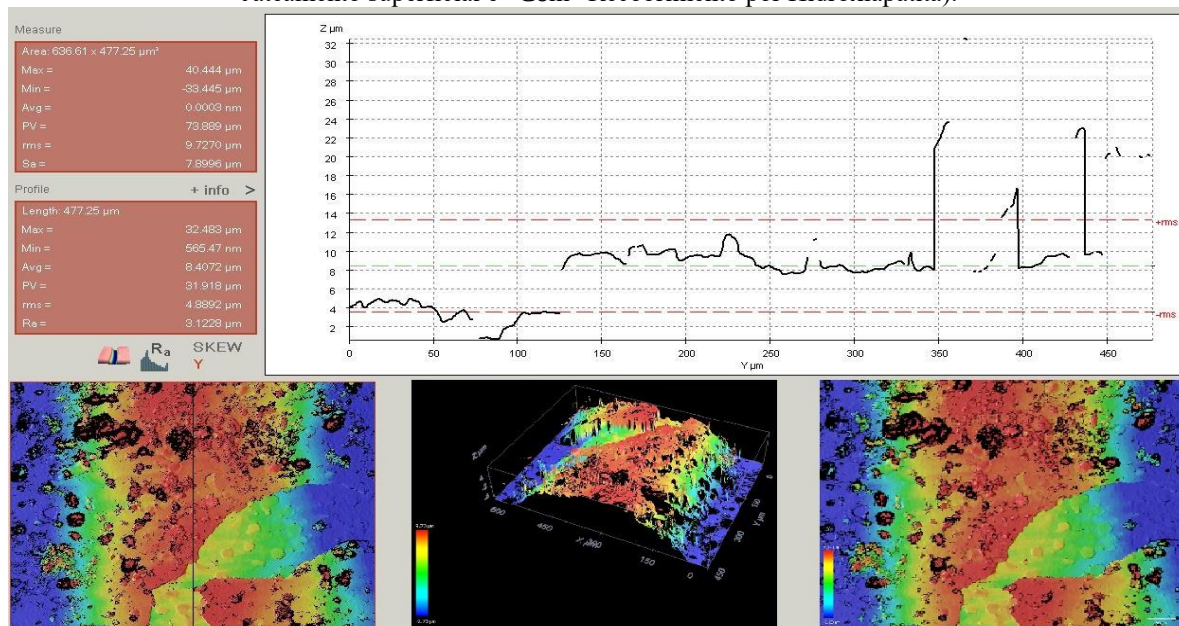
Fonte: Autor (2020)

Ao realizar a comparação da rugosidade dos corpos de prova sem jateamento superficial e sem recobrimento, Figura 4.12 com os corpos de prova que receberam recobrimento sem

4 Resultados e Discussões

jateamento superficial como aquele da Figura 4.13, os valores identificados para rugosidade, não há uma alteração significativa, ou seja, a rugosidade média permanece em torno de (9,6 μm).

Figura 4.13. – Comparação do acabamento superficial no CP – SJ-CR (Corpo de prova liga de Ti “Sem” Jateamento superficial e “Com” Recobrimento por Hidroxiapatita).

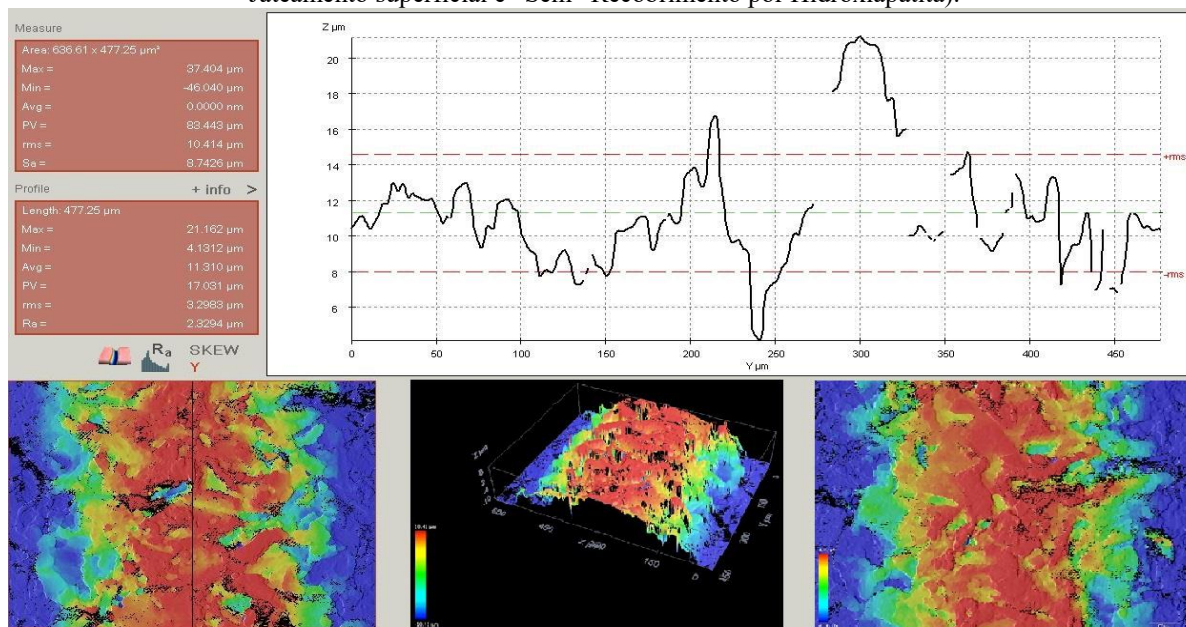


Fonte: Autor (2020)

Na Figura 4.14 são apresentados os dados de microscopia confocal das amostras de superfície do corpo de prova com jateamento e sem recobrimento, o gráfico dispõe de valores de rugosidade onde o equipamento já não faz uma leitura precisa devido à grande alteração superficial que pode chegar ao rms de 9,72 μm .

4 Resultados e Discussões

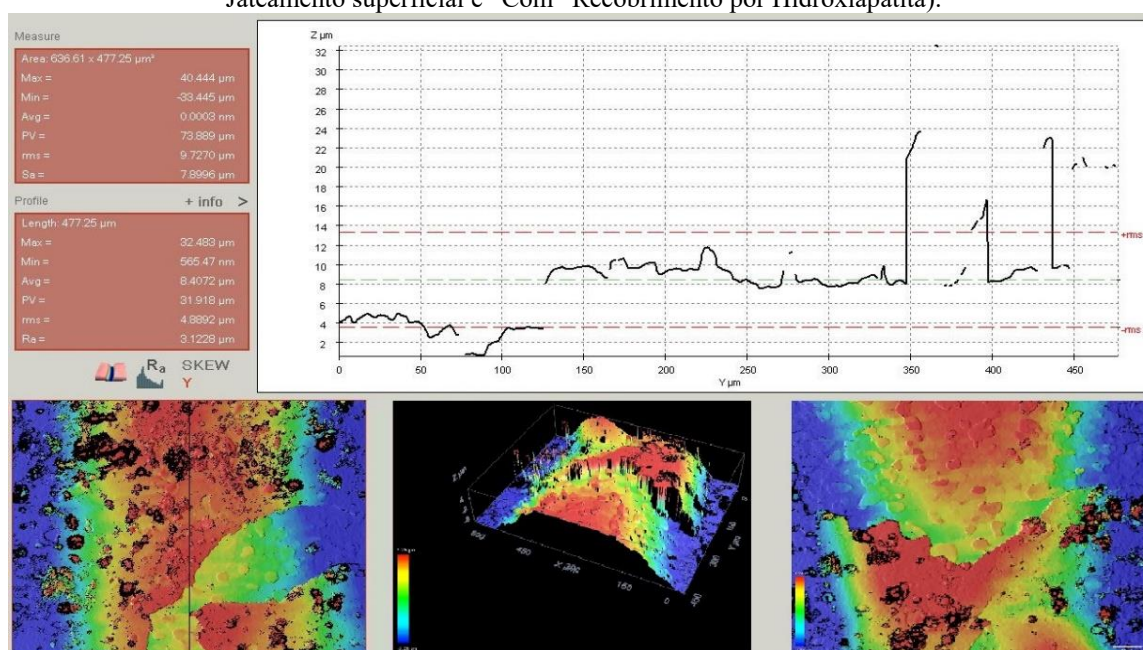
Figura 4.14. – Comparação do acabamento superficial no CP – CJ-SR (Corpo de prova liga de Ti “Com” Jateamento superficial e “Sem” Recobrimento por Hidroxiapatita).



Fonte: Autor (2019)

Na Figura 4.15 é mostrado um corpo de prova que não sofreu jateamento superficial, porem após o recobrimento com a hidroxiapatita pelo método de aspersão térmica nota-se uma rugosidade semelhante aos corpos de prova que foram submetidos ao jateamento, tal fato se dá em função do impacto causado pela partícula de hidroxiapatita logo após o aquecimento pela tocha.

Figura 4.15. – Comparação do acabamento superficial no CP – SJ-CR (Corpo de prova liga de Ti “Sem” Jateamento superficial e “Com” Recobrimento por Hidroxiapatita).

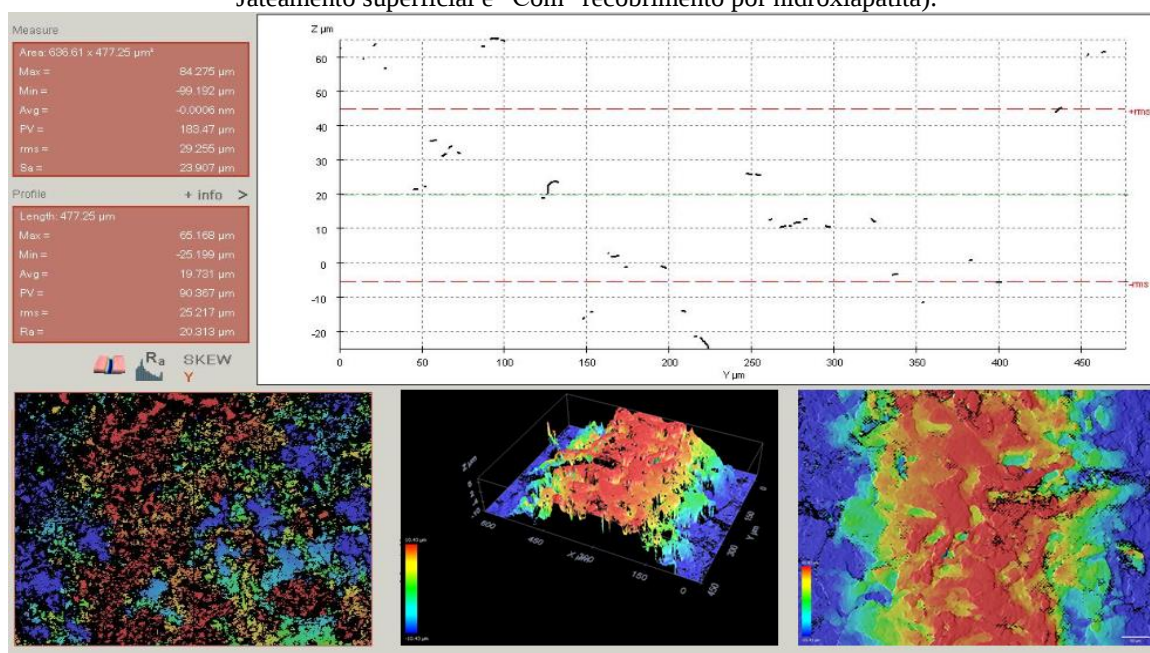


Fonte: Autor (2020)

4 Resultados e Discussões

Houve um aumento significativo da rugosidade no grupo dos corpos de prova que sofreram o jateamento superficial e posteriormente o recobrimento com hidroxiapatita (29,256 μm) quando comparado ao grupo sem jateamento (9,4742 μm) Figura 4.16.

Figura 4.16. – Comparação do acabamento superficial no CP – CJ-CR (Corpo de prova liga de Ti “Com” Jateamento superficial e “Com” recobrimento por hidroxiapatita).



Fonte: Autor (2020)

Observa-se na Figura 4.16 que não há resolução possível para este equipamento visto que a média da distância vertical máxima entre os picos mais altos e os vales mais baixos expressos pelo parâmetro R_y , estão muito mais destacados nesta condição de revestimento, o que denota uma superfície com perfil agudo rugoso, o que pode favorecer a osseointegração quando implantado em pacientes.

Fazer a deposição de hidroxiapatita sem o jateamento aumentou a rugosidade superficial, porém não garante o ancoramento mecânico das partículas ao substrato. O jateamento abrasivo é uma etapa de preparação fundamental para o revestimento com aspersão térmica pois ele garante a fixação mecânica das partículas no substrato. Sem jateamento não há como garantir que o revestimento seja eficiente, resistente pois pode ocorrer o deslocamento.

4.5. Resultados do recobrimento por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas pelo equipamento Zeiss, modelo EVO LS1. As medições foram feitas com ampliações de até 2500

4 Resultados e Discussões

x para um corte longitudinal das amostras, buscando entender o mecanismo de adesão entre o substrato e o revestimento depositado, analisar ainda o formato das partículas, defeitos do processo de aspersão, como falta de fusão, superfícies não recobertas trincas e poros, que poderiam comprometer o desempenho do revestimento.

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do substrato de Ti-6Al-4V jateada e recobertas, foram feitas para analisar a configuração da estrutura formada, com o intuito de se conhecer melhor a morfologia das amostras depositadas, deste modo, as medidas realizadas dos corpos de prova, também foram feitas para que assim pudesse ser feita a análise da diferença existente na superfície das amostras.

As micrografias das amostras de liga de titânio, obtidas por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas a seguir nas Figura 4.17 a Figura 4.23.

Figura 4.17. – MEV de superfície da liga de titânio sem alterações superficiais



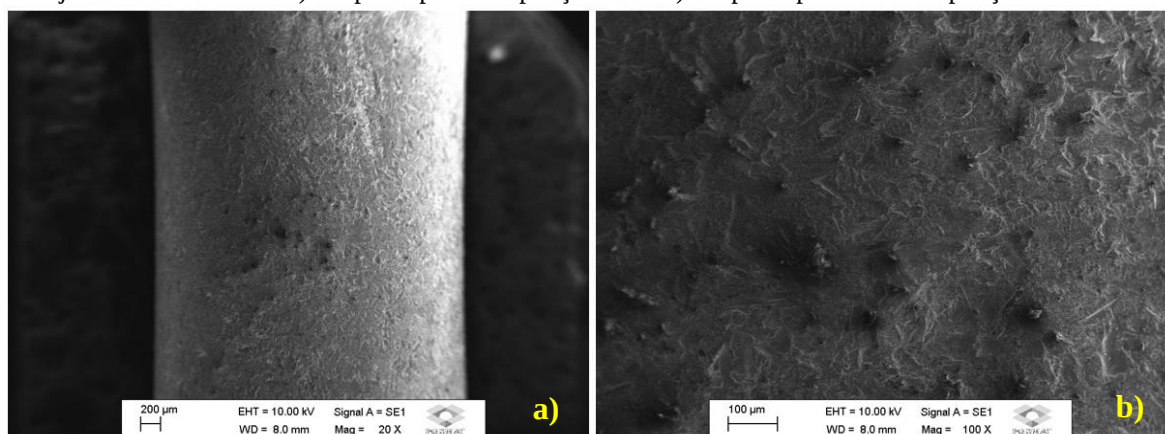
Fonte: Autor (2020)

A Figura 4.17 mostra uma das imagens obtidas por MEV da topografia dos corpos de prova de liga de titânio sem nenhuma alteração superficial.

A Figura 4.18 mostra a microestrutura da liga de Ti, obtida por microscopia ótica em dois aumentos distintos de 20 e 100 X respectivamente, o corpo de prova desta figura foi jateado, alterando assim a superfície.

4 Resultados e Discussões

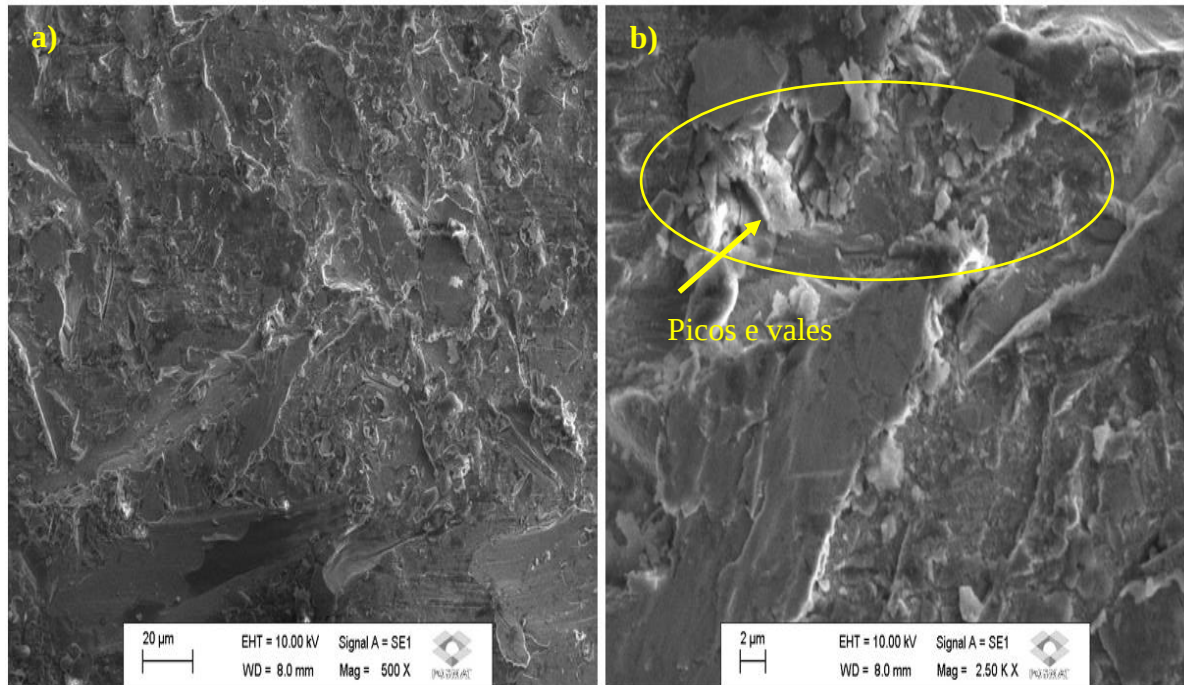
Figura 4.18. – Micrografia obtida por FESEM da superfície da textura de superfície da liga Ti-6Al-4V após jateamento abrasivo. a) Corpo de prova ampliação 20X. b) Corpo de prova com ampliação de 100X



Fonte: Autor (2020)

As imagens não incluem quaisquer sinais gerados por elétrons retroespalhados. Através da Figura 4.19 (b) é possível observar que a os danos provocados pelo jateamento na superfície geram aumento da rugosidade e consequentemente da área superficial no substrato, desta maneira espera-se uma melhor fixação do revestimento de HA sobre o substrato.

Figura 4.19. – Superfície da liga Ti-6Al-4V após jateamento superficial. a) Corpo de prova com ampliação 500X. b) Corpo de prova ampliação de 2500X

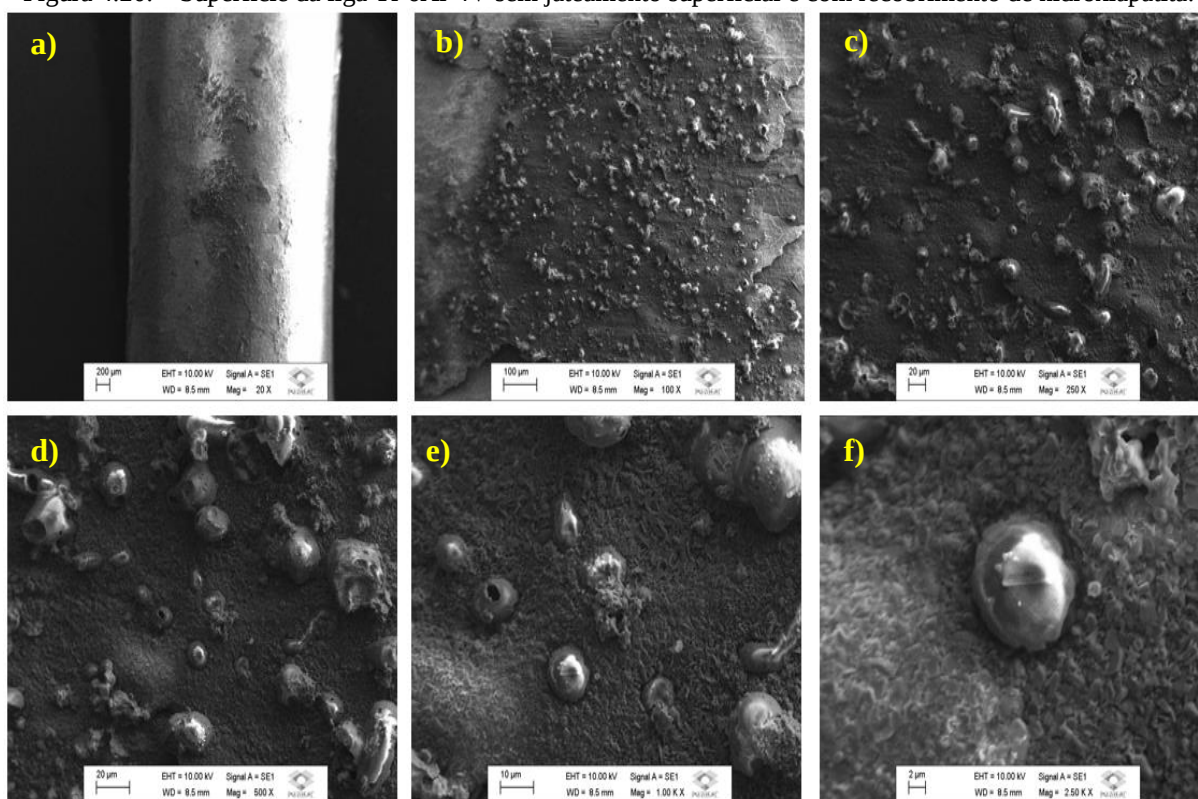


Fonte: Autor (2020)

Observa-se nas Figura 4.19 (a) e Figura 4.19 (b) uma microestrutura composta de picos e vales contendo bandas de deformação decorrentes do processo de jateamento. Esse material apresenta uma estrutura rugosa apropriada para aderência de um revestimento.

4 Resultados e Discussões

Figura 4.20. – Superfície da liga Ti-6Al-4V sem jateamento superficial e com recobrimento de hidroxiapatita.



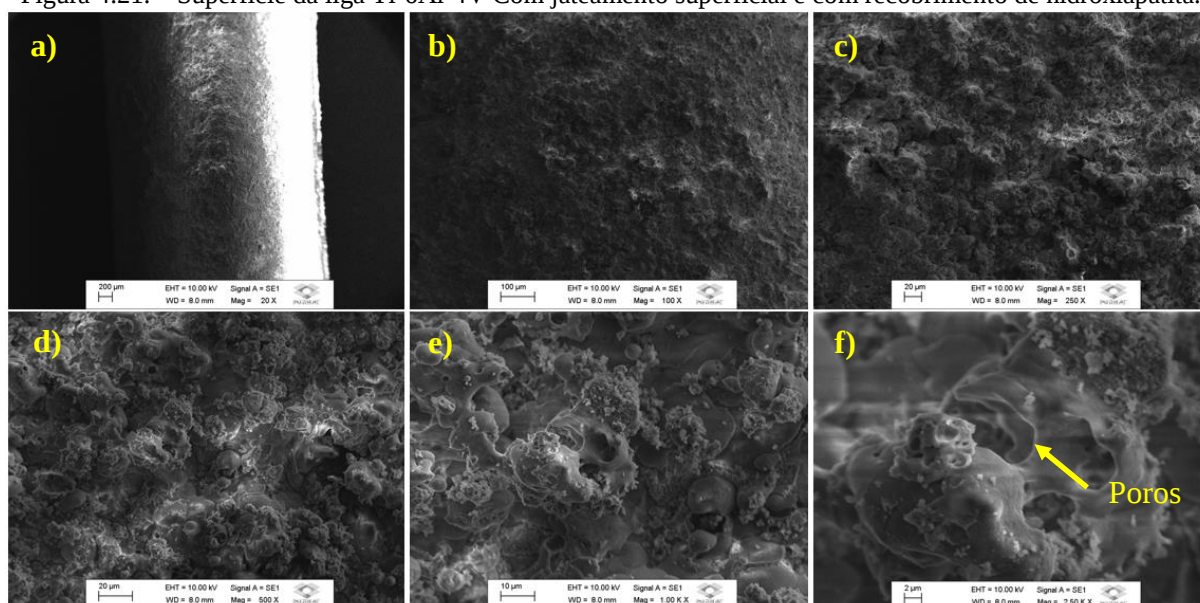
Fonte: Autor (2020)

Nas imagens de MEV da Figura 4.20 vê-se uma sequência de um corpo de prova que não sofreu jateamento superficial e que foi recoberto com hidroxiapatita por aspersão térmica, nestas imagens é possível verificar a presença de partículas esféricas, comuns do processo de atomização. Na imagem (b) é possível observar a formação de uma camada, proveniente de um excesso de material, nas imagens (d), (e) e (f) nota-se a formação de um revestimento da hidroxiapatita no substrato.

Um dos parâmetros que afetam o processo de aspersão térmica é a forma de dispersão e as características das partículas do pó. As partículas do pó da hidroxiapatita possuem diâmetro 7,8 a 8,8 μ m e estão de acordo com o especificado na literatura.

A morfologia superficial do substrato recoberto por hidroxiapatita analisados por MEV, vê-se a extensão do material depositado através da área revestida conforme a Figura 4.21, bem como a morfologia das partículas aplicadas.

Figura 4.21. – Superfície da liga Ti-6Al-4V Com jateamento superficial e com recobrimento de hidroxiapatita.

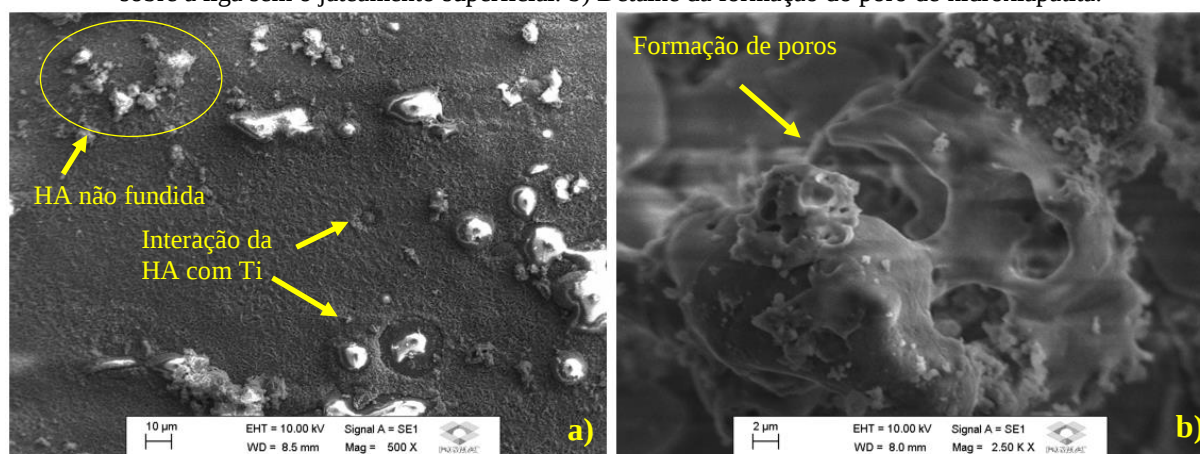


Fonte: Autor (2020)

As imagens (c), (d) e (e) da Figura 4.21 mostram os resultados da análise por microscopia, que revela a hidroxiapatita com a formação de poros, a compactação e em alguns casos é possível perceber a falta de fusão de parte do material.

Com o conhecimento das micrografias dos recobrimentos nos dois tipos de superfície utilizados para o revestimento da hidroxiapatita sobre o substrato, onde a imagem realizada na posição indicado pela Figura 4.22 mostrou a formação de poros e cavidades, foi possível também perceber a formação de partículas de HA que não foram totalmente fundidas. A partir da Figura 4.22, identificou-se nas amostras a hidroxiapatita fundida bem como a formação de poros na superfície das amostras recobertas.

Figura 4.22. – Identificação da hidroxiapatita fundida com a liga Ti-6Al-4V. a) Recobrimento de hidroxiapatita sobre a liga sem o jateamento superficial. b) Detalhe da formação do poro de hidroxiapatita.



Fonte: Autor (2020)

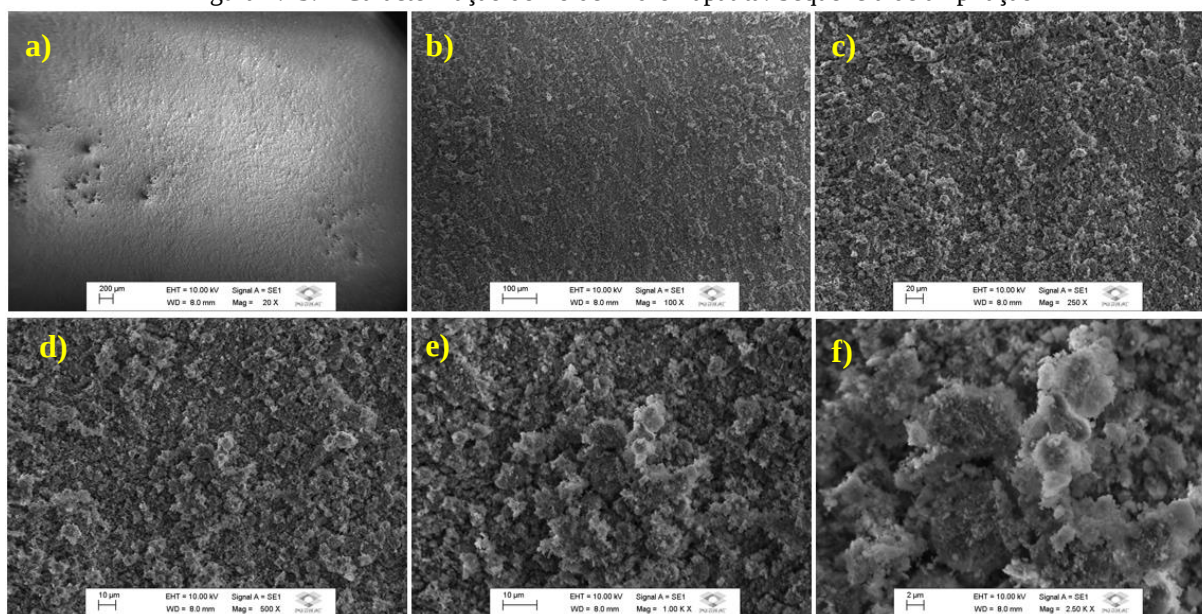
4 Resultados e Discussões

Uma das variáveis do processo de revestimento é a distância de aplicação, ou seja, a distância entre o bocal do aspersor e o substrato, conforme esquematizado na Figura 3.15.

Pode-se notar que utilizando a técnica de aspersão térmica para o recobrimento ocorreu o espalhamento das partículas sob impacto na superfície do substrato de Ti e, observando-se a Figura 4.22 (a), nota-se que ocorre o espalhamento com pontos de ancoragem na superfície que são considerados excelentes no processo de fixação, enquanto que a partes não fundidas são consideradas indesejáveis no processo de revestimento.

Como se pode notar pelas Figura 4.21 e Figura 4.22, existe uma forte dependência dessas duas características, a fixação e a falta de fusão, e elas estão ligadas a distância de aplicação do jato apresentada por diversos fatores como, o pó de hidroxiapatita não passou pelo interior da chama, pela temperatura da queima estar abaixo de 3100 °C, por problemas no equipamento e principalmente pela seleção incorreta dos parâmetros de aspersão térmica. Para a menor distância resulta em partículas não fundidas, indicando que houve um curto espaço de tempo de residência e baixa velocidade de impacto, visto que mesmo as partículas parcialmente fundidas, não tiveram um bom espalhamento sobre a superfície do substrato.

Figura 4.23. – Caracterização do Pó de Hidroxiapatita. Sequência de ampliação



Fonte: Autor (2020)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na verificação da morfologia e da superfície das amostras conforme descrito na Figura 4.23 a) aglomerado de hidroxiapatita com ampliação de 20x. b) microestrutura e a composição do aglomerado. c) porta amostra com pó depositado em sua superfície. d) aglomerado de hidroxiapatita após a maceração. e)

4 Resultados e Discussões

microscopia do pó disperso manualmente com ampliação de 1000x. f) porosidade do pó de hidroxiapatita com aumento de 2500x. Elas são mostradas a partir de imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura, sendo uma sequência da ampliação de 20X a 2500X, com base nas imagens obtidas é possível visualizar a existência de partículas na forma de esferas, com dimensões muito pequenas e grandes aglomerados de partículas.

Também é plausível conferir irregularidades na superfície dos cristalitos maiores, evidenciando a existência de uma nanoestrutura, o que exige que mesmo sendo um material particulado sua composição apresenta uma forma porosa.

4.6. Análise por EDS

O desenvolvimento de materiais requer um estudo minucioso das suas características, neste trabalho utilizou-se a técnica de energia dispersiva para entendimento dos principais elementos e a complementação da composição química da hidroxiapatita

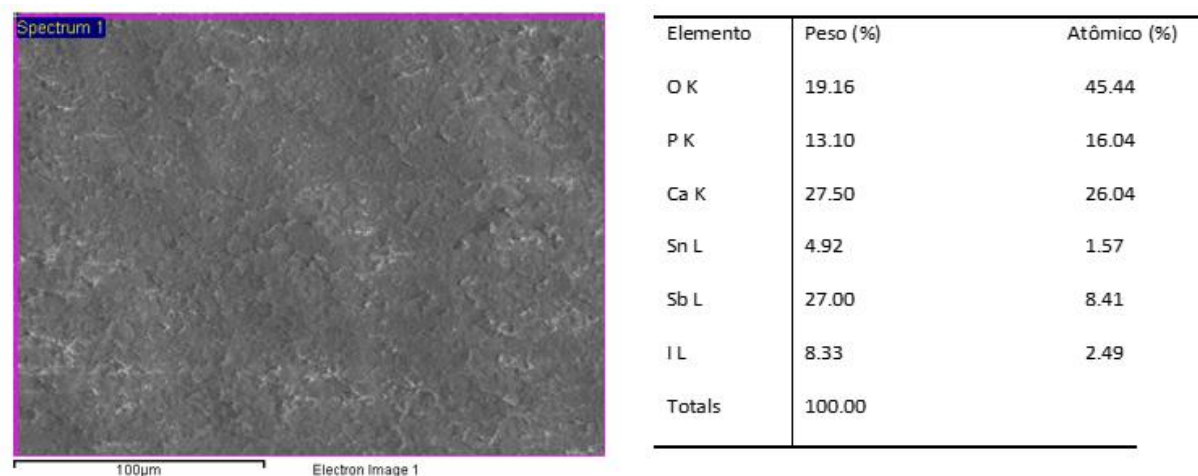
4.6.1. Espectro do recobrimento de Hidroxiapatita

A Figura 4.24 apresenta a área da superfície recoberta que foi investigada por EDS e a análise química dos elementos presentes. Nesta análise foram reveladas a presença de fósforo, cálcio e oxigênio como esperado, porém outros elementos surgiram no espectro que foram identificados como provenientes da síntese da hidroxiapatita, e que neste estudo serão descartados da análise, quanto aos componentes em estudo, estes apresentaram valores próximos da composição nominal da hidroxiapatita.

O espectro mostrado na Figura 4.24 foi obtido por análise de dispersão de energia com raio-X nesta técnica pode-se avaliar a estrutura e composição química do material através dos percentuais dos elementos químicos presentes. Na tabela encontra-se os elementos químicos presentes no ponto de coleta presentes neste composto de hidroxiapatita em que o padrão é $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$.

4 Resultados e Discussões

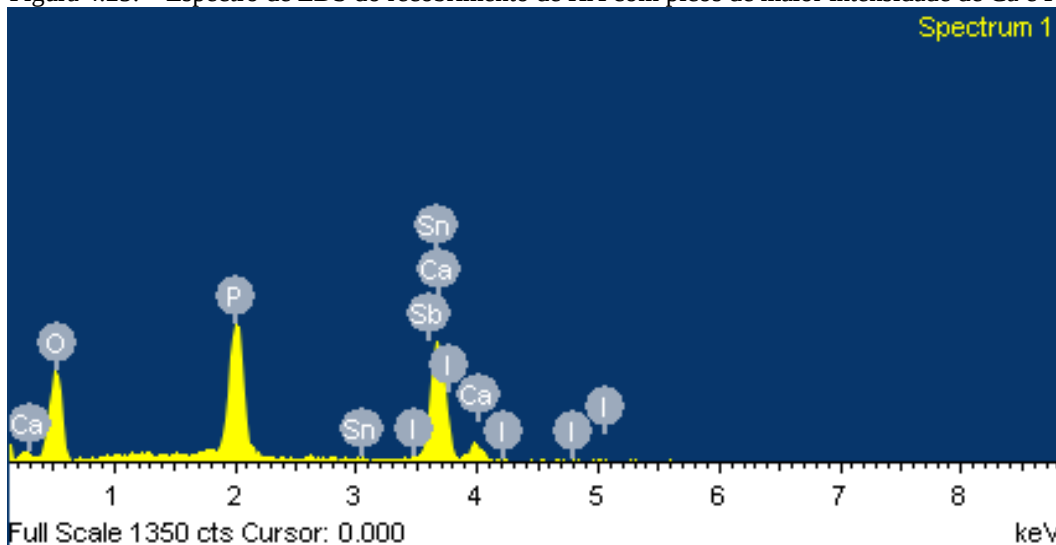
Figura 4.24. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS do recobrimento de HA com valores dos elementos de Ca e P



Fonte: Autor (2020)

A Figura 4.25 mostra o espectro de EDS da superfície da camada recoberta onde pode ser observado os picos relativos aos elementos de maior intensidade como o Ca, O, e P como já era esperado. Vale ressaltar que outros elementos surgiram na espectroscopia e que foram identificados como sendo da síntese da hidroxiapatita, mais uma vez observado.

Figura 4.25. – Espectro de EDS do recobrimento de HA com picos de maior intensidade de Ca e P.



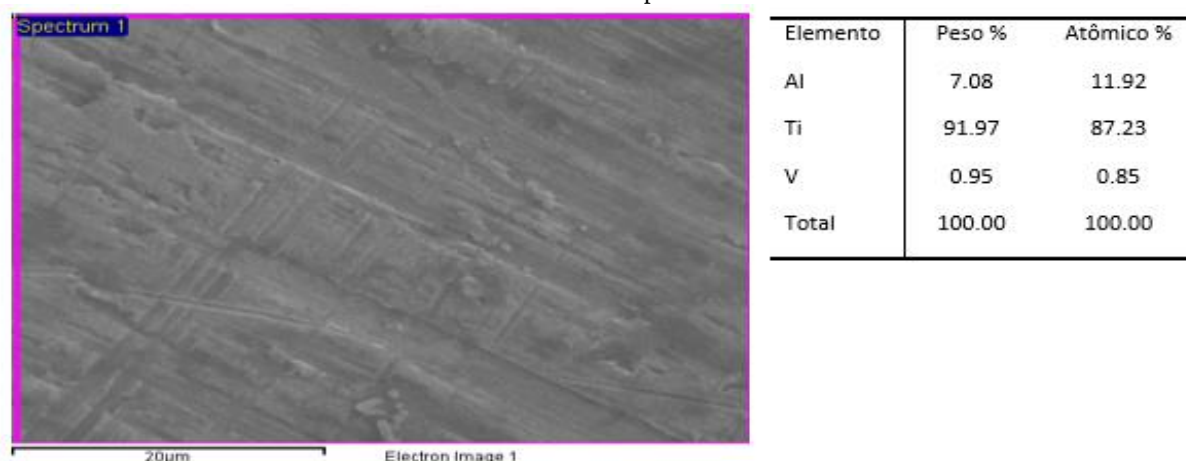
Fonte: Autor (2019)

4.6.2. Espectro da liga de titânio Ti-6Al-4V

A Figura 4.26 apresenta a região da superfície de uma das amostras da liga Ti6Al4V analisadas por EDS, estas imagens são de amostras que não receberam jateamento superficial, são encontrados somente os elementos da liga de titânio.

4 Resultados e Discussões

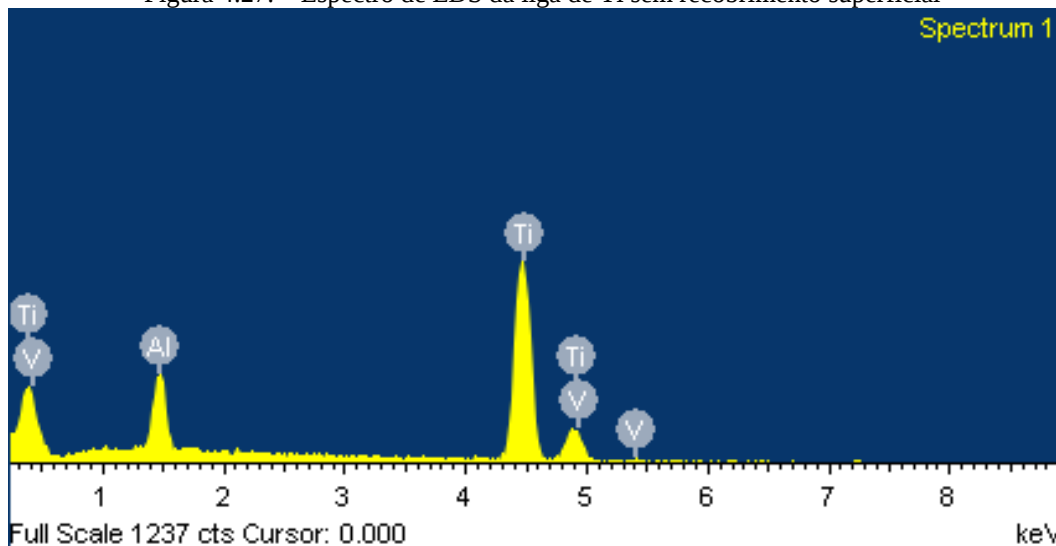
Figura 4.26. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS da liga de titânio sem jateamento e sem recobrimento superficial



Fonte: Autor (2020)

A Figura 4.27 mostra o EDS obtido após a microanálise de superfície, onde se observa a sobreposição dos picos dos elementos químicos, resultando na confirmação da presença dos elementos Ti, Al e V e mostrou que a composição química está de acordo com a especificação da norma ASTM F136, conforme estabelecido neste trabalho, como sendo a liga de Ti-6Al-4V. Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes na amostra e a intensidade dos picos está associada com a concentração de cada elemento.

Figura 4.27. – Espectro de EDS da liga de Ti sem recobrimento superficial



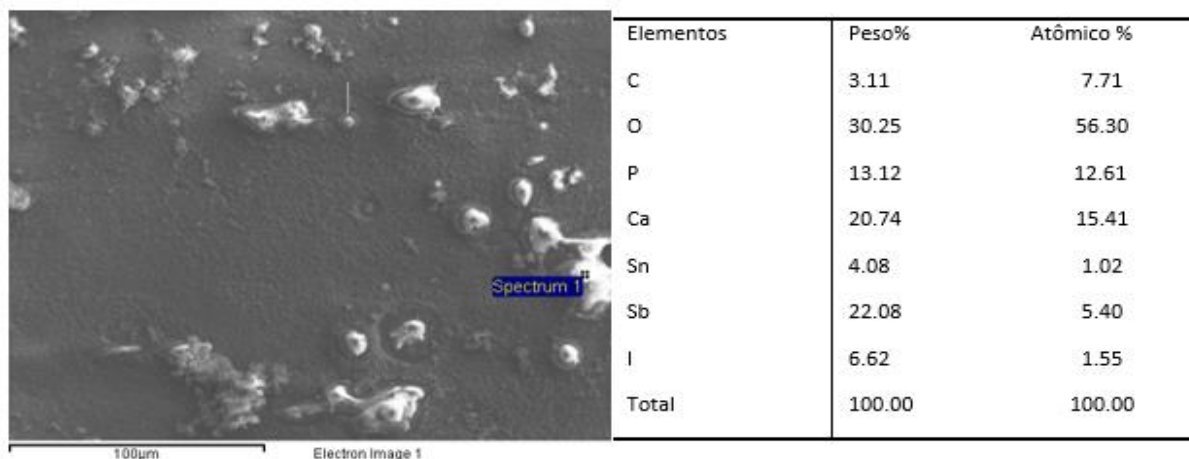
Fonte: Autor (2020)

A Figura 4.28 apresenta o espectro obtido por EDS e a Tabela à esquerda mostra os resultados da microanálise semi-quantitativa, por EDS. Observa-se a presença de Ca, P e O, presentes na estrutura da hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A presença de outros materiais é proveniente da síntese de hidroxiapatita, os outros compostos contendo materiais que não são

4 Resultados e Discussões

provenientes deste substrato e recobrimento devem neste momento serem descartados devido a alguns elementos podem ser contaminantes do ambiente, processo de preparação dos corpos de prova (preparação metalográfica), chama do processo, etc.

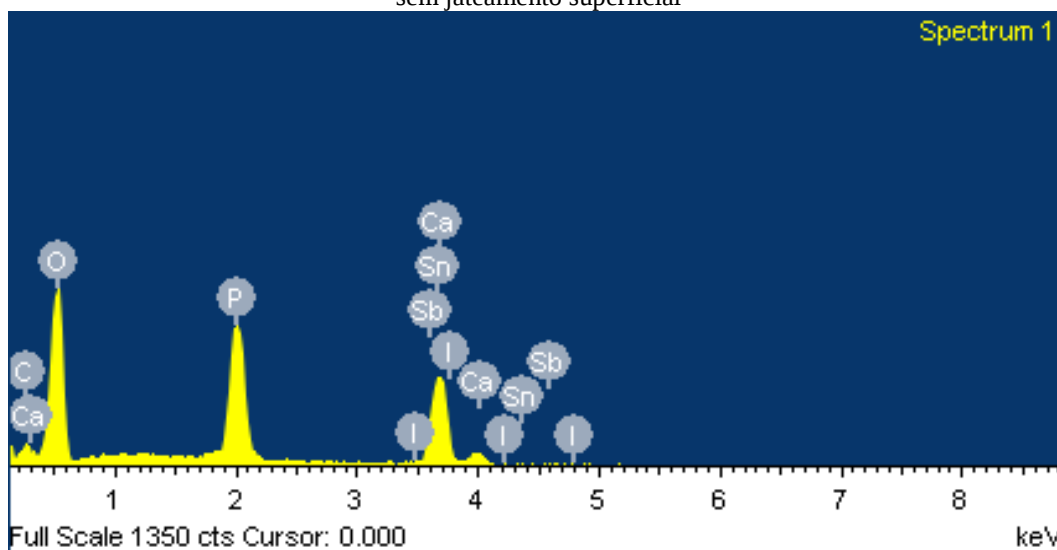
Figura 4.28. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS da liga de titânio sem jateamento com recobrimento



Fonte: Autor (2020)

As partículas parcialmente fundidas não foram capazes de aderir totalmente na superfície do substrato, dando origem a grandes ondulações e, portanto, causam maior rugosidade no revestimento. Na Figura 4.29 são demonstrados os elementos presentes na liga analisada.

Figura 4.29. – Espectro de EDS da liga de Ti com recobrimento superficial de hidroxiapatita para o substrato sem jateamento superficial



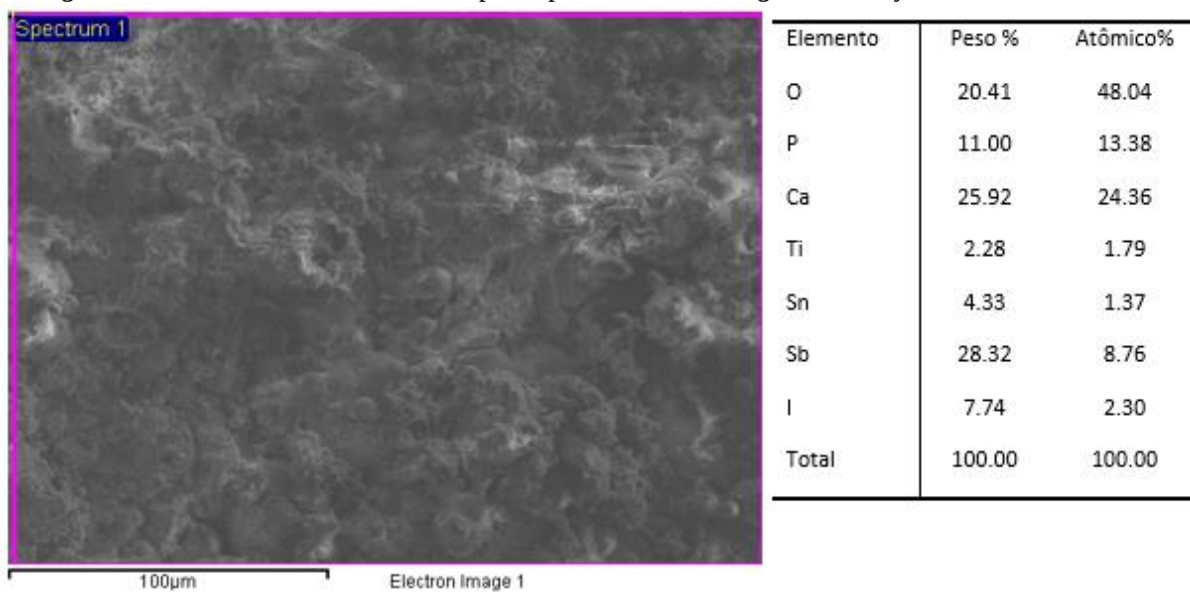
Fonte: Autor (2020)

A superfície do corpo de prova da liga em estudo, tanto para as amostras preparadas por jateamento superficial quanto as que não receberam o jateamento na superfície, exibiram

4 Resultados e Discussões

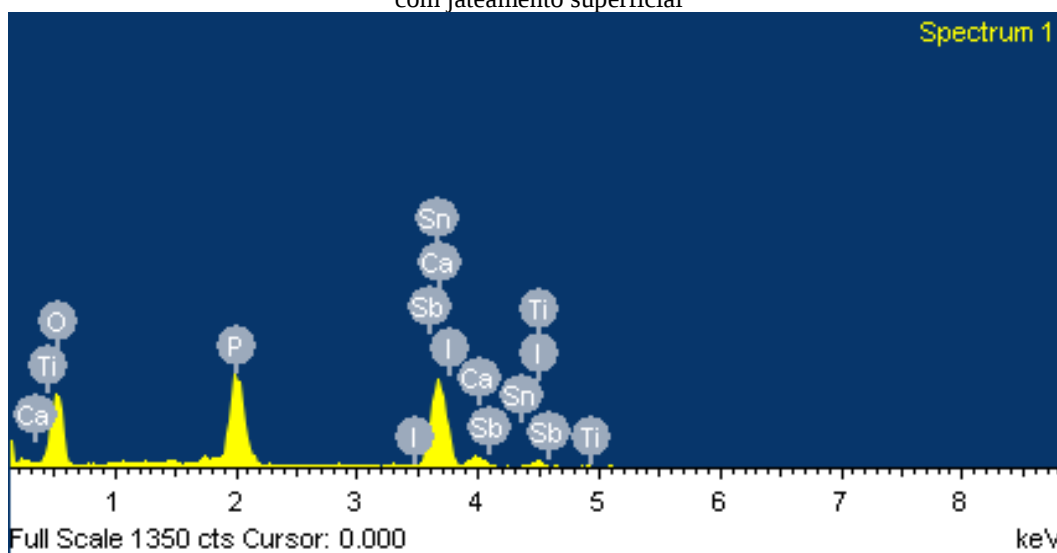
materiais diferentes provenientes da contaminação do processo como pode ser visto na Figura 4.30 e Figura 4.31. Quanto ao revestimento em todas as amostras recobertas houve a deficiência em alguns pontos das amostras, o que sugere uma melhoria no processo de aspersão térmica, especificamente na forma de alimentação do pó para o recobrimento.

Figura 4.30. – Ponto de coleta dos dados por Espectro de EDS da liga de titânio jateada com recobrimento



Fonte: Autor (2020)

Figura 4.31. – Espectro de EDS da liga de Ti com revestimento superficial de hidroxiapatita para o substrato com jateamento superficial



Fonte: Autor (2020)

As Figura 4.30 e Figura 4.31 apresentam o Espectro de Energia Dispersiva (EDS) obtidos após a microanálise de superfície onde observa-se a sobreposição dos picos dos elementos químicos Ti, Ca, O, e P com maior intensidade. Algumas regiões apresentam boa

qualidade no revestimento. Porém, outras regiões dessa mesma amostra apresentaram deficiência no recobrimento, resultado do processo de dispersão da hidroxiapatita na tocha de aspersão térmica. Isto sugere a necessidade do desenvolvimento de um que permita um melhor controle da pulverização durante o recobrimento da superfície com hidroxiapatita.

4.7. Considerações sobre vantagens e desvantagens da técnica utilizada

O titânio possui grande compatibilidade com o corpo humano por ser um biomaterial, apesar de possuir um custo alto em relação a outros metais, possui excelente resistência ao desgaste, corrosão e esforços mecânicos. O titânio possui uma característica que é a transformação alotrópica a 883 °C e nesse ponto altera sua estrutura de HC para CCC.

O titânio possui alta resistência a corrosão devido a formação de uma película de óxidos em sua superfície, sendo a principal delas a formação do dióxido de titânio (TiO_2). Essa formação é acelerada pelo processo de revestimento com hidroxiapatita, que em função da aspersão térmica que utiliza o gás acetileno e oxigênio como combustível para elevar a temperatura, bem como conduzir as partículas da HA em alta velocidade até o substrato.

O titânio é um dos biomateriais mais empregados na medicina isto se dá em função da facilidade de processos de fabricação de formas diversas, facilidade de usinagem, conformação e forjamento, estes fatores foram constatados durante os experimentos nesta pesquisa.

Na preparação superficial do substrato foi empregada uma técnica de jateamento com microesferas de vidro, que foi possível realizar em um equipamento simples pois o material é maleável e sofreu alteração produzindo ampliação da área de contato através das crateras formadas pelo impacto das microesferas de vidro.

Com relação às propriedades mecânicas o titânio apresenta módulo elástico quase três vezes maior que a do osso, portanto, com a aplicação da hidroxiapatita em uma camada fundida superficialmente os ensaios mostraram um aumento de 1 GPa o que é significativamente uma desvantagem quando comparados ao módulo elástico do osso que é baixo, esta situação significaria em uma incompatibilidade entre osso e implante.

A rugosidade do material aumentou, o que era de se esperar devido ao processo utilizado para deposição da hidroxiapatita pelo método de aspersão térmica, portanto quando comparado com a literatura, muitos autores divergem sobre como deve ser a superfície, mas nesta pesquisa

4 Resultados e Discussões

pode-se entender como um benefício a formação da maior rugosidade devido a dar oportunidade para a integração óssea quando este material for submetido a adaptação com o osso.

A técnica empregada nesta pesquisa tem vantagens importantes pois utiliza-se de um dispositivo técnico bem simples (que necessita de melhorias) que produziu amostras com qualidade e principalmente reprodutibilidade. Portanto é necessário enfatizar que para fazer a aplicação da aspersão térmica é necessário haver uma superfície rugosa, caso a superfície não apresente tal característica, não há um ancoramento das partículas para formar a camada de revestimento. Em comparação com a literatura os equipamentos utilizados para recobrimento do substrato de titânio com HA são extremamente caros.

Uma das principais desvantagens da realização do recobrimento de HA sobre a liga de titânio foi a utilização do gás acetileno para potencializar o aquecimento até a fusão do substrato e conduzir as partículas fundidas. Este fato ocorreu devido ao desenvolvimento experimental do equipamento que possuía apenas este gás para realização dos experimentos. Há de se destacar que tal fato pode ser facilmente corrigido com a substituição por um gás inerte ou efetuar melhorias dos parâmetros no equipamento.

5. CONCLUSÕES

As diversas informações obtidas por métodos de caracterização de materiais podem monitorar o nível de qualidade de um determinado processo, e, assegurar a reprodutibilidade de um procedimento. Considerando que experimentos podem ter um custo alto, os custos aplicados neste trabalho puderam ser acessíveis através das alternativas utilizadas nestes experimentos que contou com o auxílio de empresas, bem como estratégias em sua realização que levaram a resultados que foram examinados cuidadosamente em cada fase do processo.

Os métodos convencionais para análise dos revestimentos envolvem trabalhos de fabricação de corpos de prova especiais com ligas de titânio, criação de dispositivos para recobrimento de forma que atendessem a uniformidade e reprodutibilidade dos ensaios.

Uma boa compatibilidade requer que o material de revestimento de hidroxiapatita, seja de excelente qualidade e cristalinidade, porém a hidroxiapatita altamente cristalina e pura requer a utilização de partículas maiores do que o tamanho crítico para se garantir a fusão durante o processo de aspersão. Sob impacto, partículas parcialmente fundidas aderem-se mecanicamente formando uma complexa rede de poros e compactados irregulares. Devido à natureza sólida das partículas e do alto grau de porosidade, ainda assim as propriedades mecânicas se mantiveram, o que pode prevenir ou não interferir num material para implante de reconstrução óssea.

O dispositivo desenvolvido para recobrimento opera em conjunto com o equipamento de aspersão térmica para aplicação de pós nanométricos de hidroxiapatita. Os corpos de prova foram revestidos sob as mesmas condições de velocidade e rotação, garantido confiabilidade no processo de revestimento.

A técnica de aspersão térmica tornou possível a deposição de hidroxiapatita com camadas de baixa porosidade vistas nas imagens MEV, microestrutura homogênea e reduzida quantidade de óxidos, utilizando material nanométrico obtido por moagem. Portanto, a utilização do equipamento HVOF torna viável a deposição de nano materiais, além de otimizar as vantagens normalmente obtidas pelo processo em relação à qualidade microestrutural da camada.

Foi possível produzir recobrimentos uniformes e homogêneos de HA pela técnica de aspersão térmica, sobre uma liga Ti-6Al-4V como substrato que foi posteriormente analisada por vários meios.

5 Conclusões

A formação da camada de hidroxiapatita foi confirmada através das micrografias, EDS, e MEV evidenciando a eficiência do recobrimento.

Com a utilização da técnica de microscopia confocal pode-se verificar que a rugosidade superficial das amostras que foram jateadas com microesfera de vidro aumentaram, desta forma a rugosidade superficial teve aumento significativo e importante para a aderência da HA após o recobrimento pelo processo de aspersão térmica.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que, neste trabalho, a partir de um planejamento de experimentos para recobrir amostras de ligas de titânio com hidroxiapatita, desenvolveu-se um dispositivo que utilizou a técnica de aspersão térmica e obteve-se amostras de Ti-6Al-4V recobertas com hidroxiapatita as quais foram caracterizadas quanto a rugosidade, microestrutura e propriedades mecânicas pelas técnicas de microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura, e ensaios mecânicos para a determinação do módulo de cisalhamento (G). De forma geral os revestimentos apresentaram-se de forma satisfatória com boa qualidade para serem empregados como implantes.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O extensivo uso do titânio e suas ligas especialmente o Ti-6Al-4V em implantes para reconstrução óssea, onde segurança e funcionalidade dos componentes são fundamentais o aprimoramento constante do processo de fabricação de cada um desses componentes fabricados se torna primordial, desta maneira, sugere-se os seguintes estudos.

- Aprimorar a técnica de revestimento por aspersão térmica utilizando processos com custos mais baixos de maneira a atender os requisitos propostos para implantes ósseos. Desenvolver dispositivos que atendam as especificidades de recobrimento por biomateriais de melhor integração óssea.
- Desenvolver novos materiais, cujos módulos elásticos se aproximem cada vez mais do módulo elástico dos ossos com gradiente funcional.
- Usar outros tipos de recobrimento ao substrato de Ti6Al4V que possam ser aceitos no corpo humano de maneira eficiente, proporcionando mais qualidade de vida aos pacientes.
- Desenvolver dispositivos que realizem ensaios para medir a adesão do material de recobrimento no substrato e com isso garantir a integridade dos biomateriais durante a diferentes técnicas cirúrgicas empregadas nas reconstruções ósseas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMMS, I.; KNOWLES, J. Effects of Sintering Conditions on Hydroxyapatite for Use in Medical Applications - a Powder Diffraction Study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, p. 185–188, 1 fev. 1994.

AHMAD, Z. CHAPTER 6 - CORROSION CONTROL BY INHIBITION. In: AHMAD, Z. (Ed.). **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. p. 352–381.

AI, F. et al. Preparation and characterization of hydroxyapatite macrobeads based on pneumatic extrusion dripping. **Ceramics International**, 18 maio 2019.

ANTON, P.; KOSTIANTYN, D. Modelling of Biomaterials Properties Magnesium-Based Alloys. **MM Science Journal**, p. 1952–1958, dez. 2017a.

ANTON, P.; KOSTIANTYN, D. Modelling of Biomaterials Properties Magnesium-Based Alloys. **MM Science Journal**, p. 1952–1958, dez. 2017b.

ATTAR, H. et al. Evaluation of the mechanical and wear properties of titanium produced by three different additive manufacturing methods for biomedical application. **Materials Science and Engineering: A**, v. 760, p. 339–345, 8 jul. 2019.

AVÉS, E. P. et al. Hydroxyapatite coating by sol-gel on Ti-6Al-4V alloy as drug carrier. **Journal Of Materials Science. Materials In Medicine**, v. 20, n. 2, p. 543–547, fev. 2009.

AZEVEDO, C. Microestrutura do Titânio e suas Ligas para Implantes Cirúrgicos. **M and M - Metalurgia and Materiais**, v. 58, p. 445, 1 jul. 2003.

BAGBY, G. W.; JANES, J. M. The effect of compression on the rate of fracture healing using a special plate. **The American Journal of Surgery**, v. 95, n. 5, p. 761–771, 1 maio 1958.

BALAKRISHNAN, A. et al. Hydroxyapatite coatings on NaOH treated Ti–6Al–4V alloy using sol–gel precursor. **Materials Science & Technology**, v. 23, n. 8, p. 1005–1007, ago. 2007a.

BALAKRISHNAN, A. et al. Hydroxyapatite coatings on NaOH treated Ti–6Al–4V alloy using sol–gel precursor. **Materials Science & Technology**, v. 23, n. 8, p. 1005–1007, ago. 2007b.

BALBINOTTI, P. et al. Microstructure development on sintered Ti/HA biocomposites produced by powder metallurgy. **Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 384–393, set. 2011.

BARBAS, A. et al. Development and mechanical characterization of porous titanium bone substitutes. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 9, p. 34–44, 1 maio 2012.

BEGG, H.; RILEY, M.; VILLIERS LOVELOCK, H. Mechanization of the Grit Blasting Process for Thermal Spray Coating Applications: A Parameter Study. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, n. 1/2, p. 12–20, jan. 2016.

BLODGETT, M. P.; NAGY, P. B. Eddy Current Assessment of Near-Surface Residual Stress in Shot-Peened Nickel-Base Superalloys. **Journal of Nondestructive Evaluation**, v. 23, n. 3, p. 107–123, 1 set. 2004.

BOURG, H.; LISLE, A. **Biomaterials Developments and Applications**. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2010.

BRÅNEMARK, P. I. et al. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period. **Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery. Supplementum**, v. 16, p. 1–132, 1977.

BRANEMARK, P.-I. Osseointegration and its experimental background. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 50, n. 3, p. 399–410, 1 set. 1983.

CAHYANTO, A. et al. Fabrication of hydroxyapatite from fish bones waste using reflux method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 172, p. 012006, fev. 2017.

CALLISTER, W. D. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: an introduction, 10e wileyplus + abridged loose-leaf**. Place of publication not identified: WILEY, 2017.

CHAMBARD, M. et al. Effect of the deposition route on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. **Surface and Coatings Technology**, 8th Rencontres Internationales de la Projection Thermique. v. 371, p. 68–77, 15 ago. 2019.

CHANDRAN, S.; JOHN, A. Osseointegration of osteoporotic bone implants: Role of stem cells, Silica and Strontium - A concise review. **Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma**, 4 ago. 2018.

CHAUDHARI, A. A. et al. Future Prospects for Scaffolding Methods and Biomaterials in Skin Tissue Engineering: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 12, p. 1–31, dez. 2016.

CHELLINI, F. et al. Mesenchymal stromal cell and osteoblast responses to oxidized titanium surfaces pre-treated with $\lambda = 808$ nm GaAlAs diode laser or chlorhexidine: in vitro study. **Lasers In Medical Science**, v. 32, n. 6, p. 1309–1320, ago. 2017.

CLÁUDIO, R. A. et al. Fatigue life prediction of shot peened components. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 20, n. 1–2, p. 99–105, jan. 2008.

Company introduction of Flame Spray Technologies (FST). Disponível em: <<https://www.fst.nl/about/company-introduction/>>. Acesso em: 21 jul. 2019.

COSTA, M. Y. P. et al. Evaluation of shot peening on the fatigue strength of anodized Ti-6Al-4V alloy. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 107–109, mar. 2006.

CRONIER, P. et al. The concept of locking plates. **Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research**, PROCEEDINGS OF SOO ANNUAL MEETING, Rennes, June 2009. v. 96, n. 4, Supplement, p. S17–S36, 1 jun. 2010.

DACULSI, G.; LEGEROS, R. Z.; DEUDON, C. Scanning and transmission electron microscopy, and electron probe analysis of the interface between implants and host bone. Osseo-coalescence versus osseo-integration. **Scanning Microscopy**, v. 4, n. 2, p. 309–314, jun. 1990.

DANTAS RODRIGUES, L. **Medição de tensões residuais em tubos visando a determinação de esforços em dutos enterrados**. MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA—Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 16 abr. 2007.

DAVIS, J. R.; THERMAL SPRAY SOCIETY (EDS.). **Handbook of thermal spray technology**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004.

DAVISON, R. M. et al. A review of worldwide developments in stainless steels. **Materials & Design**, v. 7, n. 3, p. 111–119, 1 maio 1986.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. 3. edition ed. London: The Minerological Society, 2013.

DONARUMA, L. G. Definitions in biomaterials, D. F. Williams, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1987, 72 pp. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, v. 26, n. 9, p. 414–414, 1988.

DOROZHUKIN, S. V. Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 1, n. 1, p. 22–107, 30 nov. 2010.

DUCHEYNE, P. et al. Bioactive materials, mechanisms and bioengineering consideration. **Bone-Bonding Biomaterials**, p. 1–12, 1 jan. 1992.

ECKERSLEY, J. S.; CHAMPAIGNE, J. **Shot peening: theory and application**. Gournay-Sur-Marne, France: IITT-International, 1991.

EL FEKI, H.; SAVARIAULT, J. M.; BEN SALAH, A. Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite: $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_4.5(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 287, n. 1, p. 114–120, 1 jun. 1999.

EVANS, G. P. et al. Microhardness and Young's modulus in cortical bone exhibiting a wide range of mineral volume fractions, and in a bone analogue. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, n. 1, p. 38–43, 1 jun. 1990.

F04 COMMITTEE. **Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)**. [s.l.] ASTM International, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?F136-13>>. Acesso em: 24 nov. 2020.

FAHSAI KANTAWONG et al. Reprogramming of mouse fibroblasts into neural lineage cells using biomaterials. **BioImpacts**, v. 8, n. 2, p. 129–138, abr. 2018.

Folha de dados do material ASM. Disponível em: <<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTP641>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

FRIGG, R. Development of the Locking Compression Plate. **Injury**, Locking Compression Plate - LCP - A New AO Principle. v. 34, p. 6–10, 1 nov. 2003.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 1 maio 2009.

GEETHA MANIVASAGAM, D. D. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention -A Review. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, p. 40–54, 2010.

GHASEMI-MOBARAKEH, L. et al. Key terminology in biomaterials and biocompatibility. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, v. 10, p. 45–50, 1 jun. 2019.

GKOMOZA, P. et al. Comparative study of structure and properties of thermal spray coatings using conventional and nanostructured hydroxyapatite powder, for applications in medical implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 357, p. 748–758, 15 jan. 2019.

GREENHAGEN, R. M.; JOHNSON, A. R.; JOSEPH, A. Internal fixation: a historical review. **Clinics in Podiatric Medicine and Surgery**, v. 28, n. 4, p. 607–618, ago. 2011.

GUILLEM-MARTI, J. et al. Porous titanium-hydroxyapatite composite coating obtained on titanium by cold gas spray with high bond strength for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 180, p. 245–253, 1 ago. 2019.

HARIMKAR, S. P. Progress in Surface Treatment and Processing of Coatings. **JOM**, v. 66, n. 6, p. 1043–1044, 1 jun. 2014.

HARUN, W. S. W. et al. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1250–1268, 1 fev. 2018.

HASAN, S. DESIGN OF EXPERIMENT ANALYSIS OF HIGH VELOCITY OXY-FUEL COATING OF HYDROXYAPATITE. p. 188, 2009.

HEATH, D. E. et al. Biomaterials patterned with discontinuous microwalls for vascular smooth muscle cell culture: biodegradable small diameter vascular grafts and stable cell culture substrates. **Journal Of Biomaterials Science. Polymer Edition**, v. 27, n. 15, p. 1477–1494, out. 2016.

HO, W.; ZHANG, X.-Q.; XU, X. Biomaterials in siRNA Delivery: A Comprehensive Review. **Advanced Healthcare Materials**, v. 5, n. 21, p. 2715–2731, nov. 2016.

HOSSAIN, A.; ROY, S.; GUIN, P. S. The Importance of Advance Biomaterials in Modern Technology: A Review. **Asian Journal of Research in Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 441–453, 7 ago. 2017.

HYUN, D. W. et al. Characterization of biomaterial-free cell sheets cultured from human oral mucosal epithelial cells. **Journal Of Tissue Engineering And Regenerative Medicine**, v. 11, n. 3, p. 743–750, mar. 2017.

IGNA, C. Current Concepts of Internal Plate Fixation of Fractures. **Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Veterinary Medicine**, v. 67, n. 2, 2010.

JACOBI-GRESSER, E.; HUESKER, K.; SCHÜTT, S. Genetic and immunological markers predict titanium implant failure: a retrospective study. **International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 42, n. 4, p. 537–543, 1 abr. 2013.

JARCHO, M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 157, p. 259–278, jun. 1981.

KĄDZIOŁKA, D. et al. [Influence of titanium dioxide activated under visible light on survival of mold fungi]. **Medycyna Pracy**, v. 69, n. 1, p. 59–65, 1 jan. 2018.

KAISER, F. et al. Success and side effects of different treatment options in the low current attack of bacterial biofilms on titanium implants. **Bioelectrochemistry**, v. 133, p. 107485, 1 jun. 2020.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, 23 abr. 2019.

KAY, M. I.; YOUNG, R. A.; POSNER, A. S. Crystal Structure of Hydroxyapatite. **Nature**, v. 204, n. 4963, p. 1050, dez. 1964.

KEANE, T. J.; BADYLAK, S. F. Biomaterials for tissue engineering applications. **Seminars in Pediatric Surgery**, Regenerative Medicine in Pediatric Surgery. v. 23, n. 3, p. 112–118, 1 jun. 2014.

KHAN, F.; TANAKA, M. Designing Smart Biomaterials for Tissue Engineering. **International Journal Of Molecular Sciences**, v. 19, n. 1, 21 dez. 2017.

KOMATH, M. et al. Formation of hydroxyapatite coating on titanium at 200°C through pulsed laser deposition followed by hydrothermal treatment. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, p. 389–399, 1 abr. 2011.

KUHN, L. T. 6 - BIOMATERIALS. In: ENDERLE, J. D.; BLANCHARD, S. M.; BRONZINO, J. D. (Eds.). **Introduction to Biomedical Engineering (Second Edition)**. Biomedical Engineering. Boston: Academic Press, 2005. p. 255–312.

KYLE, S. et al. “Printability” of Candidate Biomaterials for Extrusion Based 3D Printing: State-of-the-Art. **Advanced Healthcare Materials**, v. 6, n. 16, ago. 2017.

LEYENS, C.; PETERS, M. (EDS.). **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2003.

LI, P. et al. Mechanical Characteristics, In Vitro Degradation, Cytotoxicity, and Antibacterial Evaluation of Zn-4.0Ag Alloy as a Biodegradable Material. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 3, p. 1- N.PAG, mar. 2018a.

LI, S. et al. Evaluation of highly carbonated hydroxyapatite bioceramic implant coatings with hierarchical micro-/nanorod topography optimized for osseointegration. **International Journal Of Nanomedicine**, v. 13, p. 3643–3659, 26 jun. 2018b.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3, p. 49–121, 24 dez. 2004.

LYNN, K. S.; FAIRGRIEVE, S. I. Macroscopic Analysis of Axe and Hatchet Trauma in Fleshed and Defleshed Mammalian Long Bones*. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 4, p. 786–792, 2009.

MACKENZIE, P. M.; WALKER, C. A.; MCKELVIE, J. A method for evaluating the mechanical performance of thin-walled titanium tubes. **Thin-Walled Structures**, v. 45, n. 4, p. 400–406, 1 abr. 2007.

MAHMOOD, A. et al. Effects of shading and insect-proof screens on crop microclimate and production: A review of recent advances. **Scientia Horticulturae**, v. 241, p. 241–251, 18 nov. 2018.

MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review~!2009-12-22~!2010-01-20~!2010-05-25~! **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p. 40–54, 4 jun. 2010.

MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; ASM INTERNATIONAL (EDS.). **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.

MATOS, J. F. et al. Caracterización de Revestimientos de Niobio formados por Aspersión Térmica a Plasma sobre Acero API 5l X65. **Characterization of Niobium Coatings obtained by Plasma Spray Thermal Substrate on Steel API 5l X651.**, v. 23, n. 4, p. 97–103, jul. 2012.

MATTHEWS, S.; JAMES, B. Review of Thermal Spray Coating Applications in the Steel Industry: Part 1-Hardware in Steel Making to the Continuous Annealing Process. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, n. 6, p. 1267–1276, dez. 2010.

MENÉNDEZ, B.; DAVID, C.; NISTAL, Á. Confocal scanning laser microscopy applied to the study of pore and crack networks in rocks. **Computers & Geosciences**, v. 27, p. 1101–1109, 1 nov. 2001.

Metals HandBook Volume 5.pdf. , [s.d.].

METCO, S. An Introduction to Thermal Spray. p. 24, 2013.

MICLAU, T.; MARTIN, R. E. The evolution of modern plate osteosynthesis. **Injury, Minimally Invasive Plate Osteosynthesis Part I**. v. 28, p. A3–A6, 1 jan. 1997.

MILLER, D. L.; GOSWAMI, T. A review of locking compression plate biomechanics and their advantages as internal fixators in fracture healing. **Clinical Biomechanics**, v. 22, n. 10, p. 1049–1062, 1 dez. 2007.

MIOTTO, L. N. et al. Ligas de titânio na implantodontia: perspectivas futuras. **Revista de Odontologia da UNESP**, p. 50, 2011.

MIRTCHI, A. A.; LEMAITRE, J.; TERAPO, N. Calcium phosphate cements: study of the β -tricalcium phosphate — monocalcium phosphate system. **Biomaterials**, v. 10, n. 7, p. 475–480, 1 set. 1989.

MIRZAALI, M. J. et al. Mechanical properties of cortical bone and their relationships with age, gender, composition and microindentation properties in the elderly. **Bone**, v. 93, p. 196–211, 1 dez. 2016.

NAVARRO M et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137–1158, 6 out. 2008.

NBRISO6892-1: Materiais metálicos — Ensaio de Tração - Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente. Disponível em: <<https://www.gedweb.com.br/visualizador-lite/Viewer.asp?ns=32958&token={6E24507F-EDDA-4A3B-A248-F7D939E6A795}&i=False&pdf=True&s=True&u=True&lim=0&sid=448232253&cnpj=05.808.792/0001-49&email=&tracking=eduardo.estambasse@kroton.com.br>>. Acesso em: 23 nov. 2020.

PANNEERSELVAM, R. et al. Effect of Concentration on Nano Hydroxyapatite Powder by Wet Chemical Precipitation Route. **Asian Journal of Research in Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 545–550, 5 jun. 2018.

PANTAROTO, H. N. et al. Sputtered crystalline TiO₂ film drives improved surface properties of titanium-based biomedical implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 119, p. 111638, 1 fev. 2021.

PAREDES, R. S. C. ESTUDO COMPARATIVO DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO UTILIZADAS EM IMPLANTES. p. 68, 2000.

PARR, G. R. Tissue-integrated prostheses: Osseointegration in clinical dentistry: Per-Ingvar Branemark, M.D., Ph.D., George A. Zarb, D.S.S., M.S., F.R.C.D.(C), and Thomas Albrektsson, M.D., Ph.D. Chicago, 1985, Quintessence Publishing Company, Inc. 350 pages, illustrated, indexed. Price \$88.00. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 54, n. 4, p. 611–612, 1 out. 1985.

PATHAK, A. et al. Thermal Spray Coatings for Blast Furnace Tuyere Application. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 24, n. 8, p. 1429–1440, dez. 2015.

PENG WU; CASTNER, D. G.; GRAINGER, D. W. Diagnostic devices as biomaterials: a review of nucleic acid and protein microarray surface performance issues. **Journal of Biomaterials Science -- Polymer Edition**, v. 19, n. 6, p. 725–753, jun. 2008a.

PENG WU; CASTNER, D. G.; GRAINGER, D. W. Diagnostic devices as biomaterials: a review of nucleic acid and protein microarray surface performance issues. **Journal of Biomaterials Science -- Polymer Edition**, v. 19, n. 6, p. 725–753, jun. 2008b.

PIEIDADE, L. P. Determinação do módulo de elasticidade a torção do Politetrafluoretileno (PTFE) utilizando espectroscopia mecânica. 19 jul. 2019.

PINTÃO, C. A. F.; CORREA, D. R. N.; GRANDINI, C. R. Torsion modulus using the technique of mechanical spectroscopy in biomaterials. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 2203–2211, 1 maio 2017.

PINTÃO, C. A. F.; DE ALMEIDA, L. H.; GRANDINI, C. R. MEDIDA DO MOMENTO DE INÉRCIA DE UM PÊNDULO DE TORÇÃO PARA ESTUDO DE RELAXAÇÕES ANELÁSTICAS. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, p. 4, 2006.

PRASADH, S.; WONG, R. C. W. Unraveling the mechanical strength of biomaterials used as a bone scaffold in oral and maxillofacial defects. **Oral Science International**, v. 15, n. 2, p. 48–55, 1 jul. 2018.

RATNER, B. The Biocompatibility Manifesto: Biocompatibility for the Twenty-first Century. **Journal of cardiovascular translational research**, v. 4, p. 523–7, 28 jun. 2011.

RATNER, B.; SCHOEN, F. The Concept and Assessment of Biocompatibility. In: [s.l: s.n.]. p. 588–592.

ROCHA, R. C. et al. Surface, microstructural, and adhesion strength investigations of a bioactive hydroxyapatite-titanium oxide ceramic coating applied to Ti-6Al-4V alloys by plasma thermal spraying. **Materials Research**, v. 21, n. 4, 28 maio 2018.

ROKOFF, L. B. et al. Body composition and bone mineral density in childhood. **Bone**, v. 121, p. 9–15, 1 abr. 2019.

RUSSELL, T. An Historical Perspective of the Development of Plate and Screw Fixation and Minimally Invasive Fracture Surgery With a Unified Biological Approach. **Techniques in Orthopaedics**, v. 22, n. 3, p. 186–190, 1 set. 2007.

SANCHEZ, P. N. **Titanium Alloys : Preparation, Properties, and Applications**. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHAH, F. A.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A. A Review of the Impact of Implant Biomaterials on Osteocytes. **Journal Of Dental Research**, v. 97, n. 9, p. 977–986, ago. 2018a.

SHAH, F. A.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A. A Review of the Impact of Implant Biomaterials on Osteocytes. **Journal Of Dental Research**, v. 97, n. 9, p. 977–986, ago. 2018b.

SHARMA, S. et al. Biomaterials in Tooth Tissue Engineering: A Review. **Journal of Clinical & Diagnostic Research**, v. 8, n. 1, p. 309–315, jan. 2014.

SIVAKUMAR, M.; KAMACHI MUDALI, U.; RAJESWARI, S. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: fatigue failure due to improper fixation of a compression bone plate. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 2, p. 142–145, 1 jan. 1994.

SKOWRONEK, P. et al. An evaluation of the potential consequences of drilling titanium and tantalum implants during surgery - a pilot study. **BMC Musculoskeletal Disorders**, v. 18, n. 1, p. 426–426, 3 nov. 2017.

TAKIMI, A. S. Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (HVOF). 2004.

TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: a review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, n. 10, p. 825–837, 1 nov. 2000.

Thermal spray booklet of OFIC.pdf. , [s.d.]. Disponível em: <[http://www.ofic.co.jp/en/cases/downloads/pdf/Thermal%20spray%20booklet%20of%20OFI C.pdf](http://www.ofic.co.jp/en/cases/downloads/pdf/Thermal%20spray%20booklet%20of%20OFI%20C.pdf)>. Acesso em: 10 maio. 2019

TRACY, B. M.; DOREMUS, R. H. High Resolution Electron Microscopy Evidence for the Direct Bonding of Bone to Hydroxylapatite. In: KOSSOWSKY, R.; KOSSOVSKY, N. (Eds.). **. Materials Sciences and Implant Orthopedic Surgery**. NATO ASI Series. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. p. 189–199.

TREDWIN, C. J. **Sol-gel derived hydroxyapatite, fluorhydroxyapatite and fluorapatite coatings for titanium implants**. 2009

TÜRE, H. Characterization of hydroxyapatite-containing alginate–gelatin composite films as a potential wound dressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 878–888, 15 fev. 2019.

UHTHOFF, H. K.; POITRAS, P.; BACKMAN, D. S. Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments. **Journal of Orthopaedic Science**, v. 11, n. 2, p. 118–126, 1 mar. 2006.

VAZIRI, B.; HAJATI, S.; ELHAMIFAR, D. Investigation on the dielectric properties of titanium-loaded ionic liquid-based nano-organosilica as a novel material. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 3, p. 813–817, 1 mar. 2018.

VERBEECK, R. M. H.; DE MAEYER, E. A. P.; DRIESSENS, F. C. M. Stoichiometry of Potassium- and Carbonate-Containing Apatites Synthesized by Solid State Reactions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 8, p. 2084–2088, 1 abr. 1995.

WANK, A. **Basics of Thermal Spray Technology I Processes**. Disponível em: </paper/Basics-of-Thermal-Spray-Technology-I-Processes-Wank/0675c33cc2dbf27b83bc6ad3dd5ed29a00f5a97d>. Acesso em: 15 nov. 2020.

WHITE, A. A.; BEST, S. M.; KINLOCH, I. A. Hydroxyapatite–Carbon Nanotube Composites for Biomedical Applications: A Review. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 4, n. 1, p. 1–13, 2007.

XIE, D. et al. Characterization and mechanical investigation of Ti–O₂–x film prepared by plasma immersion ion implantation and deposition for cardiovascular stents surface modification. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 289, p. 91–96, 15 out. 2012.

YANG, Y. C.; CHANG, E.; LEE, S. Y. Mechanical properties and Young’s modulus of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on Ti substrate in simulated body fluid. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 67A, n. 3, p. 886–899, 2003.

YAZDANI, J. et al. A short view on nanohydroxyapatite as coating of dental implants. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 105, p. 553–557, 1 set. 2018.

ZADPOOR, A. A. Biomaterials and Tissue Biomechanics: A Match Made in Heaven? **Materials (1996-1944)**, v. 10, n. 5, p. 1–7, maio 2017.

ZANICOTTI, D. G. et al. Effect of Titanium Surfaces on the Osteogenic Differentiation of Human Adipose-Derived Stem Cells. **The International Journal Of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 33, n. 3, p. e77–e87, 5 jun. 2018.

ZAPANTA-LEGEROS, R. Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. **Nature**, v. 206, n. 982, p. 403–404, 24 abr. 1965.

ZHANG, X. **Inorganic Biomaterials : Structure, Properties and Applications**. Shawbury, Shrewsbury: Smithers Rapra, 2014.

ZHOU, W. et al. The performance of bone marrow mesenchymal stem cell – Implant complexes prepared by cell sheet engineering techniques. **Biomaterials**, v. 31, n. 12, p. 3212–3221, 1 abr. 2010.