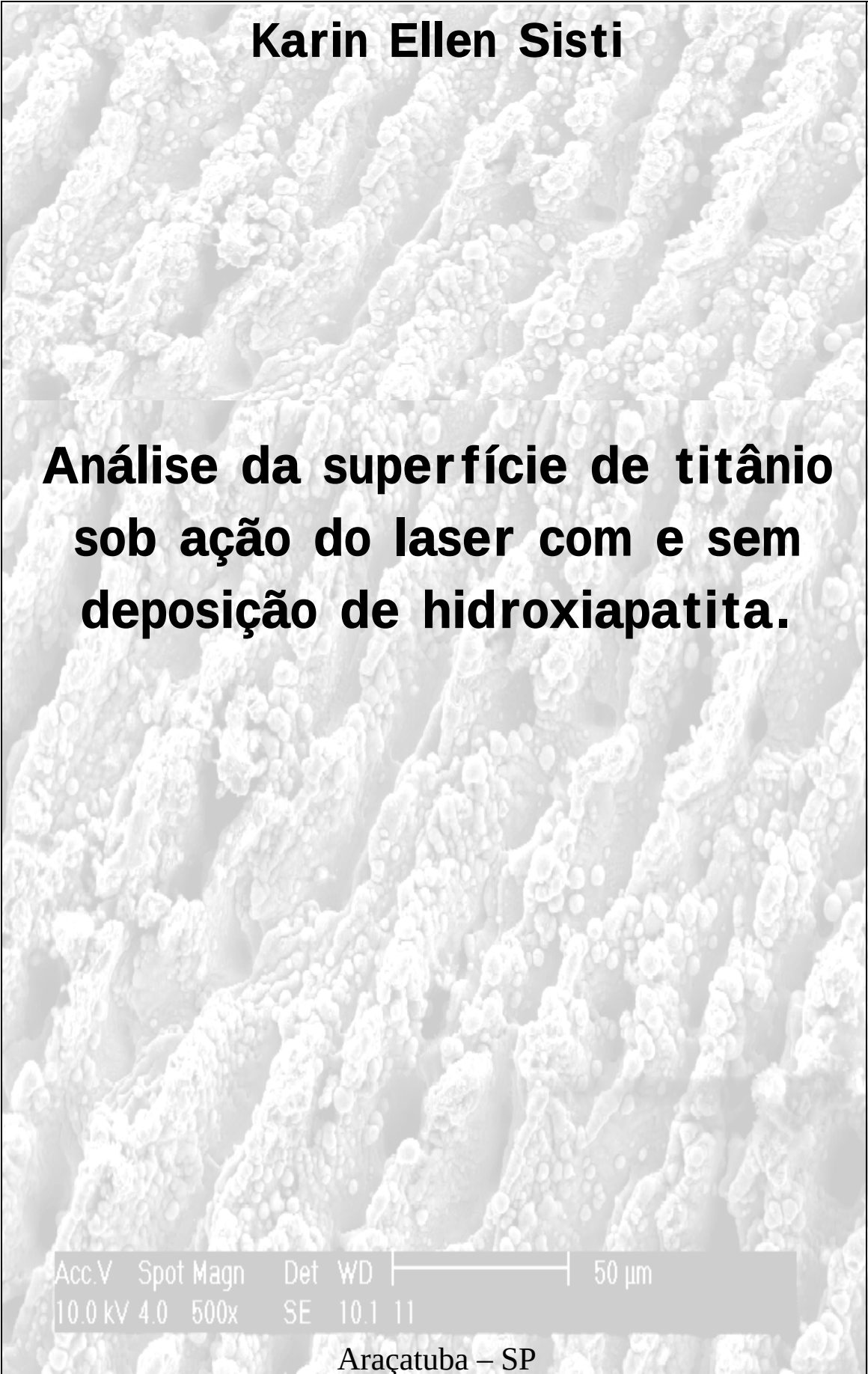




Karin Ellen Sisti

**Análise da superfície de titânio
sob ação do laser com e sem
deposição de hidroxiapatita.**

Acc.V	Spot	Magn	Det	WD		50 μ m
10.0 kV	4.0	500x	SE	10.1	11	

Araçatuba – SP

2004

Karin Ellen Sisti

*Análise da superfície de titânio sob ação do laser
com e sem deposição de hidroxiapatita.*

Dissertação apresentada à Faculdade de
Odontologia de Araçatuba, Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de MESTRE EM ODONTOLOGIA –
área de concentração em Implantodontia.

Orientador: Prof. Dr. Idelmo R. Garcia Jr.

Araçatuba – SP

2004

Sisti, Karin Ellen

Análise da superfície de titânio sob efeito do laser com e sem deposição de hidroxiapatita. 2004. xiii, 74f.

Dissertação (Mestrado em Odontologia – área de concentração Implantodontia) -Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba.

Titanium surface analysis with laser and hydroxyapatite.

1. Laser. 2. Superfície de titânio. 3. hidroxiapatita.

**FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE ARAÇATUBA -UNIVERSIDADE
ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - FOA-UNESP**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

COORDENADOR: Prof. Dr. Wilson Roberto Poi

DISSERTAÇÃO

AUTOR: Karin Ellen Sisti

ORIENTADOR: Prof. Dr. Idelmo Rangel Garcia Jr.

TÍTULO: ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE TITÂNIO SOB EFEITO DO LASER E
DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA.

BANCA EXAMINADORA:

1. Presidente: Prof. Dr. Idelmo Rangel Garcia Jr.
Prof. Assistente do Departamento de Cirurgia e Clínica Intergrada da
Faculdade de Odontologia de Araçatuba – UNESP.

MEMBROS EFETIVOS:

2. Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi
Prof. Adjunto Departamento de Fisico-Química do Instituto de Química de
Araraquara – UNESP.
3. Prof^a. Dr^a. Andréia C. Milan Brochado Antonioli Silva
Prof^a. Adjunta do Departamento de Clínica Cirúrgica da Universidade
Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS.

MEMBROS SUPLENTES:

4. Prof. Dr. Osvaldo Magro Filho
Prof. Assistente do Departamento de Cirurgia e Clínica Intergrada da
Faculdade de Odontologia de Araçatuba – UNESP.
5. Prof. Dr. Renato Mazzonetto
Prof. Associado do Departamento de Diagnóstico Oral da Faculdade de
Odontologia de Piracicaba – UNICAMP.

A vida é uma peça de teatro que
não permite ensaios...

Por isso cante, ria,dance, chore,
viva intensamente cada momento
de sua vida...

Antes que a cortina se feche e a
peça termine sem aplausos !

(Charles Chaplin)

Dedicatória

Aos meus pais:

FRANCISCO LUIZ SISTI e ROSEMARY SISTI que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e vibrando a cada conquista, e por fazer tornar esse sonho uma realidade, obrigada.

À minha avó ALBERTINA COELHO exemplo de lutas e conquistas, autodidata me ensinou a paixão pela leitura.

Ao meu noivo *ÁLVARO BROCHADO NETO* pelo amor e carinho que sempre compreendeu minhas constantes ausências nesses quatro anos de convívio.

Agradecimento Especial

Ao *PROF. DR. IDELMO RANGEL GARCIA JR.* pela disponibilidade e paciência ao orientar este trabalho, e em especial pela amizade.

Agradecimentos

Ao *Prof. Dr. PAULO SÉRGIO PERRI DE CARVALHO* pelas oportunidades cedidas no NEC-Odonto, exemplo de dedicação e constante estudo, e principalmente por me apresentar a IMPLANTODONTIA, especialidade que tanto me fascina.

À *Profª. Drª. ROBERTA OKAMOTO* e *Profª. Drª. ANA MARIA PIRES SOUBHIA* pelos ensinamentos da disciplina de Reparo.

À *Drª. ANA PAULA*, *Drª. ALESSANDRA* e *Drª. VANESSA* pelo convívio no apartamento e à *Drª. DANIELA* por todas serem exemplos de dedicação e disciplina no aprendizado da Odontologia.

À *Profª. Ms. MARILIZA COMAR PERRI DE CARVALHO* pelo fundamental aprendizado em prótese, pela amizade e carinho constante durante estes seis anos de convivência.

Aos colegas de sala *MACELO ABLA*, *CARLOS FUJIWARA*, *WALTER MOURA*, *ANDRÉIA CURI* e demais colegas da Pós-Graduação pelo convívio e importante aprendizado em minha carreira durante estes dois anos.

À minha secretária *OSANA FERREIRA DO NASCIMENTO* por fazer com que meus pacientes compreendessem minha constante ausência.

Aos amigos *FILISTEUS FAVA*, *JOSÉ FERNANDES*, *DIJALMA NUNES* e *FERNANDO LUPPINO* pelo agradável convívio, troca de informações e companheirismo.

A *Sr^a. MARINA* e *Sr^a VALÉRIA* funcionárias da secretaria pela paciência e alegria em que nos atendeu nestes anos de Pós-Graduação - UNESP.

A todos os funcionários e demais professores da Pós-Graduação que colaboraram com meu aprendizado.

Aos meu irmão *ANDRÉ*, minhas cunhas *SILVANA*, *ANDRÉIA* E *THEMIS* pelo apoio sempre presente.

Aos meus sobrinhos *Lorenzo*, *Luíde*, *Lucas*, *Ian*, *Pedro*, *Matheus*, *Henrique* e *Bárbara* pela alegria de viver.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse concluído.

Ao Instituto de Físico-química de Araraquara – UNESP por possibilitar as micrografias em microscopia eletrônica de varredura.

Ao Grupo de Biomateriais – Instituto de Físico-química UNESP-Araraquara, em especial ao *Édson* e *Marcos* por colaborarem com este trabalho.

Sumário

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. Introdução.....	01
2. Revisão de Literatura.....	05
2.1 Biomateriais.....	05
2.2 Propriedades Químicas, Bioquímicas e Biodegradação em Implantes.....	09
2.3 Titânio como Superfície de implante.....	10
2.4 Tipo de Laser.....	19
2.4.1 Laser – Co ₂	21
2.4.2 Laser – Nd-Yag.....	21
2.4.3 Laser e Biocompatibilidade... ..	22
2.4.4 Superfície do Titânio tratada a Laser.	25
2.5 Cerâmica de Fosfato de Cálcio.....	31
3. Proposição.....	40
4. Material e Método.....	41
4.1 Amostra.....	41
4.2 Procedimentos.....	41
5. Resultado.....	52
6. Discussão.....	53
7. Conclusão.....	59
8. Referências Bibliográficas.....	60

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do Ti-cp (%m/m).....	41
Tabela 2 - Amostra I.....	43
Tabela 3 - Amostra II.....	43
Tabela 4 - Concentrações iônicas das soluções utilizadas para o recobrimento de apatitas (mmol.dm^{-3}).	44

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática das propriedades biológica a mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais.....33

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros a base de CaO-SiO_2 e vitro-cerâmicas.....36

Figura 3 - Aparelho de Laser de Nd-YAG.....42

Figura 4 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....42

Figura 5 - 1a fotomicrofotografia mostrando o disco 1 (laser condição I) em aumento de 500X sob MEV. 2a fotomicrofotografia do disco 2 (laser condição II) em aumento de 500X sob MEV.....47

Figura 6 – 1b fotomicrografia do disco 1(laser em condição I e deposição HA) em aumento de 500X sob MEV. 2b fotomicrografia do disco 2 (laser em condição II e deposição de HA) em aumento de 500X sob MEV.....48

Figura 7 – 1a fotomicrografia mostrando o disco 1 (laser condição I), em aumento de 5000X sob MEV. 2a fotomicrografia do disco 2 (laser condição II) em aumento de 5.000X sob MEV.....49

Figura 8 –1b fotomicrografia do disco 1(laser em condição I e deposição HA) em aumento de 5.000X sob MEV. 2b fotomicrografia do disco 2 (laser em condição II e deposição de HÁ) em aumento de 5.000X sob MEV.....50

Figura 9 –1a fotomicrografia mostrando o disco 1 (laser condição I), em aumento de 10.000X sob MEV. 2a fotomicrografia mostrando o disco 2 (laser condição II), em aumento de 10.000X sob MEV.....51

Figura 10 –1b Microfotografia mostrando o disco 1 (laser condição I e deposição de HA), em aumento de 10.000X sob MEV. 2b Micrografia do disco 2 (laser em condição II e deposição de HA), em aumento de 10.000X sob MEV.....52

Lista de Abreviaturas

Å – 10^{-10} metros

Al- Alumínio

Atm – atmosfera

$^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius

Cb- cobalto

CO_2 – dióxido de carbono

Cr- cromo

Er-yag - cristal

FEL – laser elétron livre

HA – hidroxiapatita

HCl – ÁCIDO CLORÍDRICO

He - Hélio

Ho – Holmio

H_2SO_4 – ÁCIDO SULFÚRICO

Hz - Hertz

KW – 10^{+3} –watts

Laser- Light amplification by stimulated emission radiation

Mb- molibdênio

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

μ –mili – 10^{-6}

μm – micrômetro (10^{-3})

N –nitrogênio

n-nanô- 10^{-9}

Nd-YAG – neodímio – Ytrium Alumínio Garnet

Ne- Neônio

pH- potencial de hidrogenização

Ti cp — Titânio comercialmente puro

V- Vanádio

XPS –espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

XRD (DRX)–difração de raios X

W/m^2 – Watts por metro quadrado

Resumo

O longo tempo de espera entre a cirurgia e a instalação da prótese sobre implante dentário, sempre preocupou os pesquisadores. **Proposição:** Estudar a superfície de implantes utilizando discos de titânio irradiados com feixe de laser. **Método:** A amostra foi irradiada com feixes de laser de alta intensidade (Nd-YAG), posteriormente depositado hidróxiapatita e submetido a tratamento térmico. Foi analisada sob MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e realizada análise morfológica qualitativa com microfotografias em vários aumentos. **Resultados:** A superfície irradiada com laser apresentou deformidade superficial e característica isomórfica; a aplicação de hidroxapatita pelo método de biomimético aumentou quantitativamente a área da superfície de titânio; a amostra demonstrou características não encontradas nos implantes disposto no mercado. **Conclusões:** deposição de hidroxapatita, melhor característica isomórfica e aumento quantitativo da área superficial estudada.

Palavras-chaves: laser, superfície de titânio e hidroxapatita.

Abstract

Background: Delay between surgery and dentistry prosthesis is the important factory to studier. **Proposition:** The aim of this study has been to analyze the surface of titanium implants in the odontology. **Methods:** Titanium discs were treated with laser high insensitive (Nd-YAG), and deposited hydroxyapatite with thermal treatment. Sample received Morphological analyze qualitative for micrographies with many size in SEM (Scanning Electron Microscopy). **Results:** Surface laser irradiation shows roughness and isomorphic characteristic. The hydroxyapatite amplified the titanium surface area by method bio mimetic. Sample shows characteristics don't have in the market. **Conclusions:** The treatment surface showed hydroxyapatite, good isomorphic characteristic, amplification the titanium surface area.

Key word: laser, titanium surface and hydroxyapatite.

1. Introdução

O surgimento de implantes osseointegráveis possibilitou uma nova forma de reabilitação bucal, que proporcionou maior conforto ao paciente ao devolver estética, fonética e mastigação, otimizando a qualidade de vida desses. A partir de então uma nova era na odontologia foi marcada.⁶⁸

Branemark, na década de 1960, introduziu o conceito de osseointegração na odontologia utilizando titânio puro como material de implante, e a partir desta data a implantodontia tem sido uma das áreas na odontologia que apresentou um grande avanço tecnológico, abrangendo diferentes tipos de implantes, técnicas e biomateriais usados, proporcionando maior sucesso na reabilitação dos pacientes edêntulos parciais ou totais.^{5,11}

O fenômeno da osteointegração é previsível⁴, porém alguns fatores como anatomia, técnica empregada, patologias associadas e estéticos devem ser analisados antes da cirurgia.^{33; 69}

Osseointegração é definida como contato direto, estrutural e funcional entre o osso ordenado e a superfície do implante a luz da microscopia óptica, apresentando esse, estável e capaz de suportar as forças mastigatórias.^{4,11}

Biologicamente não existe evidência de contato total entre osso e implante, mas sim maior ou menor quantidade de tecido fibroso. Contudo, a resolução da microscopia óptica demonstra evidência adequada para osseointegração, mesmo que não haja consenso para uma definição com bases biológicas. É aceitável que o osso calcificado esteja a 100 Å do material do implante, sob microscopia eletrônica. “Osseointegração é o processo pelo qual a fixação rígida e assintomática de um material aloplástico no osso é obtida e mantida durante a função” definida pela estabilidade do implante.⁹⁵

O desempenho do biomaterial sempre foi de grande interesse e preocupação nas disciplinas médicas. A reabilitação dentária com implantes, possui características especiais por estar na boca (fluidos bucais), passando pela mucosa e fixando em osso subjacente. A dissipação das forças oclusais no conector protético, tecido mole e osso inclui o aspecto funcional.⁵¹

Com a finalidade de melhorar ou mesmo acelerar essa osseointegração, em áreas de baixa qualidade óssea principalmente, vários estudos sobre a superfície dos implantes de titânio foram realizados nas últimas décadas, e têm demonstrado que recobrimento de hidroxiapatita (HA) aumenta a rigidez da interface osso/implante.⁷⁰

Existem várias formas de tratamento de superfície de titânio comercialmente puro (Ti cp) dentre elas pode-se citar a aplicação de plasma de titânio (Ti) sobre a superfície do implante, jateamento com

diversos tipos de partículas (areia, vidro, óxido de alumínio), biomaterial reabsorvível como micropartículas de HA, além de modificações químicas como ataque ácido¹⁴, anodização⁹⁵ e físicas como irradiação de laser em alta intensidade Nd-YAG.²⁸

Estudos experimentais têm mostrado que implantes com superfície tratada sob efeitos físicos ou químicos, podem levar a uma integração mais rápida.⁸⁶

Em 1960 Theodore Maiman apresentou o primeiro laser que tinha como princípio ativo um cristal de rubi. O laser possui características que o diferenciam de uma luz comum como monocromaticidade, coerência, direcionalidade, possibilidade de focalização em pequenas áreas e emissão de alta densidade de energia.⁸¹ . Em odontologia vem sendo utilizado desde 1964, os lasers de Neodímio, Argônio, dióxido de carbono (CO₂), Hólmio, Érbio, Hélio-Neônio e Arsenato de Gálio¹⁵.

A oxidação ou nitretação da superfície do Ti cp empregando-se irradiação com feixes de laser é de grande importância porque esses acometem aumento da área de superfície e os óxidos e nitreto de Ti formados possuem biocompatibilidade, o que possibilita seu uso no organismo . A nitretação de Ti, que é considerada bioinerte pela *Food and Drugs Administration (FDA)*, proporciona um aumento na capacidade de escoamento dos implantes.*

*GUASTALDI, A.C. (Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara.) Comunicação pessoal, 2004.

O laser de alta intensidade Nd:YAG é usada em estudos para modificar superfícies em implantes de Ti cp.²⁸

Em 2002, Petö e colaboradores⁶⁰ irradiaram a superfície de implantes de titânio com laser de Nd:glass em uma temperatura acima do ponto de fusão que modificou a morfologia original.

György e colaboradores²⁵, em 2002, utilizando laser de pulso simples de Nd:YAG em amostras de titânio demonstraram que os parâmetros de potência do feixe influenciam na fusão da superfície.

Em estudos de oxidação por laser em superfície de Ti Lavissee³⁹ concluiu que a camada fundida tem sua espessura dependente da quantidade de emissões no mesmo local da superfície.

Entretanto, não se sabe quais as reais alterações na superfície dos implantes sob efeito do laser de alta intensidade e associados à HA. Para isso foi realizado este estudo, utilizando metodologia experimental com discos de Ti cp modificados por laser de Nd:YAG e depositado HA.

2. Revisão da Literatura:

2.1 Biomateriais:

Através da história constatamos que o homem sempre teve uma preocupação em repor órgãos perdidos ou tecidos danificados usando substâncias naturais ou sintéticas.

Documentos confirmam uso de dentes extraídos, madeira, pedra, osso seco, marfim, ouro, arame de ouro, ligas de prata e outras substâncias para uso médico e odontológico (Quadro I). Ludwingson sugeriu classificar em três eras cronológicas os biomateriais: I) até 1870 – período que antecipa procedimentos assépticos; II) 1870 até 1925 – muitos avanços tecnológicos nos materiais; III) 1925 até o presente⁴³.

Um relevante fato nas pesquisas com biomateriais foi a descoberta dos procedimentos de anti-sepsia e assepsia introduzidos por Lister na década de 1870.⁴³

Quadro 1. História das substâncias usadas nas reconstruções de tecidos.⁴³

Data	Referência	Substância
A.C.	Arqueológicos China e Egito	Dente: pedra e marfim reimplantado
1565	Petrônios	Ouro
1666	Fabricius	ouro e marfim
1775	Pujol	Bronze
1827	Rodgers	Prata
1829	Levert	Platina
1860	Lister	Assepsia
1902	Lamblotle	Tântalo
1912	Sherman	Aço inoxidável
1934	Barber	Polimetilmetacrilato
1936	Venabe	ligas de cobalto
1951	Leventhal	Titânio e suas ligas
1962	Smith	alumínio e óxido de cerâmica
1960`s	Bokros	carbono grafite e pirolítico, vidros
1970`s	Driskell, Degroot e Jarco	Apatita e hidroxiapatita

Biomaterial é definido como quaisquer substâncias ou combinações de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, sendo essas de origem sintética (inorgânica) ou natural (orgânica), que possam ser usadas por tempo indeterminado, como parte ou como um todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituam quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo.

Ainda, a coexistência não desencadeie reações adversas ou incontroláveis no organismo, ou seja biocompatível.⁹²

Dentre as propriedades de um biomaterial a biocompatibilidade e a biofuncionabilidade são imprescindíveis. Um material que usado em aplicações específicas, desenvolve respostas teciduais adequadas no hospedeiro, caracteriza-se como biocompatível. Para isso, ele não necessita ser absolutamente inerte ou inócuo como se acreditava no passado. Já a biofuncionabilidade caracteriza-se por desempenhar funções desejadas dadas as suas propriedades mecânicas, químicas, ópticas, elétricas, etc.⁷³

O desempenho do biomaterial sempre foi de grande interesse e preocupação nas disciplinas médicas. A reabilitação dentária com implantes, possui características especiais por estar na boca (fluidos bucais), passando pela mucosa e fixando em osso subjacente. A dissipação das forças oclusais no conector protético, tecido mole e osso inclui o aspecto funcional porém com acentuada complexidade das condições ambientais químicas e mecânicas. O volume e as propriedades da superfície do material também influenciam nesse aspecto, assim como manufatura, acabamento, embalagem, entrega, esterilização e cirurgia para inserção.⁵¹

O desenvolvimento dos biomateriais se deu por várias razões clínicas, incluindo a necessidade de materiais que possam ser usados em reconstruções ortopédicas de grandes defeitos ósseos e a carência de implantes médicos e odontológicos que sejam mecanicamente mais satisfatórios em ambiente biológico.¹²

A bioengenharia pode prover tecido ósseo alternativo com propriedades mecânicas melhores que as dos implantes ortopédicos atuais, diminuição do insulto vascular do implante para o osso, redução da tensão e talvez diminuição da incidência de osteopenia implante-relacionado e re-fratura subsequente. A bioengenharia óssea desenvolveu materiais como a matriz óssea desmineralizada, colágeno, fibrina, fosfato de cálcio, ácido poliacrílico, copolímeros polilácticos e poliglicólicos, polietileno, politetrafluoretileno expandido, hidroxiapatita, vidro biológico, gesso odontológico, tântalo e titânio.¹²

Os biomateriais podem ser classificados quanto à interação com o organismo: bioinertes como cerâmica de óxido de alumínio, carbono e Ti (não fazem trocas com o organismo, porém podem ser encapsulados pelo mesmo), bioreativos como cerâmica de HA e vidro cerâmico (fazem trocas com o meio em que foram colocados e essas são benéficas ao organismo) ou biotoleráveis como as ligas de Cr-Cb-Mo e implantes de aço (fazem trocas com o meio porém não causam danos ao organismo). Ainda podem ser classificados quanto a sua qualidade mecânica e qualidade biológica.⁷⁵

2.2 Propriedades Química, Bioquímica e Biodegradação em Implantes

Alguma das mais importantes considerações com respeito a propriedades, manipulação e implantação de biomateriais sintéticos foi descrita por Lemons⁴⁵:

2.2.1 Metal :

Em geral os implantes devem ser química e mecanicamente limpos para otimizar e controlar as interações teciduais, estáveis e, se alterado, voltar sua estabilidade com o mínimo de biodegradação. A esterilização em autoclave (apenas com água destilada) mostra-se eficaz. Ligas de cobalto, no estado prévio, são as menos maleáveis das ligas, o aço inoxidável é o mais sujeito a biocorrosão se as faces forem alteradas e a camada protetora de óxido for removida. As ligas metálicas não devem realizar trocas de corrente elétrica nos metais usados em paciente, especialmente no mesmo arco. Aço inoxidável apresenta grande diferença de potencial galvânico quando comparado com ligas de Cb e Ti. Cr-Cb-Mb , Ti, e ligas de Ti-Al-Vn não possuem grandes diferenças entre si. Carbono (C) e carbono siliconado também são condutores elétricos e as mesmas regras são aplicadas para que não haja trocas elétricas, assim como misturas de C e aço inoxidável devem ser evitadas.⁴⁵

2.2.2 Corrosão e biodegradação:

Na implantodontia odontológica o material está em contato com tecido ósseo, mucosa e fluidos bucais (os eletrólitos e compostos de oxigênio são diferentes desses fluidos) e como coadjuvante a presença de placa bacteriana que faz com que o pH altere significativamente. Todos esses fatores fazem com que a corrente galvânica possa ser maior em implantes dentários do que ortopédicos. Essa corrente depende da passividade da camada de óxido formada por óxidos ou hidróxidos dos elementos metálicos que possuem maior afinidade com o oxigênio. Nos grupos de metais reativos como Titânio, Nióbio, Zircônio e Tântalo e ligas relacionadas, os materiais básicos determinam as propriedades da camada passiva. Williams⁵¹ sugeriu que três tipos de corrosão eram relevantes ao implante dentário: rachadura por corrosão de tensão, corrosão galvânica e corrosão por desgaste.

Lemos⁴⁵ mostra que características químicas e eletroquímicas dos poros na superfície das ligas dependem do local de composição, fundição e segregação das fases, presença de óxido, nitrato ou carbide na interface.

2.3 O Titânio como superfície de implante

Reúne características específicas como instabilidade, energia de superfície, biocompatibilidade e maleabilidade. A energia superficial, capacidade de escoamento, permite que o sangue se espalhe homogeneamente sobre o implante facilitando a adesão de rede de fibrina e a

proliferação celular, caracterizando sua biocompatibilidade. Esta sequência de qualidades fez do titânio o material de eleição para a maioria dos sistemas de implantes. A instabilidade leva à formação de uma camada de óxido estável que impede que ocorra descarga de íons no organismo.¹³

O titânio apresenta diferentes graus de pureza, o comercialmente puro (cp) é de escolha. Quatro graus compõem esta apresentação: grau I o mais puro e mais maleável, o grau IV possui contaminantes em quantidades aceitáveis, é o mais rígido. Alguns sistemas de implante empregam a liga composta de titânio, alumínio e vanádio, por possuir maior resistência mecânica, em geral sistemas que usam plataforma de acentamento protético em hexágono interno.¹³

As diferenças entre o Ti cp e a sua liga é que essa forma uma camada mais espessa de vários óxidos, e possui menos flexibilidade (resiliência). Entretanto, algumas pesquisas demonstram que não há diferença na qualidade da interface osteointegrada em longo prazo.^{13,51}

Clinicamente, o óxido de Ti é muito estável e inerte, não se quebra sob condições fisiológicas. A superfície do titânio perde essa passividade quando contaminada e o óxido altera sua composição, a resposta inflamatória resultará em um tecido de granulação que levará à perda da osseointegração.⁹⁰

A influência da superfície macroscópica e microscópica na perda óssea marginal de implantes unitários cônicos foi estudada por Norton⁵⁵, em 1998, analisando radiograficamente 33 implantes por um período de quatro anos, em paciente de ambos os sexos e idade variando entre 17 a 71 anos. A camada da superfície de Ti cp foi modificada por jateamento com partículas de óxido de Ti

que proporcionou uma rugosidade granular na superfície de 1 a 3 μm . A média acumulativa da perda óssea nos implantes mesial e distal foi de:

- 0,42mm a 0,4 mm - de um a dois anos;
- 0,54 e 0,53 de dois a três anos;
- 0,51 e 0,24 de três a quatro anos;
- 0,62mm e 0,6mm para implantes passados da revisão de quatro anos.

Ainda nesse ano, Pilar⁶² realizou uma revisão de literatura sobre superfície de implantes, textura e porosidade, na qual comparou macroscopia e microscopia, assim como dimensões desta superfície de implantes usinados, jateados com Ti ou liga de Ti, superfície com ataque ácido, plasma spray de titânio, plasma spray de hidroxiapatita e superfície de liga de Ti com poros ($\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$) na qual conclui que implantes que possuem superfícies porosas ou modificadas quimicamente pareciam ser mais promissores quando comparados com implantes usinados (superfície lisa).

Han *et al*²⁹, em experimentos com osso de 19 coelhos, por um período de três meses, analisaram quantitativamente e qualitativamente implantes de Ti cp e liga de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ em dois grupos, um com jateamento de partículas de 25 μm de óxido de titânio e outro com partículas de 75 μm . Removidos após três meses os implantes cp foram consideravelmente melhores em estabilidade no leito ósseo comparados com a liga de titânio, assim como na interface metal/osso apresentaram maior contato, porém no volume ósseo as ligas mostraram maior quantidade. Contudo, não houve diferenças estatísticas significantes nos resultados.

Davis¹⁸ em 1998, demonstrou o mecanismo de integração óssea em implantes usinados e tratados com ácido, e a diferença entre o crescimento ósseo durante a cicatrização nos dois tipos de implantes, que apresentaram três fases: 1º osteocondução, migração de células inflamatórias (macrófagos, neutrófilos, fibroblastos) e diferenciação das células osteogênicas na superfície, formando um arcaboço de tecido conjuntivo temporário, que depende do desenho da superfície do implante. 2º atividade osteoblástica, formação de osso “*novo*” resultado da mineralização da matriz interfacial. 3º resposta do tecido é a remodelação e criação de osteócitos “de novo” na interface implante/osso. Concluiu que o tratamento de superfície promove um desenho diferente e otimiza as três fases do reparo.

No ano de 2000, Orsini⁵⁷ em um estudo com 10 implantes usinados e 10 implantes jateados e submetidos a ataque com ácido hidrófluorídrico a 1% e ácido nítrico a 30%, analisados sob MEV, demonstrou a biocompatibilidade dos implantes com tratamento de superfície, e proporcionou uma rugosidade de 2,5 µm a qual melhorou a ancoragem e a osteointegração, assim como a remoção das impurezas e micro-partículas residuais através do ataque ácido.

Sykaras⁷⁸ em uma revisão de literatura com implantes endósseos de diferentes categorias, desenhos e topografias de superfície, analisou os efeitos e significados no processo de osseointegração. Demonstrou que vários parâmetros afetam a histologia e biomecânica, tais como: diâmetro, comprimento, desenho, material, superfície, tempo e local de implantação, entre outros.

Wennerberg e Albrektsson⁹¹ em 2000, sugeriram um guia para padronizar a evolução topográfica na superfície de implantes orais, que inclui método para medir (confocal laser scanning), área sugerida para medir (topos, vales e alas em três diferentes áreas medidas) e processo de filtragem (meio para valores da rugosidade).

Hall²⁹ em 2000, apresentou um método para modificar a superfície de implantes através de diferentes métodos físicos. Na camada de óxido de titânio se dá a criação de poros com modificações de desenhos, espessura, rugosidade e textura. A superfície consistia essencialmente de óxido de titânio, a qual foi parcialmente cristalizada, e apresentou uma excelente qualidade de reter líquidos pela sua topografia, 1 a 2 μm , esta camada é fortemente aderida ao metal e não se desprende durante a colocação do implante.

Larsson⁴⁰ ainda em 2000, estudou a interface entre osso e implantes com superfícies diferentes por dez anos, e demonstrou que superfícies modificadas por eletrotécnica com oxidação anódica policristalina, proporcionam um espesso óxido com micro-poros na estrutura rugosa, manifestou uma superfície muito interessante com propriedades que podem otimizar a resposta biológica.

Para Carvalho¹⁴ a superfície do implante apresenta um aspecto interessante e importante a ser considerado em virtude da capacidade de receber diferentes tipos de tratamento com o objetivo de melhorar a qualidade da interface, e como defendem alguns pesquisadores diminuir o período não funcional do implante.

Já para Lazzara e Davis ⁴¹ a superfície dos implantes proporciona inúmeros estudos na tentativa de melhorar, otimizar e principalmente acelerar a osseointegração.

Proussaef⁶² analisou a evolução histológica de implantes com HA após um período de função entre 3.5 e 11 anos, em três casos clínicos com implantes osteointegrados, concluindo que a HA não apresentou reabsorção ou dissolução após um longo período de função, e que provavelmente isso ocorra apenas quando haja um contato direto com tecido mole.

Ainda no mesmo ano, Li *et al*⁴⁶descreveram sobre interface óssea de implantes citologicamente influenciada por jato de areia com óxido de alumínio, em um estudo preliminar *in vitro* com discos de titânio através de microscópio de fase-contraste, analisaram após um mês a interface osteoblasto/implante suas características histológicas e ultra-estruturais. Concluíram que a superfície rugosa pode interferir induzindo uma conexão osso/fibra perpendicular à superfície, durante a osteointegração e pode interferir melhorando a biomecânica interfacial dos implantes e aumentando as funções dos osteoblastos.

Lim *et al*⁴⁷ relataram um importante fenômeno: a adesão das células na superfície dos implantes. Foi estudada a relação entre rugosidade e ângulo de contato para analisar energia superficial, em vários tipos de material: Ti cp, liga de Ti (Ti-6Al-4V) e liga de titânio-nickel (TiNi), foi submetido a tratamento mecânico, químico, por oxidação, e mecânico-químico. O ângulo de contato foi medido usando água destilada, cloreto de sódio a 1%, neutrófilos humanos e células osteoblásticas.

Sanz *et al*⁷⁰ em um estudo experimental da resposta óssea a um novo tipo de tratamento de superfície com fosfato de cálcio em implantes de Ti que foram colocados em tíbias de coelho por 16 semanas e depois analisados sob MEV, mostraram biocompatibilidade do material, aposição óssea sobre a superfície áspera, ausência de tecido fibroso na interface osso/implante, e reabsorção do material usado – fosfato de cálcio grosso que em superfície usinada age como material inerte.

Abrahamsson *et al*² no ano de 2001, em um estudo experimental em cães mostraram a integração no tecido mole e duro em diferentes topografias de implantes: *self tapping standar* e *osseotite* e concluíram que a dimensão vertical peri-implante no tecido mole e o nível de osso marginal foi similar nos dois tipos de implantes analisados, porém a medida do contato osso/implante foi superior no *osseotite*, e a densidade óssea peri-implante foi similar em ambos.

Carvalho *et al*¹⁴ citam que a superfície usinada é a mais estudada, aquela que não recebe tratamento especial. Há vários estudos com jateamento por óxido de titânio ou de alumínio, esses deformam e aumentam as irregularidades e conseqüentemente a área de contato. Superfície quimicamente tratada é aquela submetida a ataque ácido (HCl/H₂SO₄) apresenta vales e picos mais homogêneos e menos profundos que a anterior. A pré-oxidada exibe aumento da área superficial. As de agregação por plasma *spray* Ti e de HA foram mais utilizadas na fase inicial da implantodontia e em implantes cilíndricos (sem roscas), atualmente plasma *spray* é utilizado por alguns sistemas, enquanto a HA, devido a problemas de perda de implante, está sendo gradativamente substituída por outras alternativas.

A formação da camada de óxido de titânio em contato com o ar é em nanossegundos (10^{-9} segundos), após um milissegundo (10^{-6} segundos) a camada cresce e contaminantes do ar podem ser depositados. Em alguns segundos a camada se equilibra e alcança a espessura de 20 a 100 Å (10^{-10} metros), e essa depende de fatores como: tipo de máquina que manufatura a superfície metálica, rugosidade da superfície, tipo de resfriamento durante a usinagem e tratamentos para esterilização. A camada de óxido influencia a reação protética e celular. Assim, a superfície do implante assume um papel fundamental na osseointegração.¹³

Em 2002, Hayakawa³² em um estudo, *in vivo*, da evolução histológica e histomorfométrica de dois tipos de implantes retirados ainda em função, analisou na interface osso/implante a resposta óssea, um implante de plasma-spray de titânio (TPS) foi removido 5 anos após implantação devido uma fratura da coroa, e o outro de jateamento e ataque ácido (SLA) foi utilizado para ancoragem ortodôntica. Histologicamente ambos mostraram contato ósseo, e osso altamente calcificado, porém o SLA apresentou uma interface de contato óssea muito superior.

Trisi⁸³ propõe a introdução de uma nova técnica usando histomorfometria para estimar a extensão do contato ósseo entre implante/osso. Foi usado um mesmo implante: metade usinado, metade tratado quimicamente (*osseotite*®), no mesmo paciente, maxila posterior, após 6 meses removido com trefina e analisado com imagem digitalizada, o contato do *osseotite*® mostrou otimamente superior ao usinado, uma superfície com características de osteocondução, o que pode ser a resposta do sucesso clínico apresentado pelo mesmo.

Geurs *et al*²³ analisaram a influência da geometria e características da superfície dos implantes no processo de osseointegração, em estudo *in vivo* com 120 pacientes e 643 implantes, por 3 anos. Todos pacientes receberam 3 tipos de implantes: plasma-spray de titânio, cobertura de HA e cilindro com cobertura de HA. Concluíram que HA acelera a taxa inicial de osseointegração e apresenta uma diminuição mais rápida na micro-movimentação comparado com plasma-spray de titânio.

Em 2003, Luklinska⁴⁸ estudou a morfologia e a estrutura da interface osso/implante após implantação *in vivo*, em tíbias de coelho com implantes compostos de copolímero de polihidroxibutil biodegradável e reforçados com partículas de hidróxiapatita sintética. Mostrou um caráter bioquímico do compósito formando osso lamelar na interface e a osseointegração do material.

Ainda em 2003, Zechner *et al*⁹⁶ através de histomorfometria, analisaram a interface de três tipos de implantes em mandíbulas de mini-porcos. Foram usados implantes usinados, características anódicas modificadas e com cobertura de HA. Apresentaram um contato osso/implante muito semelhante entre características anódicas e HA, enquanto os implantes usinados apresentaram uma taxa de contato osso/implante muito baixa analisados após 12 semanas.

Em 2003, Matsuyama⁴⁹ com o propósito de alterar a superfície de implantes de titânio, usou laser de Er:YAG e não constatou mudanças significativas na morfologia e coloração da superfície, foi utilizado resfriamento com jatos de água.

Estudos experimentais têm mostrado que implantes com superfícies tratadas podem levar a uma integração mais rápida, um melhor contato osso-implante e maior torque para sua remoção quando comparados a implantes de superfície lisa.⁸⁶

Veis *et al*⁸⁷ ainda em 2004, em estudo histomorfométrico em cães, com 22 implantes (20 testados e 02 controle) metade tratados quimicamente (osteotite[®]) e outra metade usinado, sobre enxerto de osso autógeno, resultou em uma porcentagem de contato osso/implante muito alta na metade rugosa com duplo ataque ácido-térmico, quando comparados com a metade usinada. Os implantes de 10mm foram ancorados 5mm em osso basal e no espaço artificial de 2mm preenchido com osso autógeno particulado e coberto com uma membrana reabsorvível (osteoquest[®]) que foi fixada com pinos de fixação (Biotac[®]).

2.4 Tipos de laser.

“Light Amplification by Stimulated Emission Radiation” (LASER), em 1917, Einstein elaborou o fundamento para o laser através da introdução do fenômeno de emissão estimulada. Este fenômeno ocorre pela transição de um átomo para um estado de menor energia sob a influência de radiação eletromagnética.⁵⁶

O primeiro material a demonstrar a emissão do laser foi o cristal sintético de rubi. O laser de rubi (estado sólido) foi desenvolvido por Theodore Maiman em 1960.⁸⁵ Rapidamente após isto, pesquisadores em todo o mundo

desenvolveram uma vasta lista de materiais capazes de emitir feixes de laser. O primeiro laser gasoso foi de HeNe, desenvolvido em 1961, sendo o primeiro com radiação contínua (não pulsada). Em 1964 foi inventado o primeiro laser líquido. Um laser que não se enquadra nestas três categorias mencionadas acima é o laser de elétron livre (FEL). Esse converte energia elétrica em luz através da interação de um feixe de elétrons com campo magnético alternado periodicamente (ondulador). Todos esses produzem densidade muito alta de fluxo em espectro ultravioleta.³⁴

O princípio de amplificação está na criação de uma população de elétrons estimulados a saírem do seu estado natural para um estado de maior energia. Quando retornam ao seu estado original, esses elétrons emitem fótons com energia correspondente a de transição do átomo, através de um processo em cadeia uma avalanche de emissões estimuladas de fótons, e acontece a amplificação do fenômeno. O feixe de fótons criado pode ser transportado através de um espelho semitransparente. Além disso, a luz emitida é altamente monocromática e direcional, permitindo assim se obter um foco extremamente preciso. As propriedades acima mencionadas possibilitam a obtenção de diâmetros micrométricos para o feixe de laser. Como uma consequência, densidades de potência acima de 10^{10} W/m^2 podem ser obtidas. Para modificações de superfície é necessário ter elevada densidade de potência no feixe, o que restringe os tipos de lasers para tal finalidade.³⁴

2.4.1 Laser- CO₂

Onda contínua de CO₂ com uma potência máxima na faixa de KW (10^{+3} Watts). Esse tipo de laser contém uma mistura de três gases: nitrogênio, hélio e dióxido de carbono. O modo vibracional das moléculas de CO₂ gera feixes com comprimento de onda de 10,6 μm . A eficiência deste tipo de laser é em torno de 10%, a qual é relativamente alta em comparação a outros tipos.

2.4.2 Laser - Nd-YAG

Apenas recentemente foi possível se obter potências na faixa de KW para este tipo de laser de estado sólido. O elemento ativo Nd³⁺ gera feixes com comprimento de onda de 1.06 μm . Esse comprimento permite o transporte do feixe por meio de fibras óticas. Em princípio, o laser Nd-YAG opera em um modo pulsado porém em altíssimas frequências que o aproximam de um modo contínuo. A principal desvantagem desse tipo de laser está na sua baixa eficiência cerca de 0,2 a 3%.

Ambos os lasers, CO₂ e Nd-YAG podem ser usados em aplicações de corte, solda e modificação de superfície. Até recentemente, somente laser de CO₂ era usado para modificar superfícies. Pelo advento do laser de Nd-YAG (alta potência) no mercado esta limitação foi eliminada e existe uma tendência

atual nas indústrias da troca do laser de CO₂ pelo laser de Nd-YAG. Isso ocorre pela vantagem de transporte do feixe por fibras óticas flexíveis e a maior absorção do laser pelo metal para esse último tipo, o que compensa a sua menor eficiência com relação ao laser de CO₂.³⁴

2.4.3 Laser e biocompatibilidade.

A luz laser interage com o tecido biológico de quatro formas: parte da luz pode ser refletida; transmitida através do tecido sem atenuação; absorvida pelos componentes do tecido; e espalhada no interior do tecido. Pode ocasionar, em alguns casos, danos térmicos em regiões distantes da aparente propagação da luz.

O corpo humano é constituído por uma grande variedade de elementos celulares e fluidos teciduais, cada qual com diferentes características de absorção. Uma vez que o mesmo, em sua maioria, é constituído por água, a absorção da luz pela água é de fundamental importância para aplicações biomédicas. Os elementos do tecido que exibem um alto coeficiente de absorção de um particular comprimento de onda ou por uma região do espectro são chamados cromóforos. Além da água, cromóforos como melanina, hemoglobina, proteína, e hidróxiapatita no dente , exercem influência significativa sobre a interação da radiação e o tecido.⁸⁹

Os tecidos moles são compostos por grande quantidade de água, o que determina o uso predominante do laser emitindo no infravermelho, para interações ressonantes (que envolvem absorção), desta forma o laser de CO₂

emitindo em 10,6 μm e o laser de Er:YAG emitindo em 2.94 μm , têm pouca penetração no tecido, sendo fortemente absorvidos na superfície. Esta característica faz com que estes lasers sejam uma excelente ferramenta de corte, vaporização e hemostasia. Na região de emissão do laser de Nd:YAG (1,064 μm) a água é praticamente transparente, levando a uma penetração mais profunda no tecido. Apesar da região de maior transparência da água situar-se ao redor da emissão do laser de argônio (514,5 μm), os pigmentos melanina e hemoglobina interagem fortemente com comprimentos de onda nesta região, o que justifica a grande habilidade para coagulação e hemostasia desse laser e principalmente do laser de kriptônio operando nas linhas de 531 e 568 μm .⁸⁹

Os mecanismos de interação de luz laser com tecidos não são sempre dependentes de processos ressonantes. Apesar de que os mecanismos fotoquímicos e térmicos envolvem necessariamente (ou predominantemente) absorção da energia luminosa por componentes do tecido biológico, e sua posterior transformação em outra forma de energia (por exemplo: térmica), outros processos tais como a fotoablação e os processos mediados por plasma (incluindo foto-disrupção) dependem fundamentalmente de outros fenômenos físicos, tais como dissociação molecular, efeitos não-lineares, avalanche de elétrons, formação de plasma, ondas de choque, etc.⁸⁹

A utilização de lasers contínuos ou pulsados para uma dada aplicação deve ser discutida em termos de considerações termodinâmicas de fluxo de calor. O tecido circundante ao tecido aquecido pelo laser estará mais frio, de forma que o fluxo de calor ocorrerá da região irradiada para a circunvizinha, podendo acarretar danos térmicos. Para minimizar esses danos é necessário

diminuir o fluxo de calor, depositando energia suficiente no volume absorvedor para vaporizá-lo em menos tempo que o calor leva para se difundir. Assim, por exemplo, a água será vaporizada explosivamente, carregando o tecido remanescente junto com a pluma de ablação, esta poderá então ser removida por um sistema de sucção ou por um fluxo de água.⁸⁹

O processo de ablação remove a maior quantidade de tecido duro por pulso. O confinamento da água pela matriz de tecido duro leva ao rápido equilíbrio de temperatura entre o tecido e a água ($\ll 1$ ms) e pressões de centenas de atmosferas com o rompimento do material (resistência $\gg 400$ atm). Os tipos de laser que podem gerar o processo de ablação em hidroxiapatita são:

1. Laser de CO_2 : penetração pequena (μm) na HA. O calor que irá produzir a ablação é entregue por condução térmica no esmalte.
2. Lasers de érbio : a penetração na HA é maior que $0,1 \mu\text{m}$.
3. Laser de elétrons-livres : a penetração na HA é aproximadamente 1 cm.
4. Lasers de Ho: a penetração na HA é maior que 50 cm.⁷

Deep²⁰ trabalhou com implantes induzidos à peri-implantite que foram tratada com laser de dióxido de carbono, em cães, e constatou uma alteração da camada de óxido de titânio e esse metal pôde ser encontrado no baço, fígado, mucosa oral, linfonodos da região, pulmão e rim em concentração suportável nos animais.

2.4.4 Superfície do titânio modificada por laser.

Um dos processos industriais de modificação de superfície é o processo de injeção de partículas a laser, geralmente com de Nd-YAG com 2 KW ou mais de potência. O feixe de laser é transportado por meio de fibra ótica resultando em uma distribuição homogênea de intensidade. Após sair da fibra ótica, o feixe é colimado de forma a focar a amostra no diâmetro desejado. Entre o sistema de lentes e a amostra existe o soprador de gás que tem por função gerar uma armadura de gás inerte para proteger as lentes e evitar a oxidação da superfície da amostra.⁶⁵

Srivastava e colaboradores⁷⁶ estudaram a relação entre a microestrutura e os parâmetros do laser de CO_2 para a deposição de partículas de $\text{Ti}_4\text{Al}_8\text{Mn}_2\text{Nb}_2$ em $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ utilizando microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão. Eles concluíram que a microestrutura da camada depositada depende da potência aplicada ao feixe de laser e que é extremamente mais fina e heterogênea quando comparada com camadas aplicadas por processos convencionais. Um posterior tratamento térmico melhora a homogeneidade da camada aplicada.

Em 2002, Petö e colaboradores⁶⁰ irradiaram a superfície de implantes de titânio usinados e jateados com Al_2O_3 sob efeito do laser pulsado de Nd:glass, o que proporcionou uma temperatura muito acima do ponto de fusão modificando a morfologia original da superfície dos implantes. Inseriram em tíbias de coelhos e analisaram comparativamente o resultado de implantes com

superfície somente usinada, através de MEV e XPS. Concluíram que o tratamento com laser remove as impurezas da superfície, cria uma topografia isomórfica e o osso formado ao seu redor oferece uma resistência ao torque cerca de 20% maior que daquela obtida em implantes com superfície usinada.

György e colaboradores²⁵ utilizando laser de Nd:YAG com pulso simples, em amostras de titânio de alta pureza, demonstraram que os parâmetros de potência do feixe aplicado influenciaram na fusão da superfície.

Em estudos de oxidação por laser em superfície de titânio Lavis³⁹ obteve-se as seguintes conclusões:

- a. A camada fundida tem sua espessura dependente da quantidade de emissões no mesmo local da superfície;
- b. Fases ricas em oxigênio são obtidas devido à difusão de O_2 na zona irradiada da superfície;
- c. Na zona termicamente afetada, a difusão do O_2 forma uma estrutura ordenada de Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O com parâmetros de rede anômalos.

Já Pérez Del Pino e colaboradores^{58,59}, irradiando titânio com laser Nd:YAG ao ar pulsado, obtiveram diferentes camadas de óxidos com cores uniformes, através da mudança no tempo de exposição da superfície ao feixe. Por microscopia ótica puderam verificar que micro-zonas apresentaram diferentes cores. A análise por XRD mostrou que as camadas eram compostas predominantemente por Ti_2O e TiO , e a espectroscopia micro-Raman das micro-zonas coloridas identificou a presença de Ti_2O_3 e TiO_2 onde as diferentes proporções destes óxidos resultavam em diferentes cores.

Com relação à formação de camada protetora de TiN por feixe de laser, Selamat *et al*⁷¹ utilizaram emissão de laser de CO₂ a 5KW sob atmosfera de 20%N₂ e 80%Ar em amostras de Ti₆Al₄V, sob XRD (Rx difração), XPS (Rx espectroscópio fotoelétrico) e MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) verificaram a formação de uma camada dourada com as seguintes características:

- a. Composição de α' -Ti e TiNx, onde por XRD $x=0,75$ e por XPS x variou de 0,5 a 0,8;
- b. Formação de dendritas de TiN na superfície da camada com dureza na faixa de 500 a 800 Vickers.

Sob irradiação pulsada de laser de Nd:YAG, em atmosfera de N₂, com amostras de titânio, a análise por XRD, XPS, Raman e MEV apresentou uma simples fase tetragonal δ' -Ti₂N nas camadas formadas com 2,5 μ m de espessura, apresentando uma coloração dourada e uma superfície morfologicamente uniforme, sem micro-fraturas ou defeitos, e boa aderência no titânio.²⁷

Quanto à formação de intermetálicos com adição de um terceiro elemento, Garcia e colaboradores²³ utilizando laser de CO₂ com 5KW de potência em substrato de titânio e jateando alumínio em pó na zona fundida sob atmosfera de N₂, verificaram a formação de diversas fases intermetálicas como TiAl₃, Ti₅Al₁₁, TiN, Ti₂N e Ti₂AlN na camada formada. Uma estrutura dendrítica refinada, identificada como nitreto de titânio com menos de 2% de

alumínio, apresentou-se reforçando a cobertura intermetálica de alumínio-titânio.

György²⁶ utilizando laser pulsado de Nd:YAG com níveis de intensidade que não levassem à fusão superficial em amostras de titânio, mostrou que após um certo número de pulsos uma nova micro-estrutura se forma com a acentuação de rugosidade na superfície, e que a continuidade da emissão do feixe leva ao “alisamento” da mesma com formação micro-estrutural dendrítica. Este fenômeno incomum está relacionado com o aumento da intensidade da irradiação efetivamente absorvida pela amostra, isto se dá devido ao número maior de pulsos recebidos e por decorrência a fusão com posterior cristalização formando dendritos.

Moritz e colaboradores⁵³ estudaram o efeito da aplicação de feixe de laser de CO₂ sobre camadas de TiO₂, previamente depositadas em substrato de vidro e de titânio, quanto às características de depósito posterior de HA sob imersão em solução SBF (Simulação dos fluidos corporais). Concluíram que porosidades e espessuras da camada podem ser adequadas através dos parâmetros do feixe de laser aplicado, acima de 18 W de potência, e o tratamento a laser oferece uma nucleação mais rápida de HA em SBF quando comparado com a superfície de TiO₂ termicamente tratada em forno. A aplicação do laser sobre a camada de TiO₂ também serve para a densificação da mesma.

Com o propósito de diminuir a fricção no contato do Ti com a cerâmica Courant e colaboradores¹⁷ modificaram a superfície do Ti através do uso de laser Nd:YAG com amostras recobertas com pó de carbono, obtiveram uma

superfície formada por carbeto de titânio e inclusão de carbono que reduziu drasticamente a fricção a seco e o desgaste.

A formação de dendritos de TiN na superfície de Ti_6Al_4V , através de feixe de laser de CO_2 , sob atmosfera de N_2 , demonstrou uma melhora na resistência ao desgaste sob as condições de fricção a seco.³⁵

Yue e colaboradores⁹⁴ visando a melhoria de resistência à corrosão do Ti-6Al-4V bifásico (α e β), irradiaram amostras por feixe pulsado de laser KrF sob atmosfera de argônio e nitrogênio. As superfícies obtidas apresentaram relativamente lisas e livre de trincas, foram analisadas por TEM. Especificamente para implantes alguns estudos já foram realizados buscando correlacionar a irradiação por feixe de laser destes produtos com o resultado funcional da osseointegração.

Cho e Jung¹⁶ observaram que a superfície tratada por laser em implantes roscáveis ofereceu um valor de torque para a remoção do tecido ósseo integrado de 62,57 Ncm contra 23,58 Ncm para os não tratados, após 8 semanas da implantação em tíbias de coelhos.

Um outro estudo onde se utilizou laser Nd:YAG para irradiar a superfície de implantes que foram inseridos em coelhos Nova Zelândia, Hallgren³⁰ comprovou, através da técnica de histomorfometria, que após 12 semanas a quantidade de tecido calcificado depositado nas roscas do implante irradiado foi maior do que os depositado nos implantes não irradiados.

György *et al*²⁸ analisaram a composição química da superfície do titânio após múltiplos pulsos de irradiação do laser Nd:Yag, sob atmosfera de ar. A intensidade do laser foi abaixo do ponto de fusão do titânio. A composição

química da estrutura foi estudada quanto ao número de pulsos, como também a intensidade, ambos na camada superficial e em profundidade. Micro-Ramam spectroscopy, (AES), (WDX) foram usados para diagnóstico da técnica e MEV foi usado para estudo morfológico. Obteve baixa concentração de oxigênio no centro da estrutura quando comparado com as bordas , e baixa concentração na superfície comparando com a profundidade.

De Giancomo¹⁹ estudou o poder do laser e a velocidade de travessia sobre a microestrutura de Ti_6Al_4V , assim como a porosidade e os picos da superfície. Foi usado o laser Engineered Net Shaping (LENSTM) System e concluiu:

- 1- o laser depositado sobre Ti_6Al_4V é caracterizado por alta temperatura, as altas taxas de resfriamento aumentaram as deformidades da microestrutura;
- 2- a falta de fusão e a porosidade diminuíram com aumento da velocidade de travessia da força equilibrada. O tipo de porosidade formado prevalece mais quando substrato fino foi usado.
- 3- Todos os picos diminuíram com o aumento da velocidade. A porosidade, falta de fusão pode afetar muita a condição de solidificação e resultar na formação de picos durante a deposição do laser.

2.5 Cerâmica de Fosfato de Cálcio

Diversos tipos de biomateriais especialmente as biocerâmicas de fosfato de cálcio, continuam sendo pesquisadas e cada vez mais são utilizadas em procedimentos para a reconstrução e recomposição tecidual, devido às suas características e propriedades, principalmente biocompatibilidade, osteocondutibilidade, osteoindutibilidade intrínseca e ainda pela sua semelhança estrutural, química e física com a matriz mineral óssea.⁷⁷

Essas biocerâmicas não induzem qualquer reação imunológica ou tóxica indesejáveis quando utilizadas, ao contrário de outros materiais como os de origem orgânica. Não apresentam riscos de transmissão de patologias infecto-contagiosas e degradação protéica em razão de suas características e por apresentarem alta pureza em decorrência de seu processo de obtenção que apresenta rígido e sistemático controle de acordo com os padrões exigíveis.²⁴

Há uma grande variedade de materiais de fosfatos de cálcio ofertados para uso na medicina, odontologia e veterinária, suas características e propriedades físico-químicas induzem uma resposta biológica específica, o que requer indicações e aplicações adequadas.

Pelo grande número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, tem-se procurado classificá-los em grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas como bioinertes e bioativas.^{8,84} De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para biomateriais realizada na Inglaterra em 1986⁹² o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de

resposta do tecido hospedeiro. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado e definido por June Wilson^{92,93} como um material que representa uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou rejeição do tecido hospedeiro, podendo formar uma cápsula fibrosa ao seu redor. Como exemplo de cerâmicas bioinertes tem-se: alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2)^{8,84}. Por outro lado uma cerâmica bioativa é definida como aquela que induz uma atividade biológica específica, como a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, o fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e os biovidros.⁹²

A HA merece um destaque por ser o constituinte principal da fase mineral dos tecidos calcificados. É um fosfato cerâmico ou biocerâmica que tem composição e estrutura similar a fase mineral de ossos e dentes.³⁷ O seu equivalente sintético possui propriedades de biocompatibilidade e de osseointegração o que coloca esse material entre os mais importantes substitutos do osso humano em implantes e próteses. Nas aplicações tecnológicas, a HA é utilizada no preenchimento de cavidades, em forma de grãos densos ou porosos, bem como no revestimento de implantes metálicos, esses geralmente feitos de titânio. Nesse último caso, procura-se melhorar as características dos implantes, combinando-se a resistência mecânica do metal à atividade biológica do material cerâmico, como ilustrado na figura 1.⁷⁵

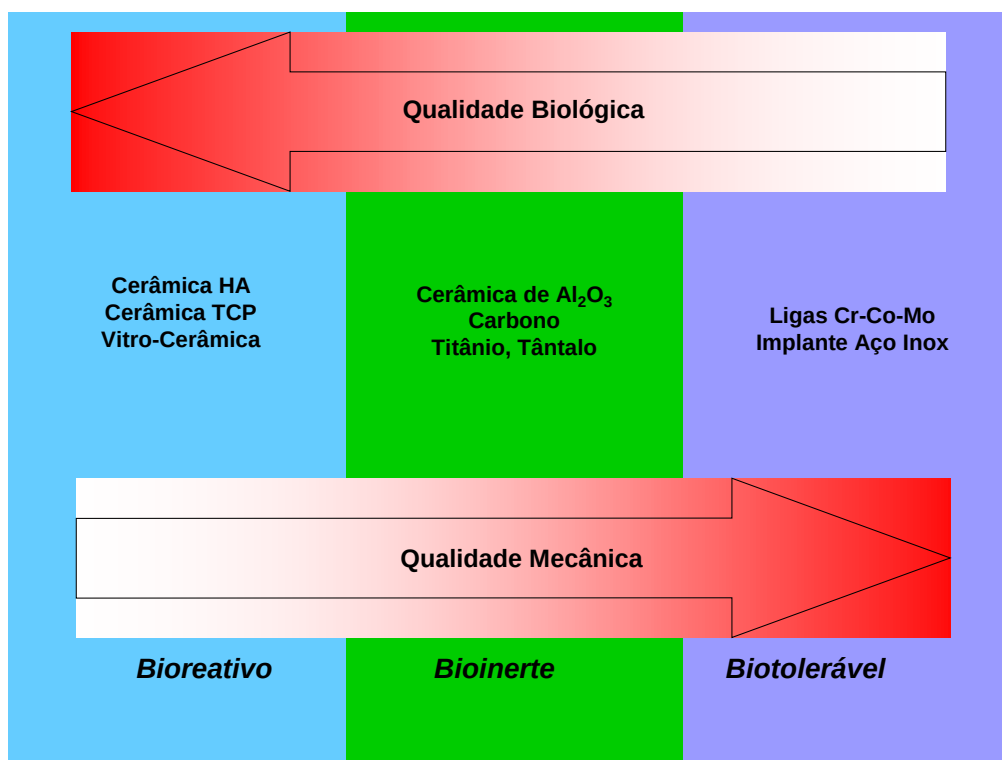


Figura 1: Representação esquemática das propriedades biológica e mecânica dos diferentes materiais utilizados como biomateriais.⁷⁵

As propriedades químicas da HA podem ser modificadas através do método de sua preparação. Para implantes ósseos ou dentários, com grande tempo de vida útil, é empregado um material pouco solúvel, constituído por hidróxiapatita pura. Quando se deseja que o implante seja reabsorvido pelo corpo cedendo lugar ao tecido ósseo novo utiliza-se uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de hidróxiapatita com outros fosfatos de cálcio⁵⁴. Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar entre cálcio e fósforo, como ilustrado no quadro 2. Vários fosfatos de cálcio que possuem razão variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas.⁹⁷ Estes fosfatos podem ser

transformados em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras (capacidade para fazer que o crescimento ósseo ocorra sobre a superfície do material).⁵¹

Quadro 2:- Vários tipos de Fosfatos de cálcio.⁷⁹

Ca/P	Fórmula	Nome	Abreviação
2,00	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tetracálcico	TTCP
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroxiapatita	HÁ
1,67	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroxiapatita deficiente em cálcio ou fosfato de cálcio amorfo	ACP
1,50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tricálcico (α, β, γ)	TCP
1,33	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fosfato octacálcico	OCP
1,00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado	DCPD
1,00	CaHPO_4	Hidrogeno fosfato de cálcio	DCP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pirofosfato de cálcio (α, β, γ)	CPP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,70	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})\text{O}_2$	Fosfato heptacálcico	HCP
0,67	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	Dihidrogeno fosfato tetracálcico	TDHP
0,50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM
0,50	$\alpha(\text{HPO}_3)$	Metafosfato de cálcio	CMP

2.5.1 Método Biomimético:

O método denominado biomimético foi introduzido por Abe¹, é uma das técnicas mais promissoras para produção de biomateriais sob condições ambiente. É possível recobrir materiais de formas complexas, como os porosos, e sensíveis a temperaturas, como polímeros. Além disso, com esta técnica pode-se recobrir implantes com diferentes fases de fosfatos de cálcio, as quais possuem características benéficas para formação óssea.^{1,9,24}

Este método consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética Simulação dos Fluidos do Corpo (SBF - Simulated Body Fluid) de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo. Em anexo com o substrato coloca-se uma placa de vidro de composição, MgO 4,6, CaO 44,7, SiO₂ 34,0, P₂O₅ 16,2, CaF₂ 0,5 % em peso, denominado vidro G bioativo. Este é colocado a uma distância de aproximadamente 0,5 mm do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias a 36,5°C é depositado uma camada contínua e homogênea de 1 μm de espessura composta por cristalitos de HA biológica muito finos e de aparência fibrosa. Através da re-imersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vezes mais concentrada do que a primeira obtém-se um aumento na espessura da camada em até 15 μm.¹

A caracterização do recobrimento demonstrou que se tratava de uma hidroxiapatita carbonatada, CO₃-HA, de baixa cristalinidade, muito semelhante a da HA biológica presente no tecido ósseo natural. Abe e colaboradores¹ propuseram o seguinte mecanismo de recobrimento, Figura 2.

1. Os íons silicatos presentes no vidro G dissolvem-se e adsorvem-se sobre o substrato.
2. Ocorre a nucleação de HA sobre os íons silicatos adsorvidos.
3. Os núcleos de HA crescem às custas do SBF supersaturado com relação a HA produzindo-se o recobrimento do substrato (1 μm de espessura).
4. A espessura da camada aumenta (até 15 μm) devido ao SBF 1,5 vez mais concentrado.

Este mecanismo parece concordar com estudos sobre a formação de HA sobre sílica gel no qual se atribui um papel fundamental na formação de HA aos grupos silanóis (SiOH) presentes na superfície do gel.^{88,80}

Após a descoberta de Abe e colaboradores muitos estudos foram realizados utilizando o processo biomimético na busca de um recobrimento de HA com característica mais próximo possível da HA biológica.^{1,82,42,50}

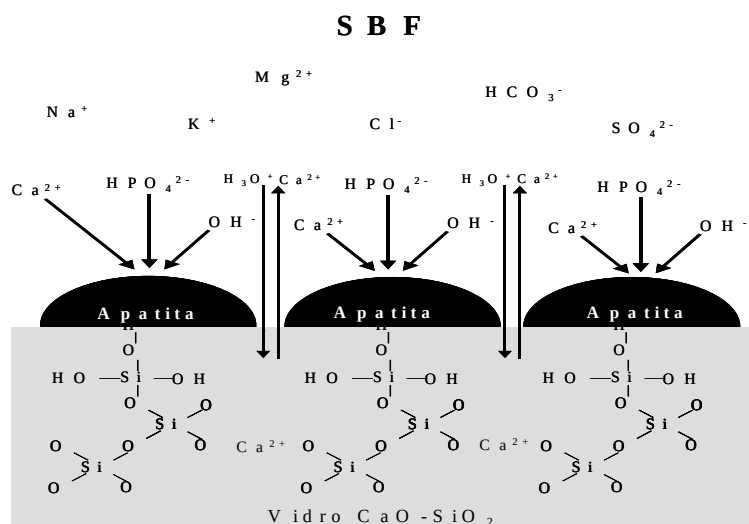


Figura 2: Mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros a base de CaO-SiO_2 e vitro-cerâmicas.¹

Kokubo³⁸ pode observar o crescimento de HA “biológica” sobre um substrato polimérico colocado em SBF separado 0,5 mm de uma placa de sílica gel e em seguida imerso em SBF 1,5 vezes mais concentrado. Quando o primeiro tratamento com sílica gel foi omitido observou-se que após a imersão em 1,5 SBF nada acontecera, indicando que os íons silicatos dissolvidos da sílica gel e adsorvidos sobre a superfície do polímero induziram a nucleação da HA “biológica”. Constatou-se que quando a sílica gel foi substituída por um vidro a base de CaO-SiO_2 essa nucleação pode ser acelerada pelos íons Ca dissolvidos do vidro.

Rigo e colaboradores⁶⁵ substituíram a etapa do tratamento em presença de vidro G no procedimento de Abe e colaboradores por imersão em uma solução de silicato de sódio. Discos de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ foram imersos em 1,5 SBF, constatando-se a formação de uma camada de HA carbonatada similar à reportada por Abe e colaboradores.

Um novo processo de nucleação utilizando uma simples solução de silicato de sódio foi proposto por Miyaji e colaboradores⁵². Com este tratamento facilitaria o recobrimento de qualquer tipo de material e de formas mais complexas. Neste trabalho foi estudado o efeito da concentração da solução de silicato de sódio, mostrando que com o aumento da concentração desta solução a formação de apatita é mais efetiva.

Barreré e outros⁹ modificaram a solução de SBF adicionando íons CO_3^{2-} e Mg^{2+} e estudaram a influência desses íons na deposição da apatita. Eles concluíram que ambos atuaram como inibidores de crescimento de cristais. Na

presença de Mg^{2+} o depósito de apatita foi composto de cristais deficiente em Ca e a adição de HCO_3^- levou à formação de HA carbonatada.

A influência do valor de pH e da concentração dos íons Ca sobre o processo de precipitação de HA foi avaliado por Feng e colaboradores²¹, os quais demonstraram a necessidade da supersaturação da solução, próxima da concentração crítica do fosfato octacálcico, e com um valor de pH próximo a 7,4.

Pham e colaboradores⁷¹ estimularam a superfície do titânio para promover a nucleação da HA através da incorporação de íons sódio utilizando uma energia entre 18-22 keV para um depósito com uma espessura de aproximadamente 100 nm. A camada de titanato de sódio formada sobre a superfície foi devida à reação do íon sódio com o titânio na presença de oxigênio. Este tratamento mostrou-se muito efetivo para nucleação e crescimento da HA utilizando o método biomimético.⁶¹ Um outro tipo de modificação de superfície muito parecido com o anterior foi estudado por SHI e colaboradores, que utilizaram a técnica de plasma spray para o depósito de uma camada de Ti sobre o substrato de Ti-6Al-4V. Após o depósito da camada, o substrato recebeu um tratamento em uma solução de NaOH, obtendo sobre a superfície uma camada do hidrogel à base de titanato de sódio.

Recentemente, modificação da superfície do titânio durante o tratamento químico e posteriormente o depósito de HA pela solução SBF tem sido estudada.

Kanekos, *et al*³⁶ puderam observar a formação da HA sobre Ti cp, quando este é tratado com uma solução de H_2O_2 contendo cloreto de tântalo,

constatando que o titânio tratado quimicamente possui uma forte ligação com o osso quando comparado com o titânio não tratado. Atribuindo a forte ligação ao alto poder de osteocondução e/ou ao contato direto com o osso.

Wen *et al*⁹⁰ realizaram o tratamento em duas etapas na superfície do titânio com HCl/H₂SO₄ antes do tratamento com NaOH, produzindo uma superfície bioativa pela formação de microporos e uma rápida nucleação da HA. Concluindo que o tratamento químico da superfície do titânio, pode ser um caminho efetivo e de baixo custo para aplicações clínicas de recobrimentos de fosfatos de cálcio sobre metais.

Kokubo *et al*³⁸ demonstraram que superfícies de titânio e suas ligas, em soluções alcalinas e com tratamento térmico produzem uma apatita similar à humana quando imersas em uma solução sintética de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo, SBF (*Simulated Body Fluid*). O NaOH resulta na formação de uma camada de gel hidratada de titanato contendo íons alcalinos em sua superfície. Este gel é desidratado e densificado para formar uma camada de titanato alcalino amorfo através do tratamento térmico a 600 °C. Quando esta superfície é colocada em SBF, os íons alcalinos são liberados da superfície de titanato e os íons H₃O⁺ entram na superfície resultando na formação do hidrogel de óxido de titânio. A liberação dos íons Na⁺ aumenta a concentração da solução SBF e pelo aumento do pH e do óxido de titânio há nucleação da apatita na superfície do titânio.

3.Proposição

Analise morfológica da superfície do titânio irradiada por feixe de raio laser, com e sem deposição de hidroxiapatita.

4. Material e Método

4.1) Amostra:

A mostra foi composta por 02 discos de titânio comercialmente puro com 4mm de diâmetro e 1,5mm de espessura, proveniente do Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara.

Os discos foram denominados disco nº1 e disco nº2.

4.2) Procedimentos:

No presente estudo foram utilizados discos de Ticp (Tabela 1) preparados para este estudo no Grupo de Biomateriais do Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara.

Tabela 1: Demonstra a composição química do Ti-cp (%m/m).

Elementos	Ti-cp	ASTM F67-95b Ti-cp
O	0,0129	0,18
N	0,0032	0,03
C	0,0096	0,10
H	0.005	0,015
S	0,0005	-
Ti	Balanço	Balanço

Os discos foram submetidos à irradiação com laser de alta intensidade Nd-YAG*, em atmosfera ambiente (Figura 3), e avaliados sob Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (figura 4).



Figura 3. Laser de Nd-Yag marca Violino.



Figura 04. Microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-T330A.

* Marca Digilaser DML-10-Violino 10, empresa ADITEK do Brasil LTDA.

O disco nº1 recebeu irradiação de laser de alta intensidade Nd-Yag, com energia de 100W/m^2 , pulso de frequência de 35.000 Hz, velocidade de varredura de 80mm/s, passo 1, espaço da matriz de $\pm 0,01\text{cm}$ e tempo $\pm 2\text{min}$ (Tabela 2).

Tabela 2 : Demonstra os parâmetros da aplicação do laser sob condição I no disco nº1.

Energia	100 W/m ²
Pulso de frequência	35.000 Hz
Velocidade de varredura	80 mm/s
Passo	1
Espaço da matriz	$\pm 0.01\text{ cm}$
Tempo	$\pm 2\text{ min } 07\text{ s}$

O disco nº2 recebeu irradiação do mesmo tipo de laser. Os parâmetros de energia, pulso de frequência, velocidade de varredura e passo foram os mesmos aplicados no disco nº1. Houve variação de espaço da matriz e tempo de aplicação, que no disco nº2 foi em torno de 0,02cm e 1min 10s respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 : Demonstra os parâmetros da aplicação do laser sob condição II no disco nº2 .

Energia	100 W/m ²
Pulso de frequência	35.000 Hz
Velocidade de varredura	80 mm/s
Passo	1
Espaço da matriz	$\pm 0.02\text{ cm}$
Tempo	$\pm 1\text{ min } 10\text{ s}$

Recobrimento de apatita sobre o Ti cp:

Após o tratamento com laser os discos foram submetidos a análise sob MEV, e imersos em uma solução de SBF (com concentração similar ao plasma sanguíneo) para um processo de deposição de apatitas empregando-se o método biomimético, para uma nucleação mais lenta e organizada da apatita a ser depositada. Em seguida, os substratos foram imersos durante 7 dias a 37°C em uma solução 1,5 SBF para crescimento da mesma. A Tabela 4 apresenta as concentrações iônicas do plasma sanguíneo e de todas as soluções utilizadas neste processo.

Tabela 4: Concentrações iônicas das soluções utilizadas para o recobrimento de apatitas (mmol.dm⁻³).

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ ₊	Mg ²⁺ ₊	HCO ₃ ²⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
Plasma Sanguíneo	142,0	5,0	2,5	1,5	27,0	103,0	1,0	0,5	-
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	4,2	148,0	1,0	0,5	-
1,5 SBF	213,0	7,5	3,8	2,3	6,3	223,0	1,5	0,75	-
Na ₂ SiO ₃	2,0	-	-	-	-	-	-	-	3,6

Para facilitar a interpretação dos resultados os discos foram denominados 1a e 2a quando tiverem recebido apenas irradiação de laser e 1b e 2b após deposição de HA.

Análise Morfológica

Para realizar a análise morfológica qualitativa foram feitas microfotografias utilizando um MEV modelo JSM-T330A, marca *Jeol*, pertencente ao Instituto de Química, Campus de Araraquara - UNESP (Figura 04). As ampliações utilizadas para o estudo em microscopia de varredura foram de 500, 5000 e 10000 vezes. Os defeitos apresentados e a homogeneidade foram os quesitos analisados.

5. Resultados

Para uma análise qualitativa os discos de titânio foram fotografados empregando MEV antes e após deposição de hidróxiapatita, foi verificado deformidades na superfície e sua homogeneidade.

As figuras 05, 07 e 09 (disco 1a e disco 2a), apresentam fotomicrografias obtidas por MEV da superfície da amostra após ser irradiada por laser. Na fotomicrografia com aumento de 500X (fig.5) nota-se zonas de fusão e solidificação rápidas.

A figura 6 (discos 1b e 2b) demonstra fotomicrografias das amostras após aplicação de laser e deposição de HA e mostra nitidamente a presença da HA no aumento de 500X, a porosidade e homogeneidade também estão presentes nesta figura.

Tanto disco 1a quanto disco 2a mostraram defeitos lineares com diâmetros de 25 μ m e irregularidades homogêneas, porém 1a apresentou poros maiores e zona de fusão e solidificação rápidas mais profundas, enquanto que 2a apresentou uma superfície mais homogênea.

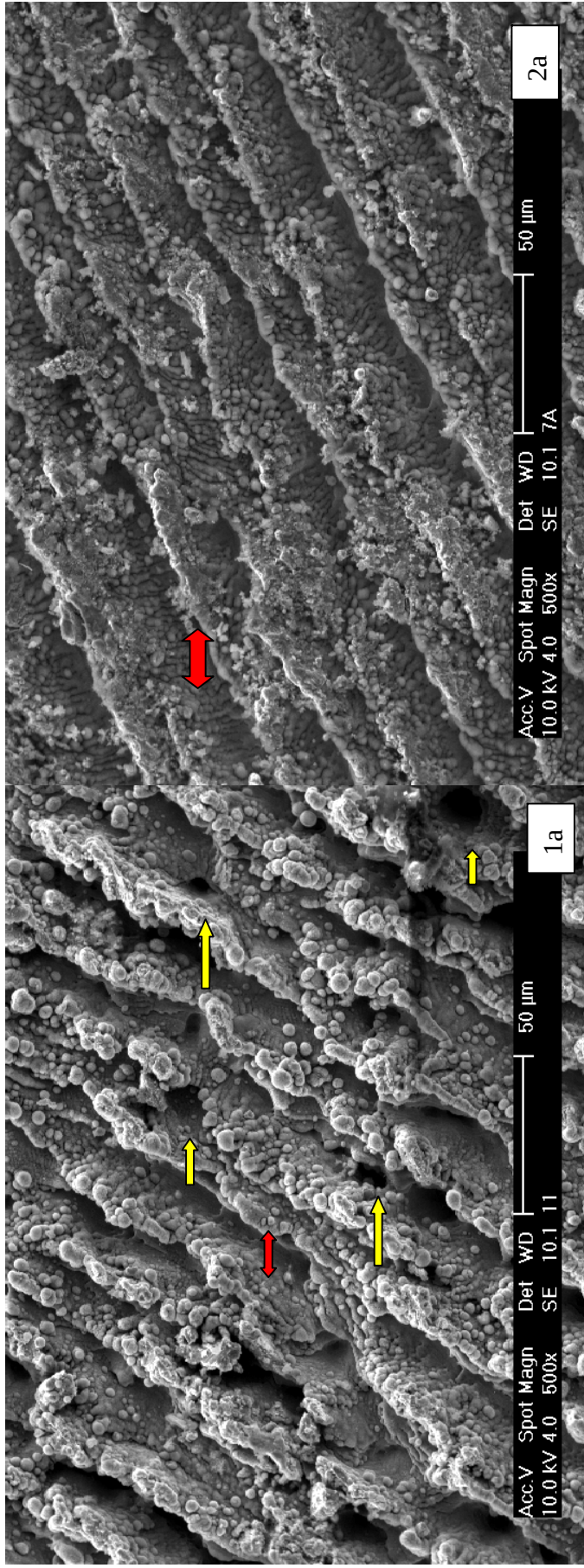


Figura 05: 1a fotomicrofotografia mostrando o disco 1 (laser condição I) em aumento de 500X sob MEV. Nota-se zonas de fusão e solidificação rápidas resultando na presença de defeitos lineares com aproximadamente 25µm de espessura (seta vermelha). Há presença de poros na superfície (setas amarelas). 2a fotomicrofotografia do disco 2 (laser condição II) em aumento de 500X sob MEV. Zonas de fusão e solidificação rápidas proporcionando defeitos lineares mais superficiais e homogêneos (seta vermelha).

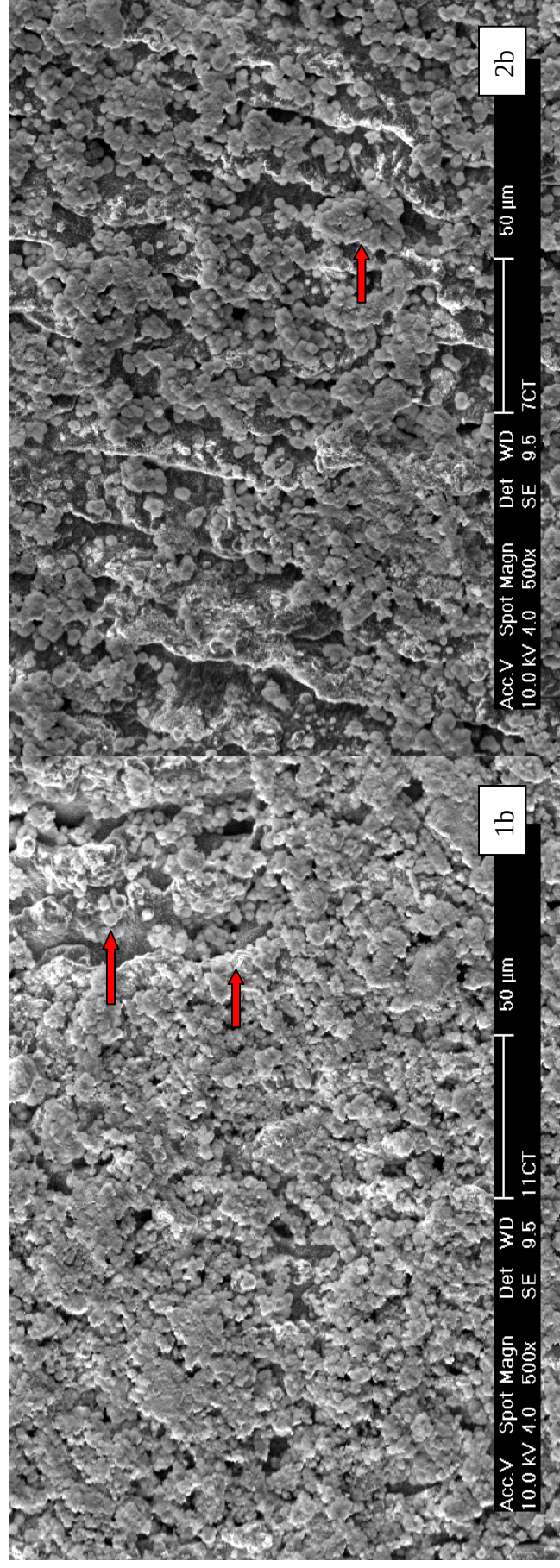


Figura 06: 1b fotomicrografia do disco 1(laser em condição I e deposição HA) em aumento de 500X sob MEV, nota-se presença da HA (setas vermelhas) e aspereza superficial e homogeneidade. 2b fotomicrografia do disco 2 (laser em condição II e deposição de HA) em aumento de 500X sob MEV, nota-se a presença da HA (seta vermelha) sobre a superfície proporcionando uma irregularidade e aspereza superficial.

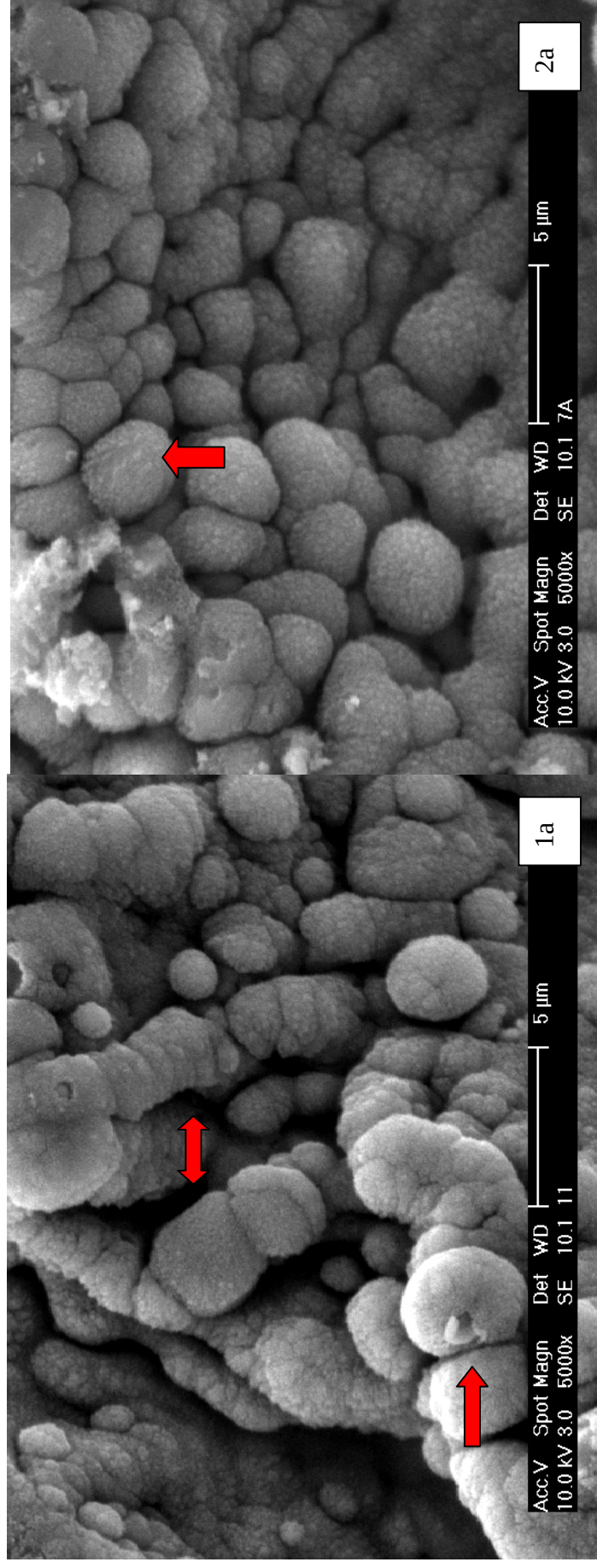


Figura 07: 1a fotomicrografia mostrando o disco 1 (laser condição I), em aumento de 5000X sob MEV, nota-se um aumento na área superficial pela irregularidade, e formação de esferas (seta vermelha). 2a fotomicrografia do disco 2 (laser condição II) em aumento de 5.000X sob MEV, evidenciando aumento da superfície pela irregularidade e presença de esferas (seta vermelha).

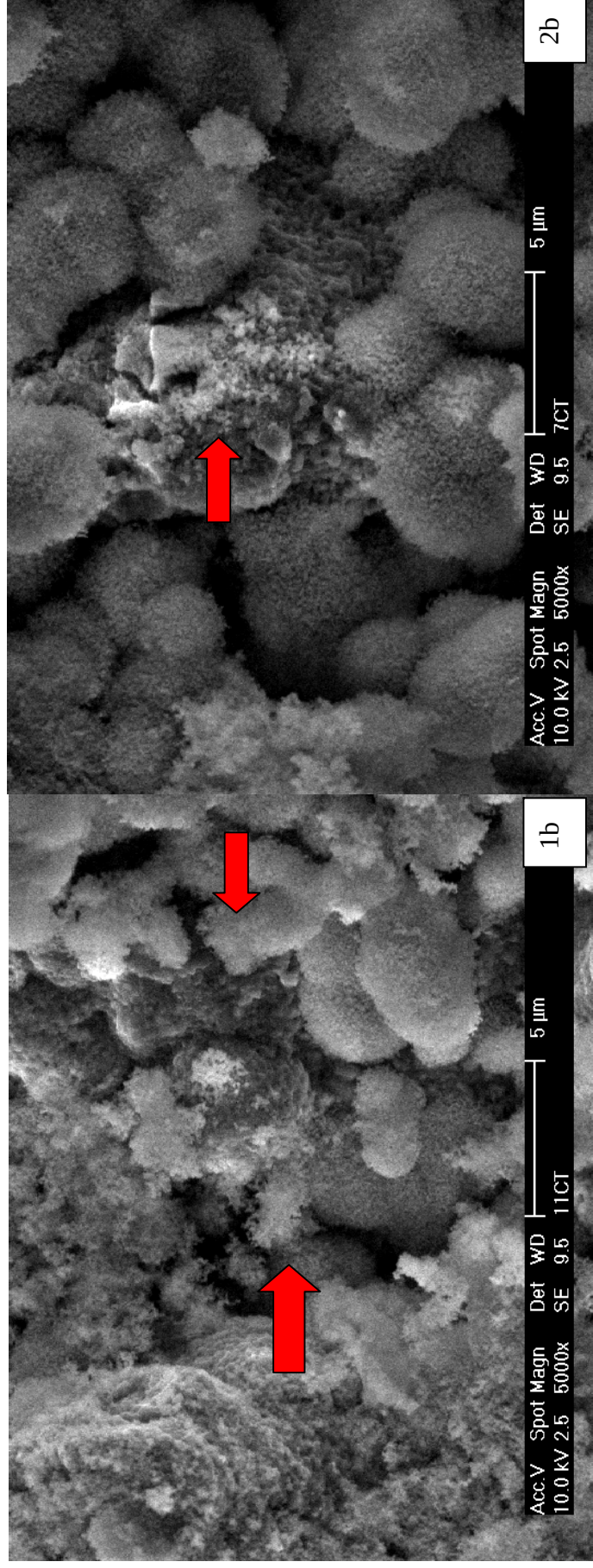


Figura 08: 1b fotomicrografia do disco 1(laser em condição I e deposição HA) em aumento de 5.000X sob MEV, nota-se a presença de HÁ (seta vermelha), e textura áspera. 2b fotomicrografia do disco 2 (laser em condição II e deposição de HÁ) em aumento de 5.000X sob MEV, nota-se um aumento de superfície e a presença de HÁ (seta vermelha).

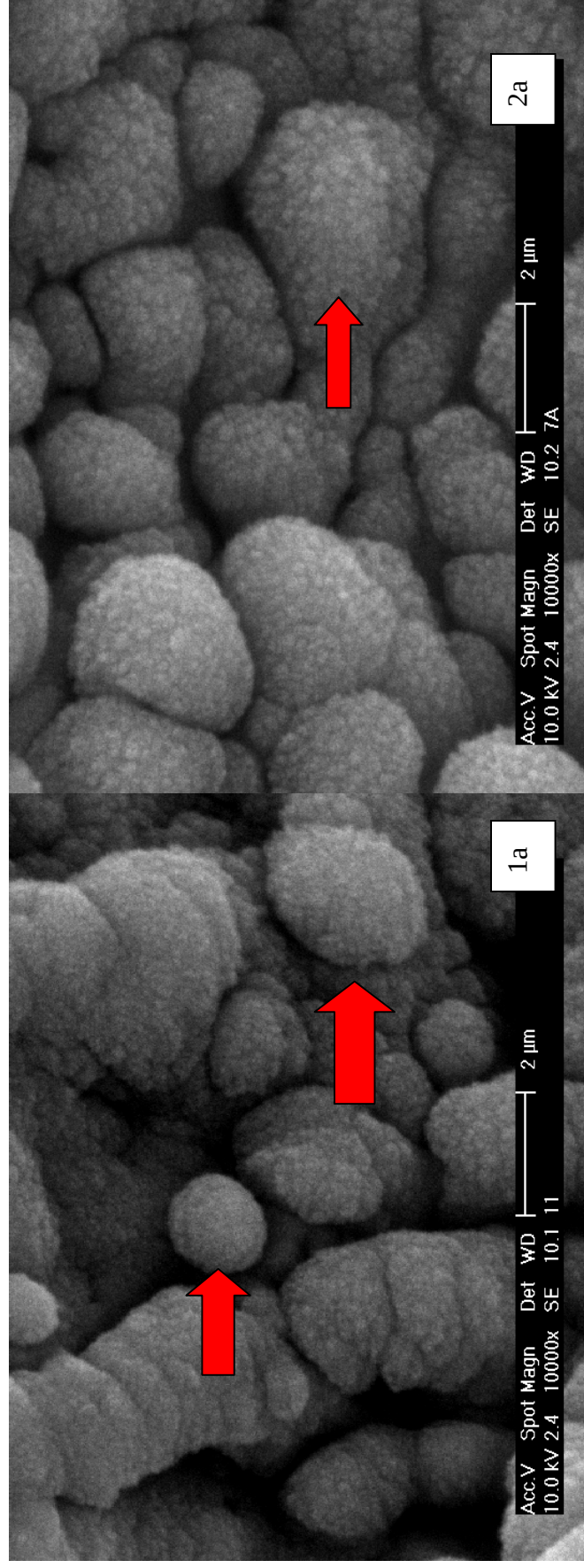


Figura 09: 1a fotomicrografia mostrando o disco 1 (laser condição I), em aumento de 10.000X sob MEV, evidenciando a presença de esferas com rugosidade superficial e textura áspera (seta vermelha). 2a fotomicrografia mostrando o disco 2 (laser condição II), em aumento de 10.000X sob MEV, nota-se grande irregularidade e um aspecto superficial áspero das esferas (seta vermelha).

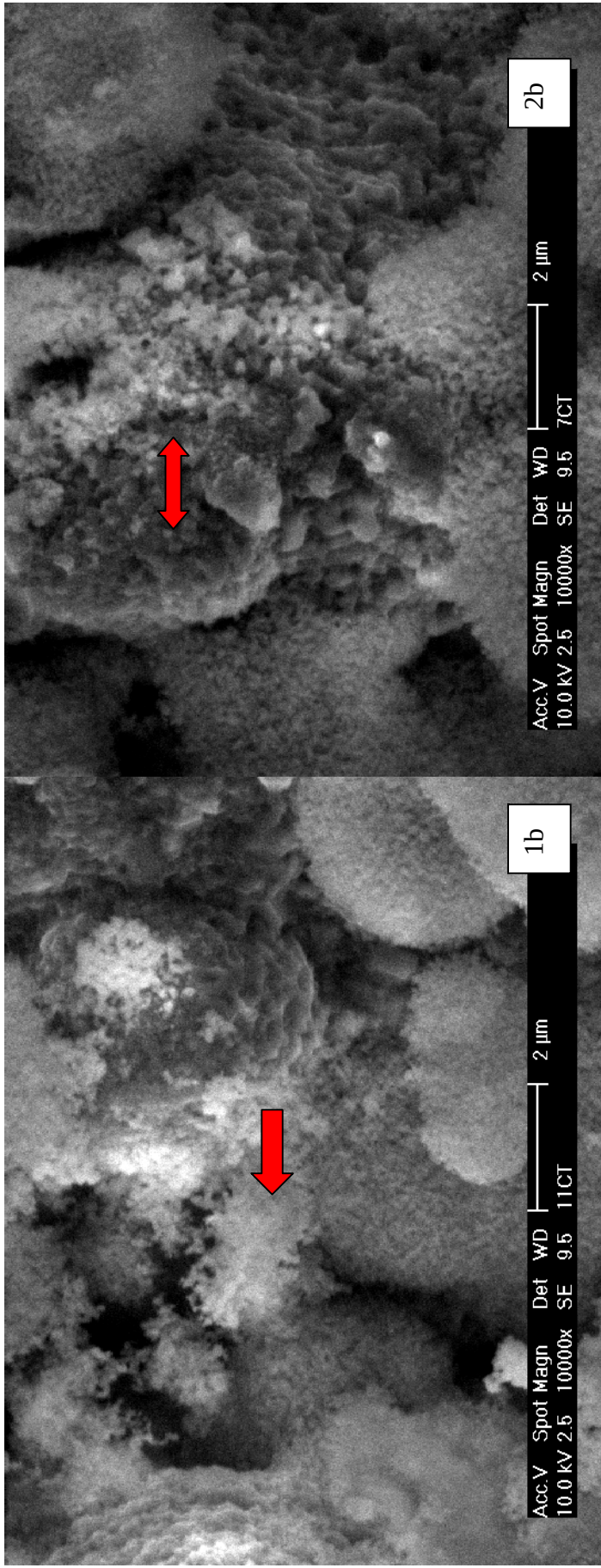


Figura 10: 1b Microfotografia mostrando o disco 1 (laser condição I e deposição de HA), em aumento de 10.000X sob MEV, nota-se a presença da HA sobre as esferas (seta vermelha). 2b Micrografia do disco 2 (laser em condição II e deposição de HA), em aumento de 10.000X sob MEV, nota-se a presença de HA com característica de rugosidade superficial (seta vermelha).

6. Discussão

O tempo de espera entre a cirurgia e a instalação das próteses sobre implantes é um fator que incomoda os pacientes. Contudo a superfície dos implantes sempre causou certa preocupação e interesse nos pesquisadores, uma vez que a mesma está intimamente relacionada com esse período, que pode variar de quatro a seis meses em implantes com superfície usinada, entretanto estudos focando tratamento de superfície têm mostrado que esse tempo pode ser reduzido.

A interface superfície do implante/tecido ósseo é uma região de interação extremamente dinâmica, pois modifica completamente seu caráter do início da cirurgia a fase final do reparo, essa última é apenas o começo de sua natureza dinâmica. A carga funcional que a prótese recebe exerce influências biomecânicas adicionais, e afeta a composição dessa união. O esforço percebido pelo tecido ósseo desencadeia reações químicas resultando em uma resposta biológica, que mantém o tecido.⁶⁷

Orsini *et al*⁵⁷ analisaram implantes com superfície jateada, usinada e com ataque ácido, e comprovaram irregularidade morfológica nas superfícies jateadas e com ataque ácido o que possibilitou uma melhor adesão celular inicial demonstrando uma melhor osteointegração. Foi avaliado também teste

de citotoxicidade que não apresentou efeito celular tóxico demonstrando biocompatibilidade.

Li *et al*⁴⁶ descreveram sobre interface óssea de implantes com jato de areia e óxido de alumínio, concluíram que a superfície rugosa pode interferir induzindo em uma conexão osso/fibra perpendicular à superfície, durante a osseointegração podendo melhorar a biomecânica interfacial dos implantes e aumentar as funções dos osteoblastos.

Com um estudo comparativo, em humanos, entre superfície usinada e com ataque ácido, Trisi, *et al*⁸³ demonstraram um contato maior em implantes que sofreram modificação da superfície por ataque ácido. O estudo foi realizado com microscopia eletrônica de varredura e com um tempo de espera de 6 meses em 11 pacientes.

Entretanto, Sykaras⁷⁸ demonstrou que não apenas a superfície como diâmetro, comprimento, desenho, material, topografia da superfície, tempo e local de implantação, entre outros afetaram processo de osseointegração.

A modificação de superfície também pode ser realizada por eletroquímico com oxidação anódica ou por aplicação de feixes de laser de alta intensidade.

Existe porém poucos estudos usando o laser com a finalidade de modificar a superfície em implantes de Ti cp.

Em 2002, Gyorgy, *et al*⁹⁴ fizeram uso de laser de alta intensidade para modificar a superfície do titânio, e analisando por meio de MEV verificaram uma alteração na camada superficial desse Ti.²⁵ Já Yue estudou a superfície da liga Ti6Al4V tratada sob efeito do laser com o objetivo de diminuir a corrosão e

aumentar a resistência da mesma, concluíram que melhorou a resistência à corrosão da liga e houve modificação na superfície sem fraturas e com relativa maleabilidade.

Petö e colaboradores⁶⁰ irradiaram a superfície de implantes de Ti usinados e jateados com Al_2O_3 com feixe de laser pulsado de Nd:glass, que modificou a morfologia original da superfície dos implantes. Inseriram em tíbias de coelhos e compararam com superfície usinada através de MEV e XPS. Concluíram que o tratamento com laser cria uma topografia isomórfica e o osso formado ao seu redor oferece uma resistência ao torque cerca de 20% maior que daquela obtida em implantes com superfície usinada.

Hallgren³⁰ comprovou através da técnica de histomorfometria que após 12 semanas a quantidade de tecido calcificado depositado nas roscas do implante irradiado foi maior que aquele depositado no grupo controle.

Cho e Jung¹⁶ observaram que a superfície tratada por laser, em implantes roscáveis, ofereceu um valor de torque para a remoção do tecido ósseo integrado de 62,57 Ncm contra 23,58 Ncm para os não tratados, após 8 semanas da implantação em tíbias de coelhos.

O processo de modificação de superfície de Ticp por irradiação com feixe de laser tem grande viabilidade, além de ser um processo limpo e reprodutível, a fusão e solidificação rápida proporcionam irregularidades no metal e são controladas por vários fatores, tais como parâmetros do feixe de laser e atmosfera durante a irradiação.

Todavia neste estudo pode-se verificar uma superfície modificada por laser Nd:YAG com uma homogeneidade e a presença de irregularidades o que pode vir a otimizar o processo de osteointegração do material.

Na fotomicrografia 1a (figura 05) nota-se uma morfologia típica com zonas de fusão e solidificação rápidas proveniente do processo de laser. Observa-se que esse tipo de tratamento levou a formação de uma superfície porosa e homogênea com aumento da área e volume, porém na 1a apresenta defeitos lineares maiores e mais profundos o que proporciona um aumento da superfície de contato quando comparados com 2a. Todavia no 2a (figura 09) nota-se uma maior aspereza que 1a (figura 09). A presença de defeitos homogeneamente distribuídos na superfície é uma característica importante em implantes, otimizando a osseointegração (formação de tecido ósseo sem interposição de tecido fibroso).¹⁰

O feixe de laser em atmosfera ambiente promove uma superfície que apresenta propriedades físico-química desedas.

A hidroxiapatita (HA), merece um destaque por ser o constituinte principal da fase mineral dos tecidos calcificados. A HA é um fosfato cerâmico ou biocerâmica, que tem composição e estrutura similar a fase mineral de ossos e dentes.³⁷

Revestimento em hidroxiapatita aumentou de 25 a 30% da superfície funcional, a aspereza proporcionando uma melhora na estabilidade inicial, uma interface osso/implante mais forte, cicatrização da interface óssea mais rápida, aumento da cicatrização do intervalo entre o osso e a HA, menor corrosão do metal.⁵¹

Proussaef⁶³ analisou implantes com HA após um período de função entre 3.5 e 11 anos, concluindo que a HA não apresentou reabsorção ou dissolução após um longo período de função, e que provavelmente isso ocorra apenas quando há um contato com tecido mole.

Entretanto atualmente plasma spray de titânio é utilizado por alguns sistemas, enquanto a hidróxiapatita, devido a insucessos de implante, está sendo gradativamente substituída por outras alternativas.¹⁴

Geurs, *et al*²³ analisaram características da superfície dos implantes no processo de osseointegração com 3 tipos de implantes: plasma-spray de titânio, cobertura de HA e cilindro com cobertura de HA. Concluíram que HA acelera a taxa inicial de osseointegração e apresenta uma diminuição mais rápida na micro-movimentação comparado com plasma-spray de titânio.

Ramires⁶⁴ em um estudo com crescimento de células osteoblásticas sobre biomateriais, demonstrou que há uma precoce agregação, diferenciação celular e mineralização sobre superfície de TiO₂ com HA.

No presente estudo após a deposição de HA na superfície modificada pelo laser os dois grupos continuaram apresentando homogeneidade e irregularidades, porém na amostra 1b nota-se maior deposição de HA (figura 06), melhor aspereza superficial (figura 08) e maior característica isomórfica (figura 06) quando comparadas com 2b (figura 06), Tanto no 1b quanto no 2b nota-se nitidamente a presença de HA sobre as esferas da superfície modificada.

A modificação da superfície neste estudo proporcionou um aumento da superfície de contato o que melhora a estabilidade primária do implante podendo diminuir o tempo não funcional dos implantes odontológicos.

A característica físico-química da HÁ demonstrada em todos os grupos proporciona uma maior facilidade em reter líquidos, capacidade de molhabilidade, o que otimiza a qualidade e acelera o processo de osseointegração.

Com isso, um estudo com animais deve ser considerado, para que possa observar o processo de reparo do material em contato com o organismo.

7. Conclusões

- I. O tratamento de superfície apresentou uma maior deposição de HA, uma maior aspereza superficial e melhor característica isomórfica;
- II. A aplicação de hidroxiapatita pelo método de biomimético aumentou quantitativamente a área da superfície de titânio estudada;
- III. A amostra apresentou rugosidade, aspereza e homogeneidade não encontradas nos implantes dispostos no mercado.

Referências Bibliográficas

1. Abe Y, Kokubo T, Yamamuro T. Apatite coatings on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **Journal of materials science-materials in medicine** 1990; 1: 536-40.
2. Abrahamsson I, Zitzmann N U, Berglundh T, Wennerberg, A. Bone and soft tissue integration to titanium implants with different surface topography: An Experimental Study in the Dog. Intern. **Jour. Oral & Maxillofac. Implants** 2001; 16 (3).
3. Adell R, *et al.* A 15 years study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. **Int J Oral Surg** 1981; 10 : 387-416.
4. Albrektsson T A, Multicenter report on osseointegrated oral implants. **J. Prosthet Dent** 1988; 60: 75-84.
5. Albrektson T, *et al.* The long-term efficacy of currently used dental implants: a review and proposed criteria of sucess. **Int J Oral Maxillofac Implants** 1996;1(1): 11-25.
6. Albrektsson T, Lekholm U. Osseointegration: current state of the art. **Dent Clin North Am** 1989; (33): 537-54.

7. Alencar A C, De Souza P C R D, Melnikov P, Guastaldi A C. Analysis of the Surface of the Alloy Ti-6Al-4V treated by Plasma Spray Deposition for use as a Biomaterial **In: Second International Conference On Inorganic Materials;** 2000 Sept 13-16, Santa Barbara, California;1990. Santa Barbara: University California, USA,1990.
8. Aoki H. Transactions **JWRI**1988; 17(107).
9. Barreré F, Layrolle P, Van Blitterswijk C A, De Groot K. **Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti6Al4V: A crystal growth study of octacalcium phosphate and inhibition by Mg²⁺ and HCO₃⁻.** Bone, v.25, 2, p. 107s-111s, 1999.
10. Bränemark P I. Introducción a la osseointegration. In: BRANEMARK P I, *et al.* **Protesis tejido integradas: la osseointegración en la odontología clínica.** Berlin: Quintessenz, 1997.
11. Bränemark P I, Zarb G A, Albrektsson T. **Tissue Integrated Protheses: osseointegration in clinical dentistry.** Chicago: Quintessence, 1985.
12. Burg K J L, Porter S, Kellam J F. Biomaterial developments for bone tissue engineering. **Biomaterials** 2000;21: 2347-2359.
13. Carvalho P S P, Ponzoni D. Biologia da Osseointegração. **Implantes Osteointegráveis – Técnica e Arte.** São Paulo, 2002.

14. Carvalho P S P, et al. *Fundamentos da Implantodontia* . 3^o **Innovations Journal** 2001; 5(2):06-13.
15. Cecchini S C M. **Estudo *in vitro* das aplicações do laser de Holmio:YLF em esmalte e dentina, visando a realização de cirurgias de acesso endodôntico e preparo cavitário.** São Paulo,1995. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares-USP.
16. Cho S A, Jung S K. A removal torque of the laser-treated titanium implants in rabbit tibia. **Biomaterials**2003; 24: 4859-4863.
17. Courant B, Hantzpergue J J, Benayoun S. Surface tratmente of titamium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction. **WEAR** 1999; 236 (39).
18. Davis J E. Mechanisms of Endosseous Integration. **Int. J. Prosthodont** 1998: 11(05).
19. De Giancomo A, Shakhatov V A, Senesi G S, De Pascale O, Prudenizano F. Plasma-assisted pulsed laser deposition for the improvement of the film growth process. **Applied Surface Science** 2002; 186: 533-537.
20. Deppe H, Greim H, Brill T, Wagenpfeil S. Titanium Deposition after peri-implant care with the carbon dioxide laser. **Inter.J. Oral & Maxillofac.** 2002.

21. Feng Q L, Cui F Z, Wang H, Kim T N, Kim J O. Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment. **J. Crystal Growth** 2000; 210:735-740.
22. Garcia I, de la Fuente J, Damborenea J J. (Ti,Al)/(Ti,Al)N coating produced by laser surface alloying. **Materials Letters** 2002; 53(44).
23. Geurs N C, Jeffcoat R L, Mcglumphy E A, Reddy M S, Jeffcoat M K. Influence of Implant Geometry and Surface Characteristics on Progressive Osseointegration. **J. Oral Maxillofac. Implants** 2002; 17: 811-815.
24. Gross K A, Berndt C C, Goldschlag D D, Lacono V. In vitro changes of hydroxyapatite coatings. **International journal of oral & maxillofacial implants** 1997; 12(5): 589-597.
25. György E, Mihailescu I N, Serra P, Pérez Del Pino A, Morenza J L. Single Pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology. **Surface and Coating Technology** 2002;154 : 63-67. Barcelona Spain. a
26. György E, Pérez Del Pino A, Serra P, Morenza J L. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation. **Appl. Surface Sci.** 2002;186:130-134 b.

27. György E, Pérez Del Pino A, Serra P, Morenza J L. Growth of surface structures on titanium through pulsed Nd:YAG laser irradiation in vacuum. **Appl. Surface Sci.** 2002; 197-196 c.
28. György E, Pérez Del Pino A, Serra P, Morenza J L. Chemical composition of dome-shaped structures grown on titanium by multi-pulse Nd:YAG laser irradiation. **Appl. Surface Sci.** 2003;1-8.
29. Hall J, Lausmaa J. Properties of a New Porous Oxide Surface on Titanium Implants. **Applied Osseointegration Research.** 2000; 1(1).
30. Hallgren C, Reimers H, Chakarov D, Gold J, Wennerberg A. An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. **Biomaterials** 2003; 24:701.
31. Han C-H, Johansson C B, Wennerberg A, Albrektsson T. Quantitative and qualitative investigations of surface enlarged titanium and titanium alloy implants. **Clin Oral Impl Res.** 1998; 9-10.
32. Hayakawa T, Kiba H, Yasuda S, Yamamoto H, Nemoto K. A histologic and histomorphometric evaluation of two types of retrieved human titanium implants. **Int J Periodont Rest Dent** 2002; 22(02):165-171.
33. Henry P J. The Applicability of osseointegrated implants in the treatment of partially edentulous patients: three-year results of a prospective multicenter study. **Quintessence Int**, v.24, p. 123-9, 1993.

34. Herman H. Plasma spray coatings, **Scientific American** 1998; 78-83.
35. Jiang P, He X L, Li X X, Yu L G, Wang H M. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy. **Surface and Coatings Tech** 2000;130 (24).
36. Kanekos S, *et al.* In vivo evaluation of bone-bonding of titanium metal chemically treated with a hydrogen peroxide solution containing tantalum chloride, **Biomaterials** 2001;22: 875 - 881.
37. Kawachi E Y, Bertran C A, Dos Reis R R. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova** Campinas 2000; 23(4):518-522.
38. Kokubo T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. **Acta Mater.** V.46, 7, p. 2519-2527, 1998.
39. Larsson C. The Interface between Bone and Implants with Different Surface Oxide Properties. **Appl. Osseointegration Research** 2000;1(1): 9-14.
40. Lavisse L, Grevey D, Langlade C, Vannes B. The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates. **Appl. Surface Sci** 2002; 186:150-155.

41. Lazzara R J, Davis J E. Resposta óssea a superfície de implantes de titânio com ataque ácido duplo usinado. **31 Inovaion Journal** 2001; 5 (2): 16-24.
42. Le Geros R Z, Myers H M. **Calcium Phosphate in Oral Biology and Medicine Monographs in Oral Science**1991;15.
43. Lemons J E. Biomaterial condideration for dental implant titanium and cobalt base alloys. **Quimical Dentistry**, 1985; 5(49) ed. Philadelphia;
44. Lemos J E, Dietsh-Misch F. Biomateriais usados em implantes dentários. **In: Implantes dentários contemporâneos**. 2. ed. São Paulo: Ed Santos, 2000. 20:271-302.
45. Lemons J E, Natiella J. **Biomaterials, biocompatibility, and peri-implant consideration**, ed dental clinics of north America – 30(1) Jan, 1986.
46. Li D, Liu B, Wu J. Interface óssea de implantes citologicamente influenciada por uma superfície modificada por jato de areia: um estudo preliminar in vitro. Internac. **J. Oral Implantology** 2001; 10.
47. Lim Y J, Oshida Y, Andres C J, Barco M T. Surface Characterizations of Variously Treated Titanium Materials. **J. Oral Maxillofac. Implants** 2001; 16(03).

48. Luklinska Z B, Schluckwerder H. *In vivo* respost to HA-polyhydroxybutyrate/ polyhydroxyvalerate composite. **J. of Microscopy** 2003; 211(2):121-129.
49. Matsuyama T, Aoki A, Oda S, Yoneyama T, Ishikawa I. Effects of the Erg:YAG laser Irradiation on Titanium Implant Materials and Contaminated Implant Abutment Surfaces. **J. of Clinical Laser Medicine & Surgery** 2003; 21(1):7-17.
50. Meffert R M, Block M S, Kent J N. What is Osseintegration?, International **Journal of Periodontics & Restorative Dentistry** 1987; 4.
51. Misch C E, Bidez M W. Fundamento científico lógico do Design do Implante dentário. In: **Implantes dentários contemporâneos**. 2 ed. São Paulo: editora Santos, 2000. p.329-343.
52. Miyaji F, Kim H, Handa S, Kokubo T, Nakamura T. Bonelike apatite coating on organic polymers: novel nucleation process using sodium silicate solution. **Biomaterials** 1999; 20: 913-919.
53. Moritz N, Jokinen M, Peltola T, Areva S, Yli-Urpo A. Local induction of calcium phosphate formation on TiO₂ coating on titanium via surface treatment with a CO₂ laser. **Journal Biomedical Materials Research** 2003; 1(65) 9.
54. Nakazawa T. **Inorganic Phosphate materials**. Tokyo: Elsevier, 1989; 2:15-17.

55. Norton M R. Marginal bone levels at single tooth implants with a conical fixture design. The influence of surface macro-and microstruture. **Clin. Oral Impl. Res.** 1998; 9:91-99.

56. Okazaki, *et al.* Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Biomaterials** 1998;19:1197-1215.

57. Orsini G, Assenza B, Scarano A, Piattelli M, Piattelli A. Surface Analysis of Machined Versus Sandblasted and Acid-Etched Titanium Implants. **J. Oral Maxillofac. Implants** 2000; 15:779-784.

58. Pérez Del Pino A, Serra P, Morenza J L. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air. **Thin Solid Films** 2002; 415 (201) a.

59. Pérez Del Pino A, Serra P, Morenza J L. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation. **Appl. Surface Sci.** 2002; 887:197-198 b.

60. Petö G, Karacs A, Pászti Z, Guczi L, Divinyi T, Joób A. Surface treatment of screw shaped titanium dental implants by high intensity laser pulses. **Applied Surface Science**2002; 186:7-13.

61. Pham M T, Maitz M F, Matz W, Reuther H, Richter H, Steiner G. Promoted Hydroxyapatite Nucleation on Titanium Ion-Implanted with Sodium, **Thin Solid Films** 2000; 379(1-2):50-56.

62. Piliar R M. Overview of Surface Variability of Metallic Endosseous Dental Implants: Textured and Porus Surface-Strutured Designs. **Implant Dentistry** 1998; 7(04): 305-312.
63. Proussaef P, Lozada J, Ojano M. Histologic Evoluaton of Threaded HA-Coated Root-Form Implants After 3.5 to 11 Years of Function: A Report of Three Cases. **Int J Periodont Rest Dent** 2001; 21(1):21-29.
64. Ramires P A, Giuffrida A, Mililla E. Three-dimensional reconstruction of confocal laser microscopy images to study the behaviour of osteoblastic cell grown on biomaterials. **Biomaterials** 2002; 23: 397-406.
65. Rigo E C S, Oliveira L C, Santos L A, Carrodéguas R G E, Boschi A O. Biomimetic Method for Obtaining of Hydroxyapatite, **Materials Science Forum** 1999;299-300.
66. Rigo E C S, Oliveira L C, Boschi, A O. Uma Breve Revisão sobre Recobrimento de Substrato Metálicos com Materiais Bioativos. In:Anais do 12º **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais (CBECIMAT)**, 1996. Águas de Lindóia, 350-353.
67. Rigsby D F, Bidez M W, Misch C E. Reações do osso às cargas mecânicas. In: Misch CE. **Implantes Dentários Contemporâneos**. 2. ed.São Paulo: ed e livraria Santos, 2000.

68. Saadoun A P, Legall M L. Clinical results and guidelines on Steri-Oss Endosseous Implants. **Int J Periodont Rest Dent** 1992; 12: 487-99.
69. Salomão M, *et.al.* A reabilitação com implantes osseointegradas: do planejamento à preservação.Consideração sobre uma amostra clínica. **Rev. Bras Implant** 1997;21-25.
70. Sanz A, Oyarzun A, Farias D, Diaz I. Estudo experimental da resposta óssea a um novo tipo de tratamento de superfície de implantes de titânio. **The International Journal of Oral Implantology** 2001; 10 ano XX.
71. Selamat M S, Baker T N, Watson L M. Study of the surface layer formed by the laser processing of Ti-6Al-4V alloy in a dilute nitrogen environment. **J. Mat. Proc. Tech** 2001;113: 509.
72. Shi J, Ding C, Wu Y. Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification. **Surf. and Coat. Techn** 2001;137: 97-103.
73. Silva O L. **Avaliação da Biocompatibilidade do Nitreto de Titânio usado como revestimento para Biomateriais Metálicos.**[Tese-Livre Docente em Biomateriais] São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; 1999.

74. Sisk A L, Steflik D E, Parr, G R, Hanes P J. A Light and Electron Microscopic Comparison of Osseointegration of Six Implant Types. **J. Oral Maxillofac. Implants** 1992; 50:716-717.
75. Spiekermann H. **Atlas colorido de odontologia** : Implantodontia. Porto Alegre: ed. Artmed, 2000.
76. Srivastava D, Chang I T H. Loretto, M.H. The effect of process parameters and heat treatment on the micorstructure of direct laser fabricated TiAl alloy samples. **Intermetallics**, 2001; 9: 1003-1013.
77. Storz O, Gasthuber H, Woydt M. Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$). **Surface & coatings technology** 2001; 140: 76-81.
78. Sykaras N, Lacopino A, Marker V A, Triplett R G. Woody,R.D.; Implant Materials, Designs, and surface Topographies: Their Effect on Osseointegration. A Literature Review. Int. **J. Oral Maxillofac. Implants** 2000; 15:675-690.
79. Sunny M C, Sharma C P. **Journal of biomaterial Applications** 1991; 6: 89-93.
80. Tanahashi M, Yao T, Kokubo T, Minoda M, Nakamura T, Yamamuro T. Apatite Coating on Organic Polymers by a Biomimetic Process **Journal of American Ceramic Society** 1994; 77(11):2805-2808.

81. Theodoro L H, *et al.* Lasers em Implantodontia. **Rev. Brasil. de Cir e Implant** 2002;9(33):74-78.
82. Thomas K A, Jay J F, Cook S D. The effect of surface macrotexture and hydroxylapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials. **Journal of Biomedical Materials Research** 1987; 21(12): 1395-1414, San Diego.
83. Trisi P, Lazzara R, Rao W, Rebaudi A. Bone-implant Contact and Bone Contact on Machined and Osseotite implant Surfaces. **Jorn.Intern. Periodont. & Restorative Dentistry** 2002; 22(6).
84. Vallet-Regi M. **Anales de química** 1997; 93(6).
85. Van Noort, R., Review: Titanium-the implant material of today, **J. Mat. Sci** 1987; 22: 3801-3811.
86. Vasconcelos L, *et al.* Avaliação Clínica de implantes com diferentes superfícies, instalados em maxilas reconstruídas com enxerto ósseo. **Implant News** 2004;1(1):27-32.
87. Veis A A, *et al.* Osseointegration of Osseotite and Machined titanium implants in autogenous bone graft. A histologic and histomorphometric study in dog. **Clinic and Oral Implants Research.** 2004; 15:54-61.
88. Vossen J L, Kern W. **Thin Film Processes**, Academic Press, Inc., 1990.

89. **Welding Handbook**, vol. 2, Eighth Edition, American Welding Society, 1991.
90. Wen H B, *et al.* Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments, **Biomaterials** 1997; 18:1471-1478.
91. Wennerberg A, Albrektsson T. Suggested Guidelines for the Topographic Evaluation of Implant Surfaces. Intern. **J. Oral & Maxillofac. Implants** 2000;15(03).
92. Williams D F. **Definitions in biomaterials**, Proceeding of a consensus conference of the european society for biomaterial, Chester, England, march 3-5. 1986. Ed. Elsevier, 1987.
93. Wilson J, **Anales de Química** 1997; 93(15).
94. Yue T M, Yu J K, Mei Z, Man H C. Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement. **Materials Letters** 2002; 52: 206-212.
95. Zarb G A, Albrektsson T. Osseointegration:a requieu for the periodontal ligament? **Periodont Restorative Dent** 1991;11:88-91.
96. Zechner W, *et al.* Osseous healing characteristics of three different implants types: A histologic and histomorphometric study in mini-pigs. **Clinical Oral Implants Research** 2003; 14(2):150-157.

97. Zeng H, Lacefeld W R. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters. **Biomaterials** 2000; 21: 23-30.