

**ANA PAULA VAZ**

**MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS DE TITÂNIO**

**CURITIBA**  
**2007**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ANA PAULA VAZ**

**MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

**CURITIBA**  
**2007**

*Aos meu queridos pais, Antonio e Ivete. Pelo amor, carinho e apoio, dando-me forças de enfrentar tantas situações adversas que surgem na vida. A eles meu amor e minha gratidão.*

**Agradeço:**

*A CAPES pelo apoio financeiro*

*Ao meu orientador, Prof<sup>o</sup> Ramón Sigfredo Cortés Paredes, pelo apoio técnico e científico tornando possível a realização deste trabalho. E também por ser meu amigo compreensivo e incentivador.*

*À Prof<sup>a</sup> Neide Kazue Kuromoto, por contribuir imensamente com comentários, sugestões, realizações de ensaios e críticas positivas. Também por ser um exemplo de dedicação ao trabalho.*

*Ao Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais – LAMATS e ao Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem – LABATS da Universidade Federal do Paraná, pelo apoio no desenvolvimento de vários ensaios.*

*Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, pela utilização do MEV.*

*Ao laboratório de tecnologia – LACTEC pela utilização do MEV.*

*Ao Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da Universidade Federal de Paraná, pelos excelentes difratogramas.*

*Ao Laboratório de Propriedades Mecânicas dos Sólidos, pela utilização do nanoindentador e a Deise Berra pelo auxílio nas análises das nanoindentações.*

*À empresa Revesteel, pelo revestimento das amostras.*

*Ao Eduardo Mioduski Szesz, por ter contribuído na realização do teste de bioatividade.*

*À amiga Verônica B. Almeida pelo auxílio na análise dos difratogramas.*

*Ao amigo Pedro Ivo Polak Júnior, pelas dúvidas sanadas e pelos inúmeros artigos doados.*

*À amiga Joceli por estar sempre disposta a ajudar*

*À minha sempre amiga Carolina Mariano, pela parceria em todos estes anos que nem a distância foi capaz de apagar.*

*À minha “irmã” Angela Maria Cordeiro de Oliveira, por estar sempre presente neste caminho que nos trouxe até aqui.*

*À minha irmã Maria Emília Vaz, pela compreensão e pelas dicas que deixaram o meu trabalho mais “bonito”.*

*Aos amigos de Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais – LAMATS pelo agradável convívio : Gessica, Feliciano, Guber e Karin.*

*A todas a pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.*

*“A nossa ciência é parcial, a nossa profecia é imperfeita. Quando chegar o que é perfeito o imperfeito desaparecerá; Hoje vemos como por um espelho, confusamente; mas então veremos face a face. Hoje conheço em parte, mas então conhecerei totalmente; como sou conhecido.” I Cor13,9-10.12*

## Resumo

O titânio e suas ligas são amplamente empregados na implantodontia e os resultados das experiências clínicas comprovam que esses materiais apresentam excelente biocompatibilidade. Diferentes técnicas de tratamento de superfície dos implantes, em conjunto com um protocolo cirúrgico bem aplicado, têm demonstrado um aumento no índice de osseointegração dos mesmos.

O tratamento da superfície cresce de importância se considerarmos que todas as reações primárias que ocorrem na interface implante-osso são dependentes da composição química da superfície e da sua morfologia (rugosidade, porosidade e salpicos). A rugosidade da superfície do implante favorece a distribuição de tensões, a retenção dos implantes no osso, e a resposta celular.

Existem várias técnicas para alterar a superfície do titânio de modo a aumentar a sua bioatividade, dentre estas técnicas pode-se destacar a técnica de aspersão térmica por plasma spray. O processo plasma spray permite projetar materiais, a altas temperaturas e velocidades, sobre superfícies de substratos onde eles se solidificam para formar uma camada ou depósito. O material a ser depositado é levado, sob a forma de pó, até uma tocha que disponibiliza entalpia para fundi-lo.

Características dos recobrimentos, como porosidade, estrutura cristalina, rugosidade, coesão e aderência estão relacionadas fundamentalmente ao efeito da interação do pó com a tocha. As características de deposição do processo plasma spray permitem que os recobrimentos das ligas de titânio formem um filme de óxido de titânio na superfície do revestimento do tipo  $TiO_2$ .

O objetivo deste trabalho é contribuir para um melhor entendimento e confirmação dos parâmetros adequados para uma otimização desta superfície, através do processo plasma spray, para que possua uma morfologia favorável a osseointegração.

As amostras foram jateadas com óxido de alumínio branco, revestidas pelo processo de aspersão térmica plasma spray com Ti CP e um dos lados, de todas as amostras, além do revestimento teve um jateamento superficial posterior com esferas de vidro. Metade das amostras tiveram pré-aquecimento.



Foram observada através de microscopia eletrônica de varredura, a técnica para a verificação das propriedades mecânicas superficiais foi a nanoindentação e para a verificação das fases presentes no material foi realizada a difração de raios-x.

As amostras foram deixadas em solução SBF por 30 dias, para a verificação da bioatividade da superfície.

Ficou evidenciada a presença de óxido de Ti na fase rutilo, houve um aumento na rugosidade superfície e uma modificação na morfologia do Ti CP revestido com Ti CP. E o teste de bioatividade sugere um comportamento bioativo da amostra.

## ABSTRACT

The titanium and its alloys are widely used in the implantology and the results of the clinical experiences prove that these materials present excellent biocompatibility. Different techniques of surface treatment on the implants, in set with a well applied surgical protocol, have demonstrated an increase in the index of osseointegration.

The treatment of the surface grows of importance if we consider that all the primary reactions that occur in the interface implantation-bone are dependents of the chemical composition of the surface and its morphology (roughness, porosity and grooves). Surface roughness of the implants improves the distribution of tensions, the retention of the implantations in the bone, and the cellular reply.

Numerous techniques exist to modify the surface of titanium in order to increase its bioactivity, amongst these techniques can be detached the technique of thermal spraying for plasma spray. The process plasma spray allows to project materials, the high temperatures and speeds, on substratum surfaces where they make solid themselves to form a layer or deposit. To be deposited material is taken, under the dust form, until a torch that arrange enthalpy for melt it.

Characteristics of the coverings, as porosity, crystalline structure, roughness, cohesion and tack are related basically to the effect of the interaction of the dust with the torch. The characteristics of deposition of the plasma spray process allow that the coverings of the titanium alloys form a titanium oxide film in the surface of the covering of the TiO<sub>2</sub> type.

The aim of this work is to contribute for one better agreement and confirmation of the parameters adjusted for make this surface better, through the process plasma spray, so that it have a favorable morphology the osseointegration.

The samples had been blasting with white aluminum oxide, coated for the process of plasma spray with Ti CP and one of the sides, of all the samples, beyond the covering had a posterior superficial blasting with glass spheres. Half of the samples had had preheating.

They had been observed through electronic microscopy of sweepings, the technique for the verification of the superficial mechanical properties was the nanoindentation and for the verification of the phases in the material the diffraction of rays-x was carried through.

The samples had been left in solution SBF for 30 days, for the verification of the bioactivity of the surface. Rutilo was evidenced the oxide presence of Ti in the phase, had an

increase in the roughness surface and an modification in the morphology of Ti CP coated with Ti CP. E the bioactivity test suggests a bioactive behavior of the sample.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Titânio e suas Ligas.....	5
2.2 Biomateriais.....	9
2.3 Osseointegração.....	13
2.4 Tratamentos de Superfície.....	15
2.4.1 Processos Químicos.....	16
2.4.2 Processos Físicos.....	21
2.4.3 Aspersão Térmica por Plasma Spray.....	24
<b>3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>30</b>
3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	30
3.2 Difração de Raios-X.....	31
3.3 Rugosidade.....	33
3.4 Indentação Instrumentada.....	35
<b>4. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS.....</b>	<b>37</b>
4.1 Materiais.....	38
4.2 Procedimento de Aspersão térmica por Plasma Spray.....	38
4.3 Preparação das amostras e aplicação do Ti pelo processo Plasma Spray.....	39
4.4 Técnicas de Medição e Testes.....	42
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
5.1 Caracterização do Pó de Ti .....	44
5.2 Caracterização Microestrutural do Ti CP Revestido.....	47
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
5.2.2 EDS.....	57
5.2.3 Difração de Raios-X.....	60
5.2.4 Medidas da Rugosidade.....	63
5.2.5 Propriedades Mecânicas de Revestimento.....	65
5.2.6 Teste de Bioatividade.....	69
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>71</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>72</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrura cristalográfica do titânio CP.....	7
Figura 2 – Esquema ilustrativo da formação do tecido ósseo em torno do implante.....	13
Figura 3 – Exemplo de osseointegração completa em torno de um implante.....	14
Figura 4 – Características da formação da camada depositada por AT.....	22
Figura 5 – Sistema de aspersão térmica por plasma spray.....	24
Figura 6 – Energia liberada na dissociação de gases inertes.....	25
Figura 7 – Esquema em corte de uma pistola para aspersão térmica a plasma spray.....	26
Figura 8 – Interferência construtiva de feixes em planos atômicos.....	31
Figura 9 – Ilustração esquemática da medida Ra da rugosidade.....	33
Figura 10 – Ilustração esquemática da medida Ry da rugosidade .....	34
Figura 11 – Ilustração esquemática da medida Rz da rugosidade.....	34
Figura 12 – Esquema de uma seção em dois momentos de uma penetração.....	35
Figura 13 – Tocha de aspersão térmica a plasma spray.....	41
Figura 14 – Pós de titânio para revestimentos biocompatíveis. (a) ampliação de 100x; (b) ampliação de 200x.....	44
Figura 15 – Pós de titânio para revestimentos biocompatíveis.(a) ampliação de 500x; (b) ampliação de 500x.....	45
Figura 16 – EDS obtido no MEV do pó de titânio.....	46
Figura 17 – Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP sem pré-aquecimento a distância de 50 cm: (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento 1000x.....	47

Figura 18 – Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP, sem pré-aquecimento e com a distância variando de 10 a 50 cm.: (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento de 1000x.....	49
Figura 19 – (a) micrografia eletrônica do Ti CP revestido com Ti CP, sem pré-aquecimento e com distância variando de 10 a 50 cm, com aumento de 100x(b) micrografia de um implante alemão com aumento de 100x e (b) micrografia de um implante nacional com aumento de 200x.....	51
Figura 20 – Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP, com pré-aquecimento, jateamento posterior e com a distância fixa de 50 cm. (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento de 1000x.....	52
Figura 21 – Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP, com pré-aquecimento, jateamento posterior e com a distância variando de 10 a 50 cm.: (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento de 1000x.....	54
Figura 22 – EDS de Ti CP revestido sem pré-aquecimento e com distância fixa de 50 cm	57
Figura 23 – EDS de Ti CP revestido com Ti CP sem pré-aquecimento e com distância variando entre 10 e 50 cm.....	58
Figura 24 – EDS de Ti CP revestido com Ti CP com pré-aquecimento e com distância fixa de 50 cm .....	59
Figura 25 – EDS de Ti CP revestido com Ti CP com pré-aquecimento e com distância variando entre 10 e 50 cm.....	59
Figura 26 – Fases presentes no Ti CP revestido com Ti CP sem pré aquecimento.....	60
Figura 27 – Fases presentes no Ti CP revestido com Ti CP com pré aquecimento.....	60
Figura 28 – Fases presentes no Ti CP revestido com TiCP sem pré aquecimento e com jateamento posterior.....	61
Figura 29 – Fases presentes no TiCP revestido com TiCP com pré aquecimento e jateamento posterior.....	62
Figura 30 – Valores de dureza em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP e distância variando entre 10 e 50 cm.....	65

- Figura 31 – Valores de dureza em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP, posteriormente jateada e distância variando entre 10 e 50 cm....66
- Figura 32 – Valores do módulo elástico em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP posteriormente jateadas e com distância variando entre 10 e 50 cm.....67
- Figura 33 – Valores do módulo elástico em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP e com distância variando entre 10 e 50 cm.....67
- Figura 34 – Micrografia eletrônica do Ti CP revestido com Ti CP, com pré-aquecimento, jateamento posterior e com distância de 50 cm.....69
- Figura 35 – EDS de Ti CP revestido com Ti CP com pré-aquecimento e com distância fixa de 50 cm.....70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do elemento titânio.....	5
Tabela 2 – Classificação do titânio em função dos teores de impurezas.....	6
Tabela 3 – Aplicações típicas das ligas $\alpha + \beta$ de titânio.....	8
Tabela 4 – Composição química dos constituintes que contaminam o titânio.....	38
Tabela 5 – Concentração iônica nominal da solução SFC em comparação com o plasma sanguíneo humano.....	43
Tabela 6 – Constituintes presentes nos pós de titânio.....	46
Tabela 7 – Resultados das medidas de Ra, Ry e Rz ISSO.....	63



## 1. Introdução

Quando um osso é fraturado, perde sua continuidade estrutural. Isso o torna mecanicamente comprometido, pois é incapaz de suportar qualquer carga.[1]. Nas décadas passadas, o melhor tratamento para as fraturas consistia em: alívio da dor, imobilização externa (gessada) e repouso prolongado. Essa abordagem terapêutica focava, primordialmente, a consolidação óssea [2,3].

Porém sabe-se que a meta dos tratamentos das fraturas é a restauração da função locomotora e não somente a união óssea, visto que, apesar das fraturas cicatrizarem com a utilização de métodos conservadores ( não operatórios), a falta de habilidade para um correto direcionamento dos fragmentos ósseos e dos tecidos adjacentes, provoca complicações como a má-união ou a não-união fragmentária.

Para que esta união interfragmentária seja eficiente na restauração da continuidade óssea é preciso que a fixação interna, a osteossíntese, seja estável. Dessa forma, os atuais métodos de tratamento proporcionam alinhamento e estabilização dos fragmentos, enquanto permitem a função, a mobilização articular e o suporte precoce de carga, ou seja, permitem relativa independência funcional [4,5].

Para garantir esta união interfragmentária, com conseqüente independência funcional, é necessário o uso de implantes. Estes implantes são usados na prática cirúrgica no formato de fios de sutura, placas, parafusos, dentre outros [6].

Os metais possuem vantagens em relação aos polímeros e cerâmicas, por possuírem maior resistência a corrosão, principalmente quando usado por longos períodos. Também são freqüentes como componentes de implantes devido as suas características mecânicas superiores. Estes reproduzem as funções de suporte e proteção que o osso exerce, enquanto esse cicatriza, remolda-se e cresce.[2,3]

Com BR?NEMARK *et al* iniciou-se um novo conceito de implantes osseointegrados com eficácia clínica comprovada através de inúmeros casos suportando próteses em plena função por longos períodos. Osseointegrados são implantes que originalmente foram definidos, como aqueles capazes de receber uma direta deposição óssea nas suas superfícies e mantê-la quando em função.

Ainda que o método de implantes osseointegrados já tenha se consagrado como uma previsível possibilidade para a restauração das perdas ósseas, a motivação desta pesquisa é contribuir para um melhor entendimento e confirmação de que determinadas superfícies possibilitam maior e mais rápido contato ósseo na fase de cicatrização e contato ósseo duradouro quando em função, poderá certamente contribuir para a otimização da osseointegração [7].

Os metais e ligas metálicas em uso corrente na prática cirúrgica e ortopédicas podem ser subdivididos em três categorias: a o aço inoxidável ( AISI 316L e ASTM F- 138), a de liga a base de cromo-cobalto (*vitallium*) e as ligas de titânio (Ti) ( compostas ou de 90% Ti, 6% Al e 4% V ou 92,5% Ti, 5% Al e 2,5% Fe) [8].

O titânio não é de fácil obtenção, pois reage facilmente com o ar, oxigênio, níquel, carbono e hidrogênio, em temperaturas elevadas. A baixas temperaturas, é inerte, em consequência da formação de uma película de óxido em sua superfície, o óxido de titânio se apresenta em estequiometrias variadas, como  $Ti_3O$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ti_3O_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  e  $Ti_3O_5$ , sendo o mais estável  $TiO_2$ . A temperatura ambiente, não é afetado por substâncias ácidas ou alcalinas, sendo assim ideal como composto de implantes no corpo humano [9].

Além disso, o implante de titânio apresenta-se com os tecidos adjacentes bem vascularizados, confirmando sua alta bioatividade, maior flexibilidade, isto é, um menor módulo de elasticidade, quando comparado com outros metais. Estes fatores associados podem melhorar a osseointegração e a fixação mecânica [10][11][12]

O implante de titânio também pode ser preparado como revestimento poroso, oferecendo maior potencial para a fixação biológica, pois promove o incremento de área de material de implante em contato com o tecido adjacente [13].

O titânio e suas ligas são amplamente empregados na implantodontia e os resultados das experiências clínicas comprovam que esses materiais apresentam excelente biocompatibilidade. Contudo existem ainda dúvidas quanto as propriedades físicas dos implantes de titânio para se obter uma biofixação adequada.[14]

Não há um padrão definido para a morfologia das superfícies, característica importante uma vez que a integração óssea é fortemente dependente da ligação das células com a superfície do implante. Diferentes técnicas de tratamento de superfície dos implantes, em conjunto com um protocolo cirúrgico bem aplicado, tem demonstrado um aumento no índice de osseointegração dos mesmos.[7]

A especificidade do material nas interações do implante com os tecidos, deriva das propriedades da superfície do implante (composição química, microtextura, grau de contaminação, energia livre de superfície e resistência à corrosão).[15]

O tratamento da superfície cresce de importância se considerarmos que todas as reações primárias que ocorrem na interface implante-osso são dependentes da composição química da superfície e da sua morfologia (rugosidade, porosidade e salpicos). A rugosidade da superfície do implante favorece a distribuição de tensões, a retenção dos implantes no osso, e a resposta celular. Inclusive um aumento na resposta óssea e na resistência da interface implante-osso sendo relatado um crescimento do trabeculado ósseo perpendicular a superfície rugosa do implante.[15]

Com o intuito de melhorar os já expressivos percentuais de sucesso clínico dos implantes alguns estudos sugeriram, entre outras alterações, a possibilidade de aumento da deposição de matriz calcificada sobre a superfície, bem como uma maior velocidade neste processo de deposição. Portanto a modificação da topografia superficial dos implantes apresentou-se como um promissor auxiliar na busca destes objetivos [16].

Superfícies com maior grau de rugosidade demonstraram em observações *in vitro* e *in vivo* a capacidade de induzir uma formação óssea em maior volume e velocidade quando comparadas à superfícies com menor grau de rugosidade. O tratamento influencia em 40% o sucesso da cirurgia, ficando o restante por conta da técnica cirúrgica empregada [7].

Existem várias técnicas para alterar a superfície do titânio de modo a aumentar a sua bioatividade, Dentre estas técnicas pode-se destacar a técnica de aspensão térmica por plasma spray, que foi utilizada por SILVA, J.C. 2006 e por BORSARI, *et al.*, 2005, que mostraram que é possível obter uma superfície rugosa no revestimento, que favorece o molhamento do fluxo sanguíneo e com isso uma melhor osseointegração [17].

Entretanto não existe um padrão definido para a morfologia desta superfície, nem para a obtenção da mesma, logo o objetivo deste trabalho é buscar um parâmetro adequados para uma otimização da superfície de titânio, de implantes ortopédicos, através do processo plasma spray para que possua uma morfologia favorável a osseointegração. Para atingir este objetivo foram desenvolvidas as seguintes atividades:

- Foram preparadas amostras de titânio comercialmente puro (Ti CP) e em seguida revestidas com Ti CP;
- Todas as amostras tiveram um dos lados jateados com esferas de vidros após a deposição do revestimento;
- Algumas amostras foram colocadas na solução SFC (Kokubo) por 30 dias;
- Foi realizado o estudo das amostras, verificando as transformações ocorridas durante o processo.

A estrutura desta dissertação está apresentada da seguinte forma:

Primeiramente, no capítulo 2, será feita uma breve revisão bibliográfica sobre o titânio e suas ligas, biomateriais, osseointegração, tratamentos de superfície e aspensão térmica.

No capítulo 3 será apresentada a metodologia utilizada para a preparação, análise e caracterização das amostras.

Os resultados obtidos, sobre a morfologia e estrutura encontrada, serão apresentados e discutidos no capítulo 4.

Finalmente, as conclusões do trabalho serão apresentadas no capítulo 5.

## 2. 2. Revisão de Literatura

Este capítulo aborda algumas propriedades estruturais e mecânicas do titânio em seu estado natural, na composição de ligas e como revestimento. Descreve também o processo de deposição de titânio por aspersão térmica.

### 2.1 Titânio e suas ligas.

Considerado um material raro logo após o seu descobrimento, o titânio tornou-se um dos metais mais importantes na indústria hoje em dia. Quimicamente é um elemento de transição, com peso atômico 47,9 g/mol e número atômico 22. Algumas propriedades físicas estão representadas na Tabela 1[18]. É um material de baixa densidade e elevada resistência à corrosão. Com a adição de elementos endurecedores de liga, eleva-se substancialmente a sua resistência mecânica. A resistência a corrosão é baseada na formação de um óxido estável que funciona como uma camada protetora. Este comportamento passivo faz com que o metal possua uma ampla gama de usos em equipamentos de processamento químico, implantes cirúrgicos e aparelhos protéticos[19].

Tabela 1. Propriedades físicas do elemento titânio[18].

<b>PROPRIEDADE</b>	<b>VALOR</b>
Número Atômico	22
Massa Atômica (g/mol)	47,9
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,51
Temperatura de Fusão (°C)	1668
Temperatura de Ebulição (°C)	3260
Temperatura de Mudança de Fase (°C)	882,5
Coeficiente de Expansão Térmica, à 20°C, (K <sup>-1</sup> )	8,4 x 10 <sup>-6</sup>
Condutividade Térmica (W/mK)	19,2
Módulo elástico, e, (GPa)	105

As propriedades físicas do titânio puro comercialmente puro (CP) podem variar de acordo com o grau de impureza de elementos, tais como: oxigênio, ferro, nitrogênio, carbono e hidrogênio sendo classificado em quatro diferentes tipos, de acordo com os traços dos elementos considerados como impurezas, como indicado na Tabela 2 [7].

Tabela 2. Classificação do titânio em função dos teores de impurezas[7].

Valor Mínimo das Propriedades do Ti, de acordo com o grau de pureza (%)							
Tipo	Limites Máximos de impurezas (%)					Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
	N	Fe	O	C	H		
Grau 1	0,03	0,20	0,18	0,10	0,01	240	24
Grau 2	0,03	0,30	0,25	0,10	0,01	340	20
Grau 3	0,05	0,30	0,35	0,10	0,01	450	18
Grau 4	0,05	0,30	0,40	0,10	0,01	550	15

O titânio possui duas formas cristalográficas. Quando em temperatura ambiente, o titânio comercialmente puro tem forma hexagonal densamente agrupada (hcp), que corresponde a estrutura cristalina da fase alfa ( $\alpha$ ). Acima da temperatura de 883°C o titânio passa para forma cúbica de corpo centrado (ccc) conhecida como fase beta ( $\beta$ ). Estas estruturas estão esquematicamente representadas na figura 1 [19].

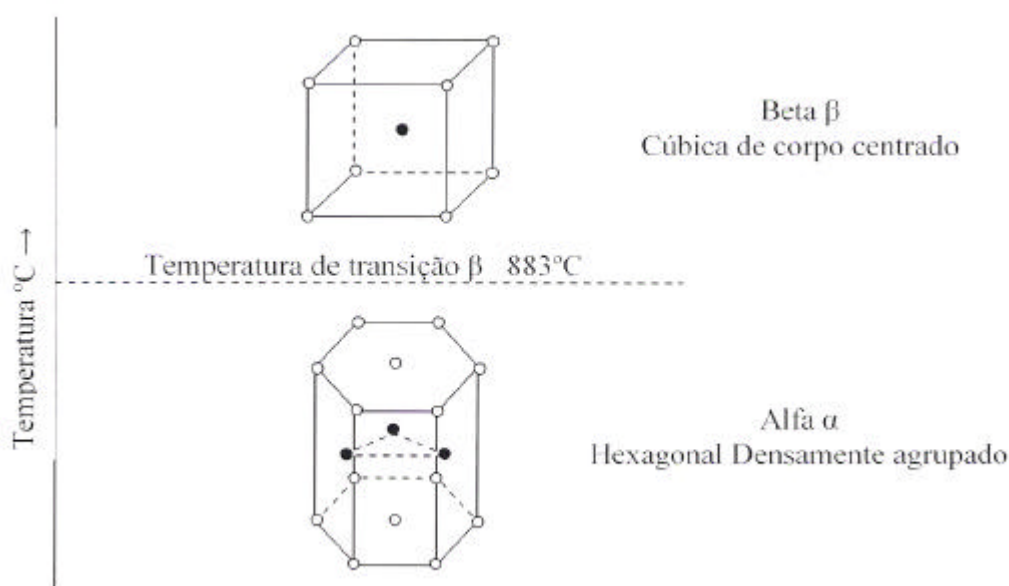


Figura 1. Estrutura cristalográfica do titânio CP [19].

A manipulação destas variações metalográficas durante a adição de outros metais para a formação de ligas e do processamento termomecânico é a base para o desenvolvimento de uma grande série de propriedades [2]. As ligas de titânio podem ser classificadas com ligas  $\alpha$ , próximas a  $\alpha$ , ligas  $\alpha + \beta$ , metaestável  $\beta$  e estável  $\beta$ , dependendo da microestrutura a temperatura ambiente. [18].

Os elementos de liga para o titânio podem ser divididos em três categorias:

- (1)  $\alpha$  estabilizadores, como, Al, O, N, C;
- (2)  $\beta$  estabilizadores, como, Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H;
- (3) neutros, como, Zr.

As ligas  $\alpha$  e próximas de  $\alpha$  são geralmente não tratadas termicamente e soldáveis, apresentam superior resistência à corrosão, boa tenacidade ao dobramento e boa resistência ao escoamento em altas temperaturas. Por outro lado as ligas  $\alpha + \beta$  não possuem boa resistência ao escoamento em altas temperaturas, mas possuem boas propriedades para a conformação plástica. São tratadas termicamente para um moderado acréscimo de resistência mecânica. As ligas  $\beta$  possuem um baixo módulo elástico e uma superior resistência a corrosão [20][21].

Dentre as ligas citadas as mais importantes e amplamente utilizadas são as ligas  $\alpha + \beta$ , e dentre elas ocupando 60% do mercado esta a Ti – Al 6% - V 4%.

Essa classe de ligas de titânio contém um ou mais elementos  $\beta$  estabilizantes em quantidade suficiente para permitir a retenção de porções consideráveis de fase  $\beta$  em temperatura ambiente, resultando em uma estrutura  $\alpha + \beta$ .

Ela pode ser prontamente soldada, forjada e usinada, e é disponível em uma ampla variedade de produtos fabricados. A presença de duas fases (  $\alpha + \beta$  ) provoca, um aumento considerável do limite de ruptura desta liga, que se apresenta duplicado em relação ao titânio puro [19].

Tabela 3. Aplicações típicas das ligas  $\alpha + \beta$  de titânio [19].

<b>Composição</b>	<b>Condições</b>	<b>Aplicações Típicas</b>
Ti – Al6% - V4%	Reaquecido, solubilizado e envelhecido	Biomateriais; motores de jatos; turbinas e compressores de aeronaves; componentes criogênicos; equipamentos de artilharia.
Ti – Al6% - V4% (baixo O <sub>2</sub> )	Reaquecido	Vasos criogênicos de alta pressão que operam abaixo de -195,56 °C.
Ti – Al6% - V6% - Sn 2%	Reaquecido, solubilizado e envelhecido	Motores a jato; componentes de artilharia; responde bem ao tratamento térmico; boa trabalhabilidade.
Ti – Al7% - Mo4%	Solubilizado e envelhecido	Partes para motores a jato para a operação em temperaturas acima de 426,67 °C; partes forjadas para mísseis.

O aumento do uso do titânio e suas ligas como biomateriais deve-se ao seu baixo módulo elástico, superior biocompatibilidade e boa resistência à corrosão quando comparado ao aço inoxidável e ligas a base de cobalto que também possuem aplicações médicas, cirúrgicas e odontológicas. Estas propriedades levaram a introdução da liga  $\alpha$  ( Ti CP) e da liga  $\alpha + \beta$  ( Ti – Al6% - V4%) na área biomédica. Suas aplicações são feitas de acordo com as necessidades biomédicas e funcionais [18].



## 2.2 Biomateriais

O termo biomaterial foi definido como : “Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (HELMUS E TWEDEN, 1995).

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sanguíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. As complicações oriundas dos dispositivos implantados irão variar de acordo com a sua aplicação. Por exemplo, infecções e biodegradação irão afetar dispositivos que têm aplicações de longa duração como próteses permanentes e válvulas cardíacas [22].

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam. A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material [22]. As principais propriedades que devem ser levadas em conta são:

- Resistência: aplicações que requerem alta resistência incluem enxertos de veia aorta, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Alguns desses dispositivos requerem propriedades bastante específicas;
- Módulo de elasticidade, torsão ou flexão: o módulo de torsão e de flexão é de interesse para materiais como catéteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro dos vasos. Muitos elastômeros devem ter capacidade de se alongar com baixa carga, logo, devem ter baixo módulo de torsão, flexão ou elasticidade.
- Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são em sua maioria feitos de poliuretano, poliéster e metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.

- **Rugosidade:** em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes endoósseos, é desejada uma alta rugosidade.
- **Absorção de água:** alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência à tração, à fadiga, à fluência, em seu módulo de elasticidade, torsão ou flexão quando ligeiramente umedecidos. A degradação também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter primeiramente suas superfícies degradadas.
- **Bioestabilidade:** dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter sua degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis.
- **Bioatividade:** o termo refere-se à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sanguíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies negativamente carregadas iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais para tratamentos como diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes endoósseos. Essa camada constitui uma superfície bioativa para o ancoramento de osso neoformado.
- **Esterilização:** o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas quando esterilizados por irradiação com raios gama.

Os tecidos comportam-se de forma diferente quando em contato com materiais diferentes, promovendo respostas diversas, algumas desejáveis e outras não, motivo pelo qual a seleção do

material deve ser criteriosa [7]. Os biomateriais, estes podem ser classificados em materiais bioinertes, bioreativos e bioativos [22].

### **Materiais Bioinertes**

Estes materiais não induzem resposta local do sistema imunológico, mas tendem a ser envolvidos por uma cápsula fibrosa isolando-se do meio biológico [23].

São materiais inertes nos tecidos, ou seja, a película de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel [23]. É dessa inércia biológica da superfície oxidada que resulta a propriedade de biocompatibilidade [24].

São menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido a sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Como exemplos, pode-se citar: carbono, alumina e zircônia [24].

As cerâmicas são quimicamente muito estáveis e, portanto, muito pouco prováveis de ter uma resposta biológica adversa. As cerâmicas bioinertes mais empregadas como biomateriais são: cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia [22].

### **Materiais Bioreativos**

São materiais que em contato com o ar, a água ou qualquer outro eletrólito forma uma camada de óxido espontaneamente na sua superfície [25]. A biocompatibilidade dos metais e ligas é baseada na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável. Cada classe de metal deve ter sua composição química bem controlada a fim de que não haja degradação química da camada de óxido nem das propriedades mecânicas do metal ou liga metálica. Os principais metais utilizados como biomateriais são divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Os metais classificados como bioreativos ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. Esses metais adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. São eles o titânio, o nióbio e o tântalo [22].

Os metais utilizados em ortopedia e em implantodontia dominam essa classe de materiais. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é bioreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes [22].

## **Materiais Bioativos**

A introdução do conceito da bioatividade originou a classe dos materiais bioativos. O termo bioatividade é definido como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais. A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação [24]. Materiais bioativos são aqueles que induzem uma resposta específica na interface implante-tecido, permitindo uma melhor ligação entre o material e o tecido vivo. A interação entre implante-tecido ocorre com a ausência da camada fibrosa.

Quando estão em contato com o tecido ósseo, os materiais bioativos formam uma camada de apatita biologicamente ativa sobre sua superfície, e ligam-se ao tecido através desta camada. Este é o principal mecanismo de ligação entre um material artificial bioativo e o tecido ósseo.[26]

Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: vidros bioativos e vitro-cerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas com fases inertes.[22]

### 2.3 Osseointegração

O termo osseointegração foi definido como sendo a ligação direta, ou seja a ausência de uma camada fibrosa em torno do osso, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais, como observado na figura 2 [27]. Hoje em dia, a osseointegração é definida como uma ligação química e físico-química entre o implante e o osso.[28]

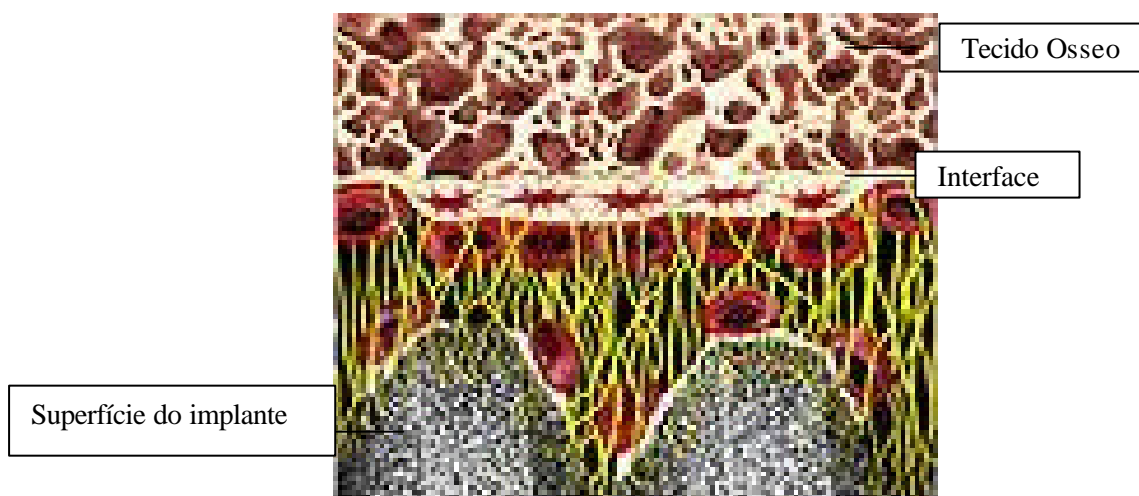


Figura 2. Esquema ilustrativo da formação do tecido ósseo em torno do implante [7].

Na Figura 2 pode-se observar na parte inferior a superfície do implante que está fazendo uma ancoragem direta com tecido ósseo, sem a presença de tecidos conjuntivos na interface implante-tecido.

A topografia e a rugosidade da superfície são consideradas de extrema importância para a osseointegração. A rugosidade da superfície em particular tem influência direta no ancoramento das células ósseas e conseqüentemente na sua proliferação no material, segundo CURTIS, A. et al (1997), a largura, a profundidade e a quantidade de sulcos são considerados fatores determinantes para uma reação positiva e orientação das células no substrato. [17]. Células ósseas aderem-se mais facilmente a superfícies rugosas e aparecem de maneira diferenciada quando comparadas com a morfologia de uma matriz extracelular [29].

A Figura 3 mostra um exemplo de osseointegração completa. O primeiro tecido a entrar em contato com o implante é o sangue, cujo volume envolvendo o implante vai variar em função da geometria do implante e do sítio cirúrgico. O coágulo sofrerá uma série de eventos biológicos que terminarão na formação de tecido ósseo ao redor do implante. O implante entrará em contato com percentagens variáveis de osso cortical, osso trabecular e medula óssea. Algumas áreas estarão comprimindo o tecido ósseo enquanto outras estarão em contato com sangue e uma variedade de células. Essa característica aponta para o fato de haver na verdade várias interfaces com o implante[30].

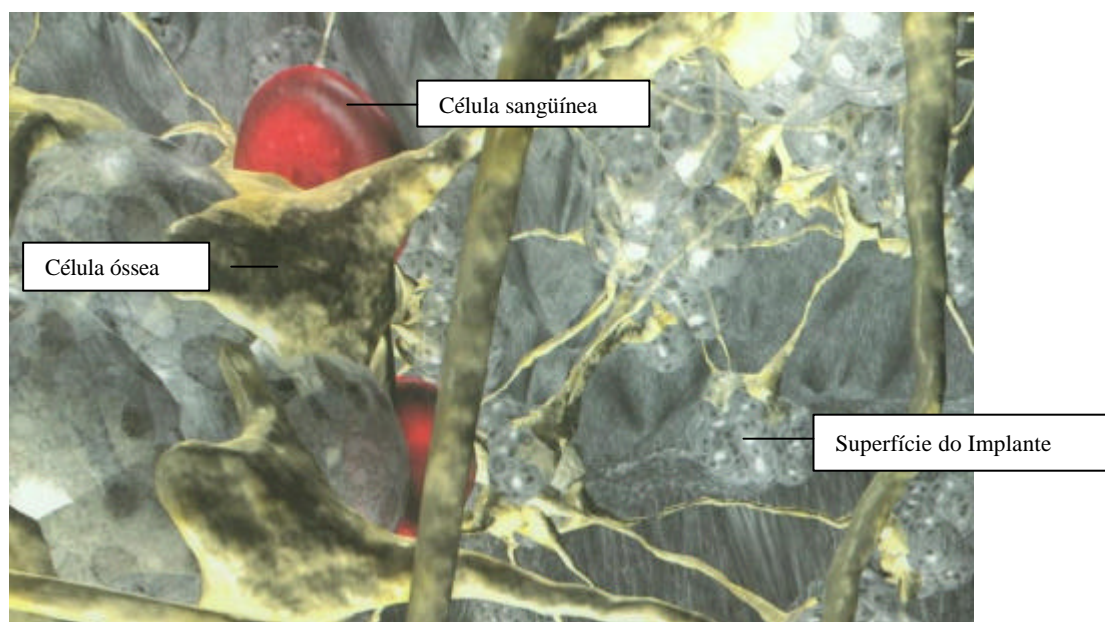


Figura 3. Exemplo de osseointegração completa em torno de um implante [3].

Recentes estudos indicam que modificações nas superfícies dos implantes de titânio tem aumentado o contato entre o osso e o implante o que ajuda a osseointegração. [31] Modificações na superfície atuam em diferentes estágio da osseointegração, incluindo na diferenciação das células presentes na interface osso implantes imediatamente após a implantação cirúrgica, bem como na quantidade de matriz óssea calcificada na superfície do implante.[32]

A rugosidade tem fundamental importância nos primeiros estágios da vascularização do tecido, que se forma em torno do implante imediatamente após a cirurgia. Ela é responsável pelo parâmetros de migração, alinhamento, orientação, adesão, crescimento das proteínas e das funções celulares [33].

## **2.4 Tratamentos de Superfície.**

Métodos comuns de modificações mecânicas de superfície tais como usinagem, retificação, polimento e jateamento envolvem tratamentos físicos de transformação ou deformação mecânica ou ainda remoção de materiais da superfície [34].

O objetivo das modificações mecânicas é obter uma superfície com topografia e rugosidades específicas, remover contaminações superficiais, e/ou aumentar a aderência dos tratamentos que serão feitos posteriormente [35].

Durante alguns processos de modificação de superfície, como a aspensão térmica e a deposição através de vapor, reações químicas não ocorrem. Nestes casos a formação de uma camada na superfície que foi modificada, como no caso do titânio, se deve a energia cinética, térmica e elétrica transformadas durante o processo.

Os parâmetros adequados para uma superfície apropriada de implantes ainda não estão bem definidos na literatura. Assim novas técnicas de modificação de superfícies vêm sendo estudadas. Estas técnicas produzem modificações físico-químicas e morfológicas. Os tratamentos podem ser classificados de duas maneiras, subtração e adição.[36]

Os processos de subtração são aqueles que retiram uma camada da superfície, incluem o processo de jateamento de partículas, ataque químico e mais recentemente a modificação a laser. Tanto o processo de jateamento quanto o de ataque químico, necessitam de neutralizadores para remover e neutralizar os ácidos e os óxidos formados durante o processo, para que se possa utilizar a superfície modificada em um meio orgânico. A maioria dos implantes comercializados e classificados como híbridos têm suas superfícies tratadas pelos dois processos, o de jateamento e ataque químico.[37]

Os processos de adição por sua vez, é caracterizado pela deposição de uma camada sobre a superfície, podem produzir superfícies porosas e rugosas, características estas que influenciarão na camada de óxido que ser produzida. Nestes casos um dos processos mais usados tem sido a aspersão térmica, através do processo de plasma spray, que serve para revestir implantes com titânio ou hidroxiapatita.[32]

### 2.4.1 Processos Químicos

Tratamentos químicos são utilizados para garantir ao implante metálico características tais como: limpeza e assepsia para o seu uso em cirurgias, com eliminação de impurezas oriundas do processo de fabricação; rugosidade adequada da superfície visando o aumento de biocompatibilidade; obtenção de uma camada homogênea regular de óxido de espessura variável sobre a sua superfície [39]. Dentre os processos químicos podemos citar: o tratamento químico, tratamento eletroquímico (oxidação anódica), deposição por vapor químico, processo biomimético, deposição sol-gel e deposição por eletroforese.

#### a) Tratamento Químico.

Os tratamentos químicos para o titânio e suas ligas são baseados nas reações que ocorrem na interface do titânio e da solução, podem ser de duas maneiras: alcalinos e ácidos.

Os alcalinos são tratamentos químicos superficiais aos quais são submetidos o titânio e suas ligas afim de que se tornem bioativos[39]. De acordo com KIM et al (1997), uma camada de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ) microporosa foi formada sobre o substrato titânio quando este foi submetido a um tratamento com NaOH 5M a 60°C por 24 h e seguido de um tratamento térmico a 600°C por 1h. Quando implantados, os metais tratados desta maneira estimulam a formação de uma camada de apatita biologicamente ativa, através da qual eles estão firmemente ligados e integrados com o osso. Este resultado foi verificado mergulhando-se o metal tratado numa solução SBF (Simulated Body Fluid) [40][41].

Os tratamentos ácidos são freqüentemente usados para remover óxidos ou contaminações, afim de se obter uma superfície limpa e uniforme. Normalmente uma combinação de ácidos é



usada para se tratar previamente o titânio[42][43]. Segundo SITTIG et al (1999 a), o tratamento por agente químico  $\text{HNO}_3$ -HF em placas de titânio comercialmente puro (Ti CP) desenvolve uma microtopografia devido a diferentes velocidades de ataque de grãos e sub-grãos com diferentes orientações. O resultado é uma superfície relativamente suave [44], da qual os autores puderam concluir, que a presença do ácido fluorídrico nas soluções é essencial para a criação de pites, e variando-se o tempo de ataque e a composição da solução é possível se obter superfícies com características variadas, isto é, com diferentes tamanhos de pites e rugosidades [39].

Estudos desenvolvidos por DINIZ et al (2000 a) mostraram a importância do tratamento com soluções de 4% de HF e 8% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em placas de titânio, que sofreram processo de jateamento com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para a homogeneização da superfície. Estas soluções além de retirar resíduos de alumina que ficam incrustadas na superfície do substrato, promovem uma suavização da topografia [45], além disso pode haver a formação de uma camada de  $\text{TiF}_2$  na superfície do metal que favorecem a osseointegração, quando implantes de titânio com superfícies lisas, não rosqueados, com a camada de óxido modificada com fluoreto eram colocados em coelhos, um significativo aumento de retenção no osso era observado após remoção por torque.

Análises feitas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que a superfície dos implantes que sofreram fluoretação estava, após sua retirada, parcialmente coberta por osso e que este estava firmemente aderido na superfície dos implantes [39].

*b) Oxidação anódica*

Na anodização a superfície de um metal é transformada numa camada de óxido, através da passagem de corrente elétrica. Além de proteger o metal, a camada de óxido formada anodicamente se deixa tingir em muitas tonalidades diferentes. Esta relação entre cor e espessura do óxido é fortemente ligada às condições de anodização e natureza do eletrólito. Qualquer mudança num parâmetro pode modificar a coloração da superfície do óxido. Diferentes cores são frequentemente obtidas para mesmas espessuras, por exemplo, em eletrólitos distintos. Além do fenômeno de interferência da luz, a coloração pode estar relacionada à estrutura cristalina do filme: rutilo, broquita ou anatásio.

Uma célula eletroquímica é um dispositivo, no qual ocorrem reações de oxiredução, permitindo a interconversão de energia elétrica e química. As células eletroquímicas podem ser divididas em dois tipos: célula galvânica e célula eletrolítica. Numa célula galvânica o processo é espontâneo, no qual o produto da reação química é um trabalho elétrico. Na célula eletrolítica o processo não é espontâneo, no qual é utilizada energia elétrica para produzir uma reação química. Um fenômeno não espontâneo provocado pela passagem de corrente elétrica é a eletrólise.

Existem ainda dois modos diferentes de controle para realização da oxidação numa célula eletrolítica: modos galvanostático e potenciostático. O primeiro refere-se à oxidação realizada com aplicação de corrente (ou densidade de corrente) constante que passa através do circuito. Ao contrário, quando o potencial aplicado entre os eletrodos da célula é mantido constante, dizemos que o modo de oxidação é potenciostático [46].

O processo de formação e crescimento do filme de TiO<sub>2</sub> por anodização ainda não está completamente estabelecido. É um processo complexo que não envolve apenas o estudo do titânio e da natureza do eletrólito. Outros parâmetros devem ser considerados, como a concentração, a temperatura, a densidade de corrente aplicada (modo galvanostático), tempo de anodização e a velocidade de agitação da solução[47].

O titânio é recoberto espontaneamente por um filme fino de TiO<sub>2</sub> devido à sua alta afinidade com o oxigênio, sendo a anodização um processo eletroquímico utilizado para aumentar a espessura do filme de óxido. A formação da camada interna do filme de TiO<sub>2</sub> em elevados potenciais anódicos ocorre pela migração de íons  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  em direção à interface metal/filme.

Por outro lado, os íons  $Ti^{4+}$  originários do substrato de Ti migram para a interface filme/eletrólito formando a camada mais interna do filme anódico. Em geral, os óxidos cristalinos têm maior resistividade iônica, e por esta razão necessitam de campos elétricos mais altos do que óxidos amorfos. Então, a probabilidade de excitação de elétrons na banda de valência, originada pela sobreposição de orbitais O  $2p$  no filme de  $TiO_2$  cristalino, conduz à oxidação de íons  $O^{2-}$  para formar moléculas de  $O_2$  e posterior desenvolvimento de bolhas [48].

*c) Deposição por Vapor Químico.(CVD)*

É um processo que envolve reações químicas entre componentes na fase gasosa e a superfície da amostra, resultando numa deposição não volátil e composta no substrato. Este processo é muito interessante na produção de microeletrônicos diversos ou para o revestimento de objetos com geometria complexa. É muito usado também para modificar as propriedades mecânicas e biológicas do titânio e suas ligas[18].

Devido suas ótimas propriedades mecânicas como a dureza, ductilidade a fratura, baixo coeficiente de atrito, alta resistência química e várias possibilidades de revestimento a deposição por vapor químico de diamante tem uma indicação no campo biomédico [49]. A biocompatibilidade do CVD de diamante foi investigada por Tang et al (1995), e se apresentou tão biocompatível quanto o titânio e sendo sendo usado com bastante frequência em implantes biomédicos.

Na prática o CVD de diamante absorve pequenas quantidades de fibrinogênio. Experiências *in vitro* e *in vivo* com interações célula-material mostraram que a adesão celular e a ativação da superfície do CVD de diamante é menor do que a do titânio. Contudo, testes de cultura utilizando osteoblastos, germinados em superfícies de ligas de titânio com e sem CVD de diamante, mostraram não haver influência negativa no crescimento e na divisão celular [50].

*d) Processo Biomimético.*

Este método envolve nucleação e crescimento de cristais de apatitas semelhante ao osso na superfície do metal a partir de soluções iônicas, SBF (Simulated Body Fluid), próximas as condições encontradas no plasma humano e temperatura ambiente ( $37^{\circ}$  C) [39].

BARRÈRE (1999) descreve que o método biomimético em implantes de Ti6Al4V levou a deposição de uma camada de apatita semelhante ao osso de 15 micrometros de espessura e ANDRADE (1999) mostrou que é possível obter por este método recobrimentos homogêneos e sem trincas constituídos de uma mistura de hidroxiapatita e de apatita carbonatada. Uma grande limitação do processo biomimético é o tempo necessário para a obtenção do recobrimento que é muito longo, cerca de 21 dias [51][52]

*e) Deposição Sol-Gel*

Pode ser considerado como uma síntese por via úmida, onde os reagentes são misturados numa solução tal como uma suspensão coloidal de partículas inorgânicas, como alcóxidos metálicos ou outros precursores orgânicos [53]. Sol é a suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, e gel é a substância que contém o esqueleto sólido que permanece constantemente cercado pela fase líquida [54].

Os alcóxidos metálicos são a junção de um átomo de metal ou metalóide e um elemento 'alcalino'. Normalmente o alcóxido é dissolvido em álcool e hidrolizado com a adição de água.

O uso do processo Sol-Gel na área biomédica é recente, muitos revestimentos como o de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), o fosfato de cálcio (CaP) e a composição  $TiO_2 - CaP$  tem sido preparados sobre o titânio e suas ligas para aplicações biomédicas usando o processo Sol-Gel [18].

*f) Deposição por Eletroforese*

É um processo coloidal onde corpos cerâmicos são formados diretamente a partir de uma suspensão coloidal sob um campo elétrico [46]. O princípio desta técnica é que cargas fracas presentes na partícula da hidroxiapatita podem ser utilizadas para gerar o movimento dos cristais de HA em direção ao ânodo (titânio).

Neste processo ocorre a combinação de dois processos: a eletroforese, que é o movimento de partículas carregadas em uma suspensão sob a influência de um campo elétrico aplicado e a deposição, que é a coagulação das partículas em uma massa densa. Os primeiros pesquisadores a tentaram explicar o fenômeno propuseram que a deposição é baseada no acúmulo de partículas no eletrodo e verificaram também a necessidade de uma suspensão estável. As partículas se depositam no eletrodo devido à pressão exercida pelas partículas mais externas. As partículas fracamente ligadas ao metal são então sinterizadas a fim de alcançar maior densidade e adesão [39].

As vantagens do processo de eletroforese são: os revestimentos de materiais com superfície porosa ou formas complexas serem mais uniformes, a composição da cerâmica inicial permanecer inalterada, poder ser realizada a baixas temperaturas e ter um curto tempo de deposição [51,53]

#### **2.4.2 Processos Físicos**

Estes processos tem como característica a não ocorrência de reações químicas durante o processo de modificação da superfície. A formação de uma camada modificada, de filmes ou de revestimentos é atribuída a energia térmica, cinética e elétrica que são utilizadas nesses procedimentos, nos quais se incluem a deposição física de vapor (PVD) e a aspersão térmica.

*a) Deposição Física de Vapor.*

Este processo se caracteriza pela alta densidade do revestimento, forte adesão ao substrato, formação de uma camada com múltiplos componentes, poder ocorrer com baixa temperatura do substrato entre outras inúmeras do revestimento e substrato. PVD inclui os processos de evaporação, desintegração do catodo e eletrodeposição.[18]

*b) Aspersão Térmica.*

Através do processo de plasma pode-se produzir uma grande variedade de propriedades de superfície, variando apenas alguns parâmetros experimentais como, a densidade de elétrons, a energia e as variações das funções. A interação entre o plasma e a superfície do metal ocorre através de bombardeios simultâneos de uma espécie de plasma e transferência de calor. Esta interação produz alguns defeitos na superfície, assim assim como algumas reações químicas controladas [38].

A Aspersão Térmica (AT) consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. As principais características da AT, no que concerne ao aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na figura 4.

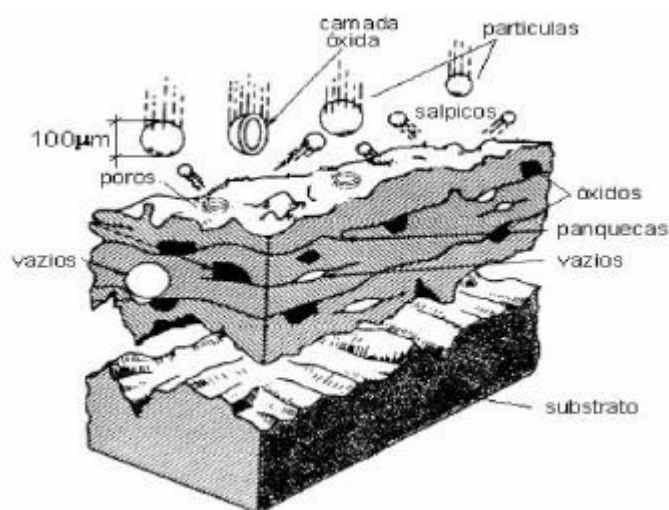


Figura 4. Características da formação da camada depositada por AT.

Nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido [55].

Ao se chocarem contra a superfície as partículas achatam-se e aderem ao material base e na seqüência sobre as partículas já depositadas, originando assim, uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusão de óxidos, vazios e porosidade [56].

Geralmente nos processos de AT de uso industrial, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para se obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um bom grau de limpeza. Na AT a limpeza é feita através de jateamento abrasivo, obtendo-se assim, limpeza e rugosidade que permitem o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto [55].

### 2.4.3 Processo de aspersão térmica [AT] por Plasma Spray.

O desenvolvimento da indústria aeroespacial abriu um campo extraordinário para a utilização dos revestimentos aplicados pelos processos de aspersão térmica [AT], de forma especial do processo Plasma Spray [PS].

A grande maioria dos materiais que se usam nos processos de AT por plasma nestas aplicações são os oxi-cerâmicos e carbetos que exigem temperaturas para sua fusão e aquecimento muito acima daquelas obtidas nos processos a chama ou arco elétrico.

Por isto desenvolveu-se o “Plasma” que veio atender estas novas exigências. Ao mesmo tempo, ele criou uma nova família de materiais e técnicas de deposição para enorme gama de aplicações industriais. Neste processo se utilizam materiais consumíveis exclusivamente sob a forma de pó. Na Figura 05 observa-se o sistema plasma spray.

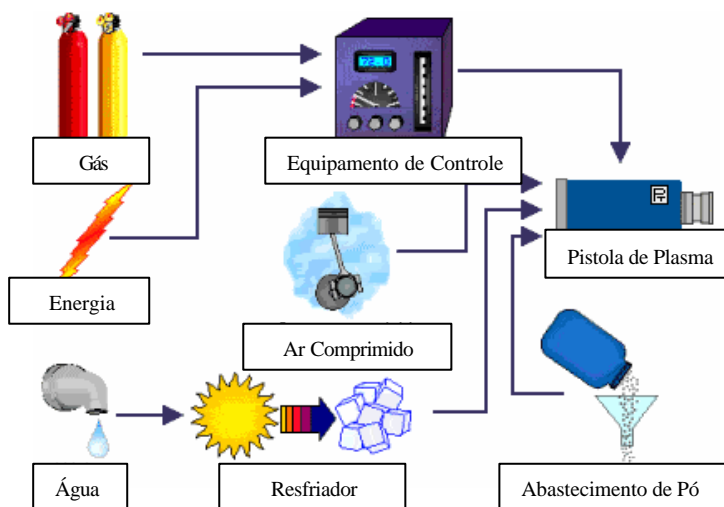


Figura 5 - Sistema de aspersão térmica por plasma spray [ 57 ].

Para se compreender melhor o processo de deposição com plasma, convém uma breve explicação da base teórica.

Plasma é o nome dado a gases elevados a um nível energético superior ao estado gasoso normal. Gases comuns consistem de moléculas que, quando aquecidas, seguem as leis da física e



termodinâmica clássicas, enquanto o plasma se comporta de acordo com leis próprias, o que lhe valeu o título de quarto estado da matéria.

A elevação do nível energético de gases di ou multi-atômicos para plasma, processa-se em dois estágios. Com alimentação de energia, tem-se inicialmente a dissociação da molécula para átomos independentes. Continuando a alimentação de energia, temos uma elevação do nível energético proporcional ao aumento da temperatura até chegarmos ao nível onde a energia alimentada causa a ionização do átomo.

Isto significa que um ou mais elétrons são separados do átomo, passando, conseqüentemente, o gás a ser condutor de eletricidade, tendo o elétron carga negativa e o resto do átomo, carga positiva.

Submetendo-se um gás nobre ou mono atômico ao mesmo processo, a seqüência é idêntica, com exceção da dissociação da molécula. A energia necessária para a dissociação e ionização do gás é liberada novamente quando ele se esfria e esta energia é utilizada para o aquecimento e fusão dos materiais a serem depositados. Na Figura 6 pode-se ver a energia liberada por alguns desses gases.

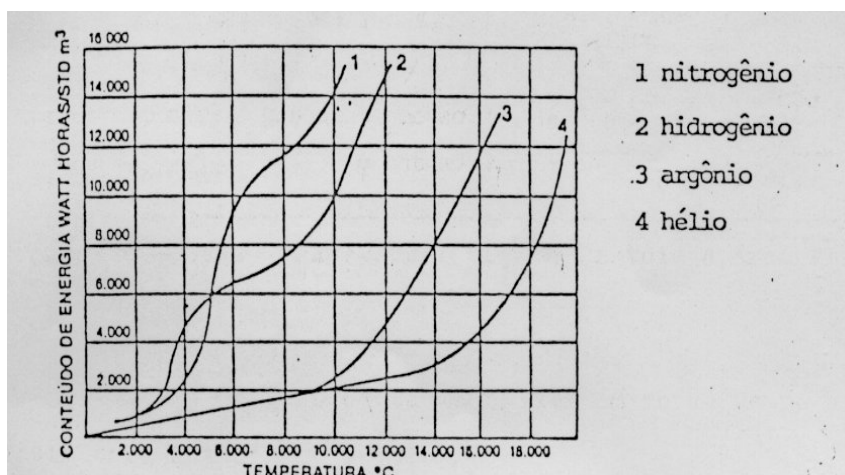


Figura 6 - Energia liberada na dissociação de gases inertes [57]

Comercialmente emprega-se o nitrogênio ou argônio como gás primário para formação do plasma. Um gás secundário, que costuma ser hidrogênio ou hélio, é adicionado para aumentar o nível energético e a velocidade do plasma.

Em um equipamento para aspersão térmica a plasma spray (PS) ocorre o seguinte (vide Figura 7): Faz-se passar uma corrente de gás ou mistura de gases através de um arco elétrico anular que se forma entre um eletrodo central de tungstênio (cátodo) e o orifício de um bico de cobre (ânodo). O gás é aquecido nesse arco elétrico, até temperaturas muito altas, bem acima do que se conseguiria na combustão. A ionização se processa com este superaquecimento, dando origem ao plasma.

Na saída do bico da pistola, átomos das moléculas dos gases diatômicos que foram dissociadas na passagem pelo arco elétrico, reúnem-se novamente para formar a molécula de gás, que é sua estrutura natural. Durante a recombinação dos átomos, é liberada a energia tomada anteriormente no arco elétrico para a dissociação, criando-se uma zona de altíssima temperatura, onde injeta-se o pó que é fundido, superaquecido e acelerado com altas velocidades ao encontro do substrato. O conteúdo de energia, temperatura e velocidade do jato de plasma é controlado pelo tipo de bico empregado, pela corrente elétrica, pelo balanceamento da mistura de gases e pelo fluxo destes gases.

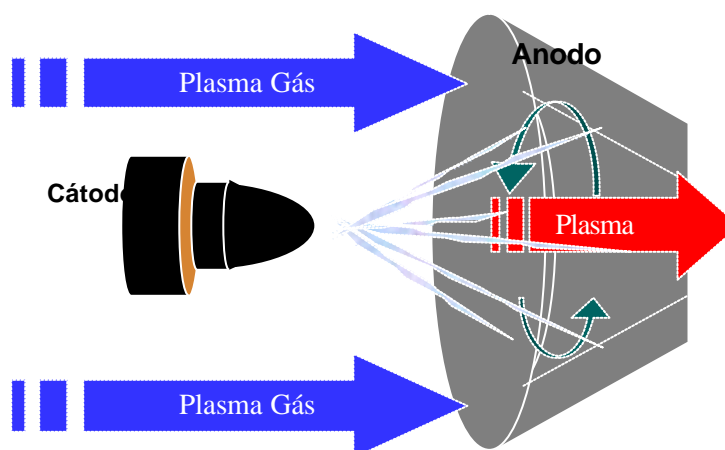


Figura 7- Esquema em corte de uma pistola para aspersão térmica a plasma spray [57].

A corrente elétrica que alimenta o arco é fornecida por um retificador de corrente contínua e sua operação é controlada por um painel central que controla os fluxos de gases do plasma e da água de refrigeração, bem como a seqüência desses elementos para possibilitar a condução do processo de forma confiável e precisa [57].

A velocidade de saída das partículas pode atingir até 760 m/s, mais que o dobro da velocidade do som no ar (Mach 2), as temperaturas atingidas pelas pistolas podem chegar a 20.000° C e a corrente é de aproximadamente 500 A. As espessuras de camadas possíveis de se depositar situam-se entre 0,05 e 0,5 mm [58].

A altíssima velocidade imprimida às partículas produz elevada energia cinética que se libera no instante do choque com o substrato, resultando em excelente grau de adesão da camada ao material base.

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Trata-se de um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal se a mesma não tem aderência suficiente [57].

Para garantir uma aderência adequada dos revestimentos ao substrato, permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livre de impurezas residuais deve-se ativar a superfície através de uma limpeza superficial.

A limpeza da superfície do metal é de fundamental importância para melhorar a adesão entre o metal e o revestimento. Atualmente, ainda não é bem estabelecido o papel de alguns contaminantes tais como os resíduos de lubrificantes provenientes do processo de usinagem, na biocompatibilidade do titânio, mesmo em pequenas concentrações. Um procedimento usado com frequência é a limpeza mecânica por jateamento abrasivo, que tem como objetivo remover as impurezas obtidas no processo de usinagem e a camada heterogênea de óxido. Além disso, este tratamento aumenta a área de contato entre o implante e o osso através do aumento da rugosidade e/ou porosidade, favorecendo a retenção óssea.

Para a aspersão térmica os mecanismos de aderência requerem o substrato limpo e isento de qualquer contaminante. Os padrões de limpeza na AT são alcançados através dos processos de jateamento abrasivos, que é o uso de partículas de materiais abrasivos em um equipamento que as projetam até a superfície, estes materiais podem ser por exemplo granalha de aço, de ferro ou óxido de alumínio. As normas para a utilização deste procedimento, bem como as definições dos graus de corrosão são dadas pelas normas SIS 0559900/1967 e ABNT NBR 6405.[57]

A seleção do abrasivo também é um fator importante, principalmente quando se está trabalhando com metais mais moles, tais como alumínio, ligas de magnésio ou zinco entre outros. Dependendo do tamanho da peça e do material, o jateamento abrasivo pode provocar distorções ou mudanças dimensionais, para evitar este tipo de problemas e possíveis contaminações, os abrasivos devem ser selecionados de acordo com o tipo, o tamanho e o material do substrato.[59]

As superfícies precisam sofrer um processo de texturização superficial antes da aplicação do revestimento, em geral, esta texturização já é conseguida durante o processo de limpeza com jateamento abrasivo. Esta etapa de texturização é de extrema importância, pois ela é um dos principais requisitos para uma boa aderência do revestimento.[59]

Outros mecanismos, como tratamento mecânico pelo aumento da área interfacial específica entre o revestimento e o substrato, pelo aumento dos pontos de ancoramento e aumento da área interfacial específica, são também ativados através da rugosidade superficial.

O processo plasma spray permite projetar materiais, a altas temperaturas e velocidades, sobre superfícies de substratos onde eles se solidificam para formar uma camada ou depósito. O material a ser depositado é levado, sob a forma de pó, até uma tocha que disponibiliza entalpia para fundi-lo. A transferência de calor do recobrimento para o substrato ocorre a taxas da ordem de  $10^6$  K/s [60]. Durante a interação partícula-substrato resfriamento, solidificação e escoamento de líquido sobre o substrato ocorrem simultaneamente. As altas temperaturas das tochas de plasma spray e as altas taxas de resfriamento durante o processo de recobrimento podem promover a formação de fases amorfas.

Características dos recobrimentos, como porosidade, estrutura cristalina, rugosidade, coesão e aderência estão relacionadas fundamentalmente ao efeito da interação do pó com a tocha, o que definirá a estrutura do recobrimento. A estrutura do recobrimento por plasma spray apresenta unidades de construção do depósito chamadas de lamelas [61]. Vários tipos de lamelas

podem ser formados, dependendo da velocidade e superaquecimento das partículas líquidas que lhes deram origem [62].

Os parâmetros do processo plasma spray (PS) influenciam na cristalinidade do recobrimento na medida em que determinadas condições de operação alteram a entalpia da tocha, produzindo substancial grau de fusão das partículas do pó. Eles podem também causar modificações nas condições de solidificação e resfriamento do recobrimento, que também afetam a sua cristalinidade [62].

Essas são as principais características que justificam a utilização do processo plasma spray para depositar titânio, sendo que é limitado o número de publicações que tratam do efeito dos parâmetros do spray a plasma sobre características estruturais de recobrimentos de titânio. As características de deposição do processo plasma spray permitem que os recobrimentos das ligas de titânio formem um filme de óxido de titânio na superfície do revestimento do tipo  $\text{TiO}_2$ , que atuar como uma barreira química para os íons lixiviados da superfície metálica da liga, além deste óxido ser um bom osseoindutor [62].

### 3. Técnicas de Caracterização

#### 3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva.

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste de uma fonte que gera elétrons que são colimados ao passar por lentes eletromagnéticas, sendo focalizados em uma região muito pequena da amostra. Bobinas adequadamente colocadas promovem a varredura desse feixe sobre a área da amostra a ser examinada. A interação feixe-amostra gera uma série de sinais, como elétrons secundários, por exemplo, que são captados por um detector. Após a amplificação, esse sinal modula o brilho de um tubo de raios catódicos (TRC), que é varrido de forma sincronizada com a varredura da superfície da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada. A técnica é geralmente utilizada para observação de amostras espessas, ou seja, não transparentes a elétrons. A sua grande vantagem é sua excelente profundidade de foco, que permite a obtenção de imagens de superfícies de fraturas ou superfícies irregulares com alta definição [39]. Por outro lado, a técnica não permite uma análise quantitativa de topografia [63].

O MEV pode formar imagens a partir de diversos mecanismos de contraste. Os mais utilizados são: contraste de número atômico (ou composicional) e o contraste topográfico.

O contraste topográfico é o mais utilizado no equipamento de MEV. Ele é próprio para superfícies que contem relevo, utilizando-se sinais produzidos pelos elétrons secundários, que são elétrons com baixa energia oriundos da superfície da amostra permitindo visualização de detalhes topográficos com elevada definição. No contraste por elétrons retroespalhados, os elétrons coletados são os de maior energia, oriundos de uma profundidade maior da amostra e cuja energia é altamente dependente do número atômico das espécies envolvidas, podendo ser usado para identificar fases com composições químicas diferentes [39].

Os elementos químicos presentes na amostra podem ser detectados e quantificados com o acoplamento de um espectrômetro por energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*). As amostras foram analisadas no MEV Scanning Electron Microscopes Philips XL Series

### 3.2 Difração de Raio – X

Este método faz uso dos raios-x de comprimentos de onda conhecidos para determinar os espaçamentos dos planos cristalinos desconhecidos. Os raios-X são ondas eletromagnéticas de alta energia e pequeno comprimento de onda. Quando o feixe de raios-X atinge os átomos do material a ser analisado, seus elétrons são acelerados e passam a reemitir radiação com a mesma energia (mesmo comprimento de onda), porém em todas as direções. Se os átomos estiverem num arranjo periódico, as ondas sofrerão interferência, ou seja, ocorre uma reflexão apenas em certos ângulos de incidência e reflexão. A Figura 8 mostra um esquema de raios-x difratados por um arranjo periódico de átomos (cristal).[19]

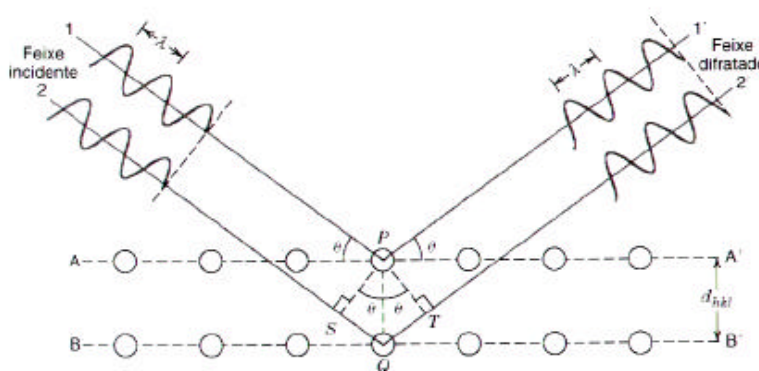


Figura 8 – Interferência construtiva de feixes em planos atômicos (CALLISTER, 2000).

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. O mais simples deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Este espalhamento pode ser coerente ou incoerente. O espalhamento coerente trata-se de uma colisão elástica. Por outro lado, no espalhamento incoerente a energia é inelástica, ocorrendo o Efeito Compton.

Para que ocorra uma interferência construtiva das ondas espalhadas é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.[46]

Se fossem considerados apenas os aspectos geométricos na construção de um padrão de difração, a intensidade dos picos deveria ser a mesma, pois há interferência construtiva em todos os picos. Vários aspectos físicos interferem diretamente na intensidade, como o fator de espalhamento atômico e a temperatura. Indiretamente algumas variáveis geométricas também afetam a intensidade difratada, como o fator de Lorentz e o fator de polarização.

O padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a estrutura cristalina de materiais por Difractometria de Raios-X (DRX). Um difratograma de um material pode ser a superposição de dois ou mais padrões de difração. Dessa forma, para descobrir que materiais formam uma determinada amostra, devemos testar simulações de diferentes materiais até obtermos um padrão de difração que coincida com o da amostra na posição e intensidade dos picos. Estas simulações são realizadas com programas computacionais específicos.[38]

A técnica de difratometria de raios-x foi utilizada para verificar quais as fases presentes no material. Os difratogramas são do tipo  $\theta$ - $2\theta$  na geometria Bragg-Bretano. A radiação aplicada foi de Cu ( $k\alpha$ ) com comprimento de onda de 1,54056 Å.



### 3.3 Rugosidade

Os parâmetros de rugosidade analisados foram os seguintes:

- Ra – É a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição ( $l_m$ ), Figura 9. Essa grandeza pode corresponder à altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média, tendo por comprimento o percurso de medição ( $l_m$ ).

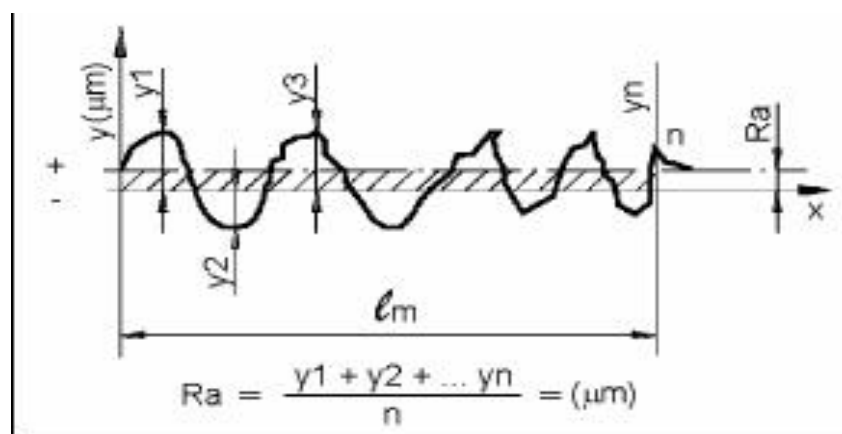


Figura 9 – Ilustração esquemática da medida Ra da rugosidade.

- $R_y$  ( ou  $R_t$ ) – Corresponde à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação ( $l_m$ ), independentemente dos valores de rugosidade parcial ( $Z_i$ ). Na Figura 10, pode-se observar que o pico mais alto está no retângulo  $Z_1$ , e que o vale mais fundo encontra-se no retângulo  $Z_3$ . Ambos configuram a profundidade total da rugosidade  $R_t$ .

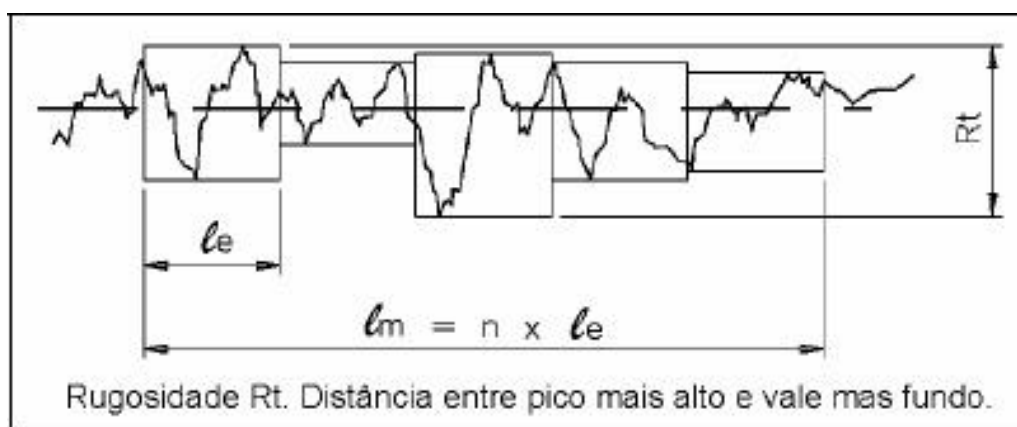


Figura 10 – Ilustração esquemática da medida  $R_y$  da rugosidade.

- $R_z$  -Corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial. Rugosidade parcial ( $Z_i$ ) é a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existentes no comprimento de amostragem (*cut off*). Na representação gráfica do perfil, esse valor corresponde à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, no comprimento de amostragem ( $l_e$ ). Ver Figura 11.

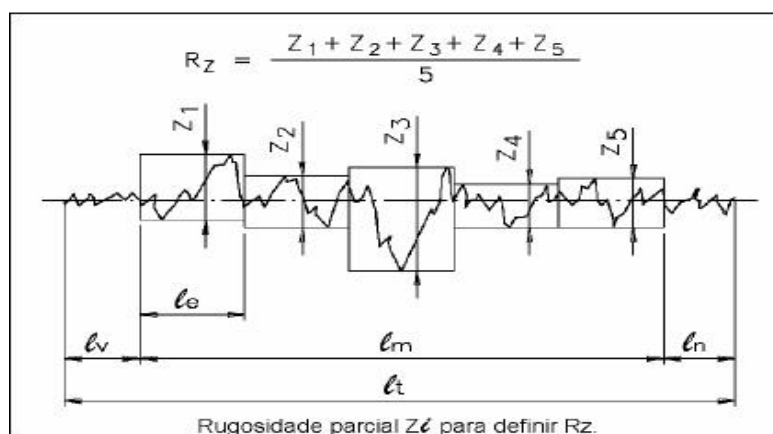


Figura 11 – Ilustração esquemática da medida  $R_z$  da rugosidade.

### 3.4 Indentação Instrumentada

A nanoindentação é um método simples baseado nas curvas de carga profundidade e no conhecimento da função área que fornece a área da seção transversal do penetrador como uma função da sua distância em relação à ponta. A área projetada é estimada diretamente da função da forma da ponta. Os dados de descarregamento são analisados com o auxílio da teoria dos contatos elásticos. Como ilustrado na Figura 12, numa superfície de um material penetrada por uma ponta carregada com uma força  $P$ , o indentador é dirigido para dentro do material resultando numa profundidade de penetração  $h$ . Nessa profundidade ocorre deformação elástica e plástica levando à formação de uma impressão, que é da forma do penetrador para qualquer profundidade de contato,  $h_c$ . Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada.

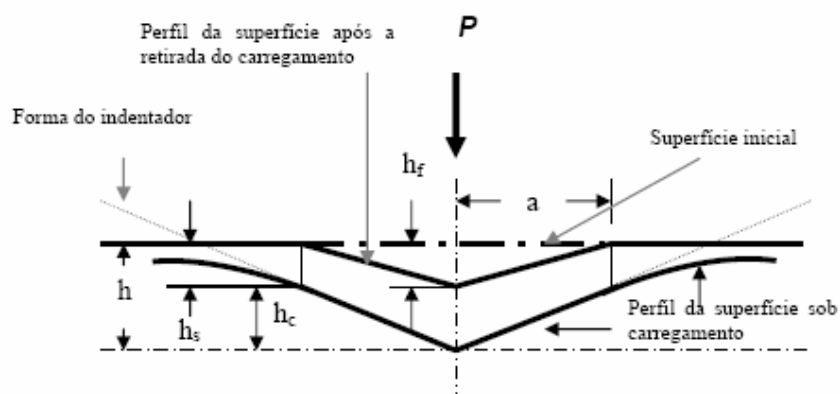


Figura 12 - Esquema de uma seção em dois momentos de uma penetração.

Grandezas como o módulo de elasticidade e a dureza são obtidos a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas. Outras propriedades importantes que podem ser calculadas indiretamente são a tenacidade à fratura e a energia de adesão. Durante a indentação, a carga  $P$  e a profundidade de penetração  $h$  são registradas em função do tempo, desse modo é obtida a relação carga-profundidade.

Um registro de experimento da indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o espécime é carregado a uma carga máxima  $P_{max}$ , a profundidade da indentação aumenta até um máximo  $h$ . Se ocorrer deformação plástica, uma curva diferente é seguida até o final do descarregamento e a profundidade final não será zero, mas algum valor finito  $hf$ , devido à deformação plástica do material durante a indentação [64].

O módulo de elasticidade do material ( $E_s$ ) pode ser calculado como segue:

$$E_r = \left[ \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right]^{-1} \quad (3.2)$$

onde  $E_i$  e  $\nu_i$  são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson para o indentador de diamante ( $i$ ), e  $E_s$  e  $\nu_s$  são os coeficientes do material de ensaio. Como o módulo de elasticidade determinado diretamente da curva força-profundidade de contato é um módulo misto ( $E_r$ ), composto pelo indentador e material testado, esta variável presente na Equação 3.2 pode ser calculado pela seguinte fórmula [64]:

$$S = \frac{2}{\sqrt{p}} E_r \sqrt{A} \quad (3.3)$$

A técnica de nanoindentação tem sido utilizada na caracterização mecânica do titânio (MANTE *et al.*, 1999), e dos filmes de óxido de titânio (SEO & KURATA, 2003).

#### **4. Materiais e Procedimentos**

O material utilizado neste estudo foi uma placa de titânio comercialmente puro (Ti CP) grau 1, utilizado como substrato revestido por titânio em pó através de aspersão térmica por plasma spray, com objetivo de modificar as características biofuncionais da placa. O substrato é utilizado na forma de placas de titânio comercialmente puro, recortadas de forma discóide com 30 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. Os corpos de prova foram submetidos a jateamento com óxido de alumínio branco no substrato, de granulometria 30, ou seja 600 µm de diâmetro médio, e esferas de vidros na superfície do revestimento, com granulometria 40 ou 425 µm de diâmetro médio.

Foram preparados 8 corpos de prova, que foram analisados aos pares; 2 revestidos a uma distância de 50 cm, sem pré aquecimento; 2 revestidos com a distância variando entre 10 e 50 cm e sem pré aquecimento; 2 revestidos a uma distância de 50 cm e com pré aquecimento de 150°C; 2 revestidos com distância variando entre 10 e 50 cm e com pré aquecimento de 150°C. Todos os corpos de prova tiveram um dos lados somente revestido e outro lado revestido e posteriormente jateado.

A caracterização da morfologia do revestimento de Ti CP foi feita através da microscopia eletrônica de varredura e EDS, medidas de difração de raio-x para a observação das fases presentes nestes materiais, medidas da rugosidade da superfície do implante, medidas do módulo elásticidade e da nanodureza.

## 4.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado titânio comercialmente puro (Ti CP) grau 1, em forma discóide de 30 mm de diâmetro e 4mm de espessura. A composição química padrão do titânio para uso medico é de 99,95%, no entanto alguns contaminantes podem encontrados, como pode ser observado na Tabela 4:

Tabela 4 – Composição química dos constituintes que contaminam o titânio (ASTM, 1998).

Composição Química (% Peso)	
Elemento	Grau 1
Nitrogênio	0,03
Hidrogênio	0,015
Oxigênio	0,18
Carbono	0,10
Ferro	0,20

## 4.2 Procedimento de Aspersão Térmica por Plasma Spray

**Jateamento de substrato de Ti CP:** faz-se necessário o jateamento para garantir a aderência necessária do revestimento ao substrato e além disso desenhar a morfologia da superfície do revestimento de Ti CP após a aspersão térmica através do processo de plasma spray.

**Pré-aquecimento:** não é uma prática normal quando se tem por objetivo um revestimento com elevada porosidade, no entanto, o procedimento de deposição será realizado em duas etapas simultaneamente. Primeiramente a deposição do Ti é iniciada a uma distância mínima para assegurar a adequada aderência do revestimento de Ti CP ao substrato de Ti CP, que é facilitado pelo pré-aquecimento.

Na seqüência a deposição continua a realizar-se a uma distância maior, para promover um revestimento poroso e com salpicos, para o qual o substrato (metal base + 1ª camada de revestimento de Ti) deve estar a elevada temperatura, para garantir que as camadas depositadas a maior distância, formadas por poros e salpicos, atinjam adequada coesão entre elas, com a camada base e o substrato.

*Jateamento com esferas de vidro:* tem como objetivo eliminar impurezas do processo de deposição, eliminar os salpicos de fraca aderência, otimizar a rugosidade do revestimento e eliminar o filme de óxido formado após a deposição do titânio pelo processo PS. Através desse procedimento pretende-se obter uma morfologia adequada para uma rápida osseointegração.

### **4.3 Preparação das amostras e aplicação do titânio pelo processo PS.**

As amostras foram cortadas em forma de disco, pelo processo de eletro-erosão, logo após foram submetidas a um jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco para obter uma texturização superficial antes da aplicação do revestimento e, garantir assim uma boa aderência do revestimento com o substrato.

Após o jateamento as amostras foram submetidas à deposição do titânio por aspensão térmica com plasma spray (PS) na empresa Revesteel em Pinhais - PR, de acordo a procedimento elaborado no LABATS/DEMEC/UFPR.

O material utilizado para o revestimento foi pó de titânio 99,95 %Ti (grau 1).

O equipamento utilizado para a deposição do titânio é METCO TYPE 10 MB Heavy Duty Plasma Spray Gun com alimentação em forma de pó, os parâmetros selecionados após testes preliminares para o procedimento de deposição foram:

- Bocal tipo 820
- Distância da tocha: 10 a 50 cm.
- Gás plasma/proteção: Ar/Ar.
- Corrente: 300 A.
- Potencial: 45 V.
- Taxa de alimentação: 40/50g por minuto.
- Velocidade de deposição: 30 cm por minuto.
- Deslocamento da tocha no sentido paralelo aos corpos de prova : 30 cm
- Número de passes: mínimo 4 e máximo 8.
- Pré-aquecimento: à 150°C

A corrente, o potencial e a taxa de alimentação, são parâmetros que foram selecionados em função da granulometria do pó, temperatura de fusão e distância de aspensão que são informados pelo manual do equipamento.

Neste procedimento adotado também foi incluído o deslocamento da tocha no sentido paralelo aos corpos de prova, que é de 30 cm, permitindo com isso que durante a deposição toda a área de aplicação de revestimento ficar baixo a proteção do gás argônio.

A Figura 13 mostra a tocha do processo PS, destacando-se em [a] a ponta da tocha de plasma por onde é transferido o pó de titânio e, os bicos de resfriamento/proteção em [b], onde usualmente é utilizado ar comprimido, nitrogênio ou argônio, para controlar o aquecimento das peças a serem revestidas.



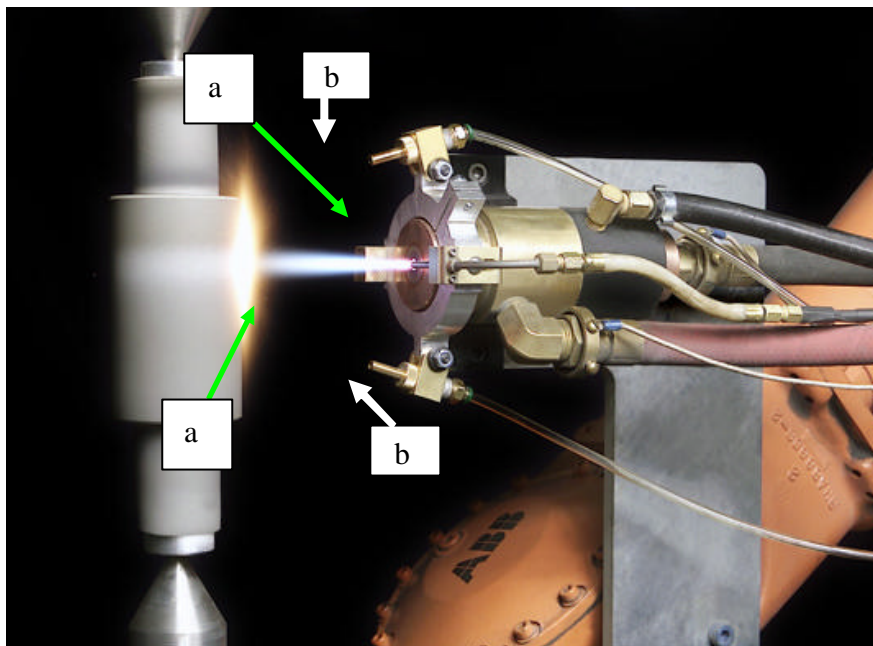


Figura 13 - Tocha de aspersão térmica a plasma spray [PS]

Nesse trabalho foi utilizado argônio para garantir uma atmosfera inerte a amostra de titânio durante a fusão, a transferência e a deposição do revestimento. Somente após a aplicação do revestimento o corpo de prova fica exposto ao meio ambiente. Esta exposição ocorre na faixa de 500 a 550 °C, dando início então à fase de oxidação do titânio em atmosfera de ar a temperatura ambiente.

Foram preparados 8 corpos de prova, que foram analisados aos pares:

- 2 revestidos a uma distância de 50 cm, sem pré aquecimento;
- 2 revestidos com a distância variando entre 10 e 50 cm e sem pré-aquecimento;
- 2 revestidos a uma distância de 50 cm e com pré-aquecimento de 150°C;
- 2 revestidos com distância variando entre 10 e 50 cm e com pré-aquecimento de 150°C.

Todos os corpos de prova tiveram um dos lados jateado com óxido de alumínio branco e revestido com Ti CP e outro lado jateado com óxido de alumínio branco, revestido com Ti CP e posteriormente jateado com esferas de vidro.

Todos os corpos de prova tiveram um dos lados revestidos e outro lado revestido e posteriormente jateado com esferas de vidro de 40 mesh ou 425  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio, para eliminar as impurezas do processo de deposição, eliminar os salpicos de fraca aderência e otimizar a rugosidade do revestimento. Além disso, este procedimento foi adotado também para eliminar a camada de óxido de titânio superficial formado após a aplicação do revestimento, filme de óxido que é formado instantaneamente ao ficar ao ar do meio ambiente na temperatura ambiente.

#### 4.4 Técnicas de medição e testes

Inicialmente o pó de titânio foi caracterizado via microscopia eletrônica de varredura para a determinação dos elementos constituintes do pó.

A morfologia das superfícies revestidas foi analisada usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura e a composição do revestimento usando EDS.

Esta técnica se encontra extremamente correlacionada com a microscopia eletrônica de varredura, sendo muito usada para a determinação dos elementos presentes, em volumes micrométricos, em filmes finos e superfícies. Foi utilizado MEV Scanning Electron Microscopes Philips XL, do LACTEC.

A técnica de difratometria de raios-x foi utilizada para verificar quais as fases presentes no material. As medições foram realizadas no equipamento do Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da UFPR. Os difratogramas são do tipo  $\theta$ - $2\theta$  na geometria Bragg-Bretano. A radiação aplicada foi de Cu ( $K\alpha$ ) com comprimento de onda de 1,54056 Å.

As rugosidades das amostras foram medidas no Laboratório de Metrologia da PUC-PR, utilizando-se para isso um rugosímetro Taylor Hobson, modelo Form Talysurf Series, tipo 50 i. Após acomodação sobre a base, as amostras foram analisadas com apalpador esférico de diamante de 2 $\mu\text{m}$  de raio e amplitude de ação e 1 mm; o curso de análise foi de 15 mm. Foram analisadas 8 amostras de cada tipo de superfície de titânio no formato de pastilhas com diâmetro de 30 mm e espessura de 4 mm.

Através da técnica de nanoindentação instrumentada determinou-se a dureza e o módulo de elasticidade do Ti CP pelo Método Oliver & Pharr. O equipamento usado foi o Nano Indenter XP produzido pela MTS, do Lab. de Propriedades Mecânicas dos Sólidos da UFPR. Utilizou-se uma ponta Berkovich 3 uma carga máxima de 40 g com 8 carregamentos. Foram utilizadas 3 indentações em cada amostra para a análise.

Para os testes de bioatividade utilizou-se dois conjuntos de amostras cuja distância entre pistola e o corpo de prova foi de 50cm: um com pré aquecimento e outro sem pré aquecimento. Para essa etapa as amostras foram cortados em retângulos de 1cm x 1,5 cm, totalizando 3 amostras de cada conjunto.

Estas amostras foram colocadas em um tubo de plástico com 50 ml de solução simuladora de fluido corpóreo (SBF). Esta é uma solução que visa reproduzir a concentração iônica do plasma sanguíneo, ou seja, a porção acelular do tecido sanguíneo. O pH do plasma sanguíneo varia entre 7,20 e 7,40, enquanto que o pH da solução SFC quando controlado é de 7,40. A comparação da composição iônica da solução SFC e do plasma sanguíneo está descrita na Tabela 5. As amostras ficaram imersas nessa solução por 30 dias a  $(37\pm 1)^{\circ}\text{C}$ . Depois de retiradas do SBF foram lavadas com água deionizada por 30 segundos (espirrando a água com um picete) e secas na estufa a  $40^{\circ}\text{C}$  por 1 dia.

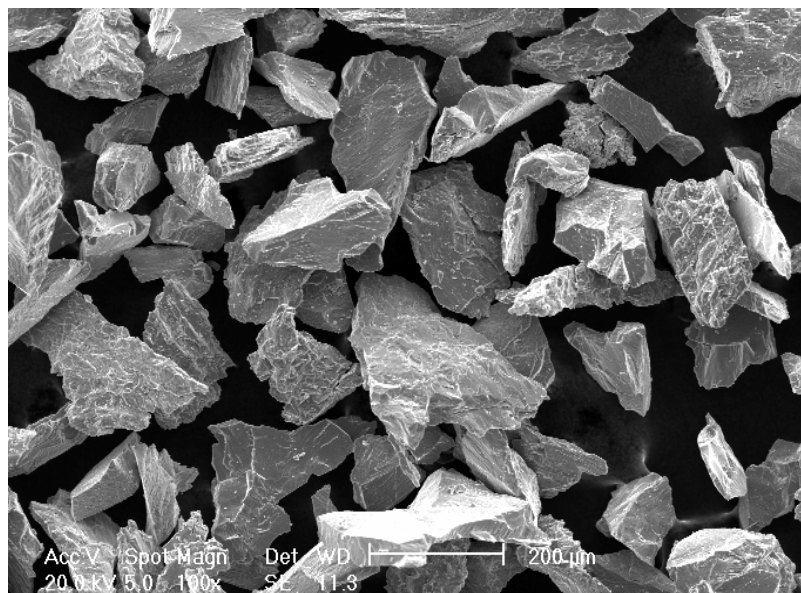
Tabela 5 – Concentração iônica nominal da solução SFC em comparação com o plasma sanguíneo humano (KOKUBO, 1991)

<b>Concentração Iônica / mM</b>		
<b>Íons</b>	<b>Plasma Sanguíneo</b>	<b>SFC (Kokubo)</b>
Na <sup>+</sup>	142,0	142,0
K <sup>+</sup>	5,0	5,0
Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5
Ca <sup>2+</sup>	2,5	2,5
Cl <sup>-</sup>	1030	147,8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27,0	4,2
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,5

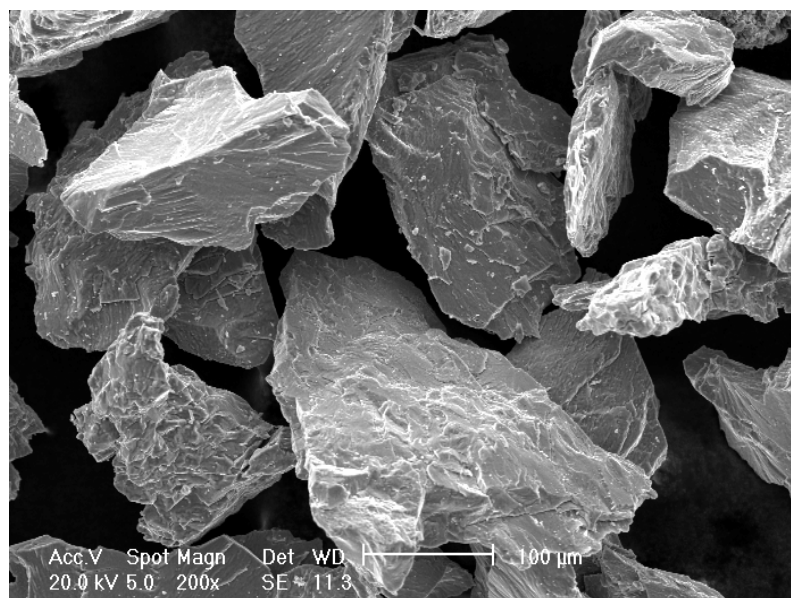
## 5. Resultados e Discussões

### 5.1 Caracterização do pó de titânio.

As Figuras 14 e 15 mostram as formas e as características do pó de titânio utilizado para produzir os revestimentos a serem estudados.

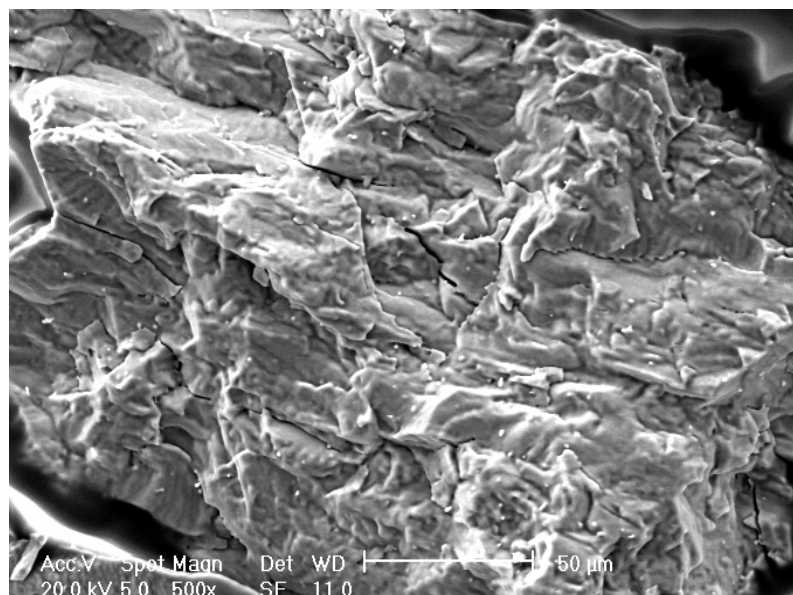


(a)

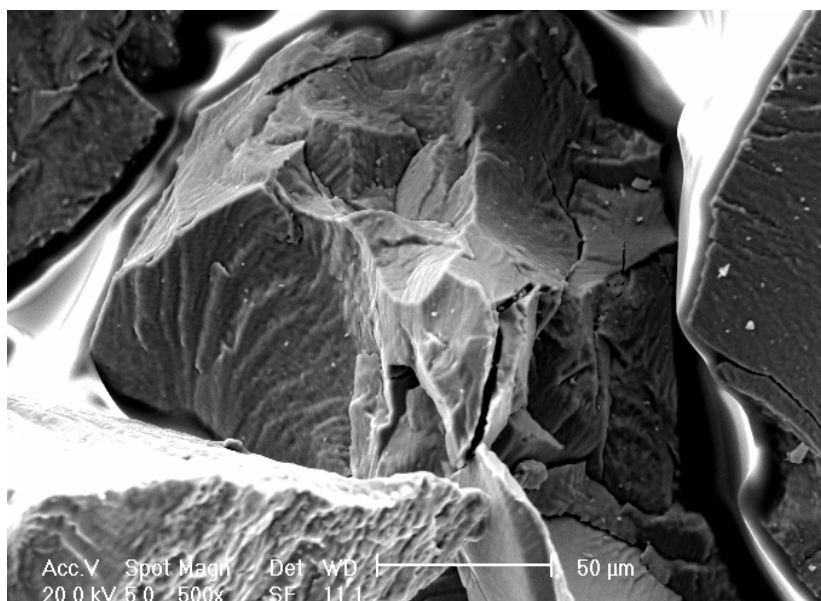


(b)

Figura 14 - Pós de titânio para revestimentos biocompatíveis. (a) ampliação de 100x; (b) ampliação de 200x.



(a)



(b)

Figura 15 - Pós de titânio para revestimentos biocompatíveis.(a) ampliação de 500x; (b) ampliação de 500x.

Observa-se na Figura 14 que os pós são de forma angular com cantos vivos formando uma superfície típica do processo de moagem utilizado para fragmentar partículas maiores. Na

Figura 15, observa-se com maior detalhe a superfície dos pós, onde é mostrado que os pós ficam com trincas grandes e pequenas.

A forma e morfologia dos pós devem facilitar seu aquecimento e fusão no plasma do processo plasma spray, no entanto, deve de dificultar seu escoamento nos dutos de alimentação do pó até o plasma na tocha.

Na Figura 16 observa-se o EDS obtido no MEV e na Tabela 6 a quantidade dos constituintes presentes.

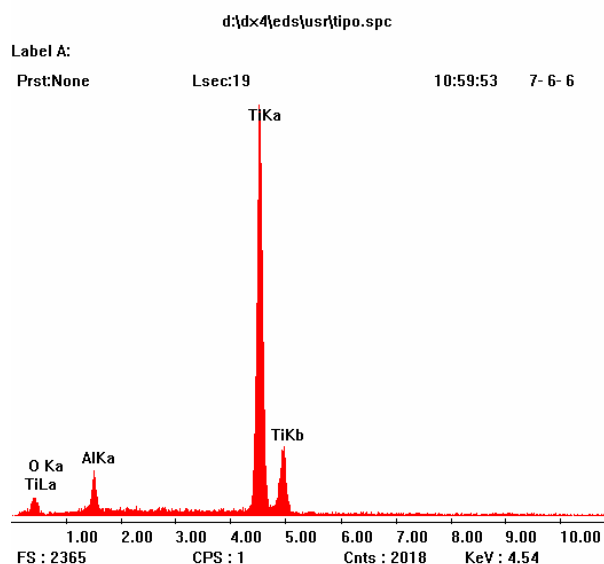


Figura 16 - EDS obtido no MEV do pó de titânio.

Tabela 6. Constituintes presentes nos pós de titânio.

<b>Elemento</b>	<b>Raio Médio</b>	<b>Peso (%)</b>	<b>Peso Atômico (%)</b>
O	0,0	0,0	0,00
Al	0.0290	5,669	9,640
Ti	0.9710	94,331	90,360
<i>Total</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

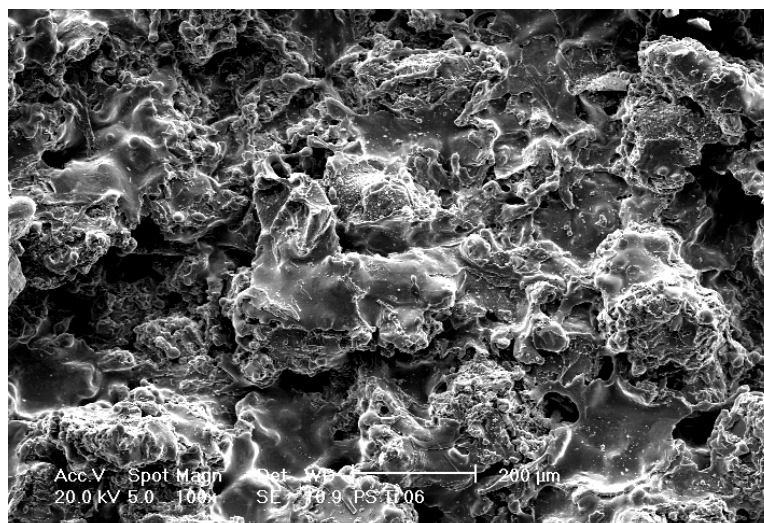
No gráfico da Figura 16 e na Tabela 6 podemos observar que o pó de titânio contém como elemento contaminante o alumínio, o que caracteriza que o pó não estaria dentro dos requisitos da norma ASTM, 1998, por ter o alumínio uma porcentagem mais elevada que o permitido

para implantes médicos. Contudo esse mesmo pó é utilizado em implantes comercializados e tem apresentados bons resultados.

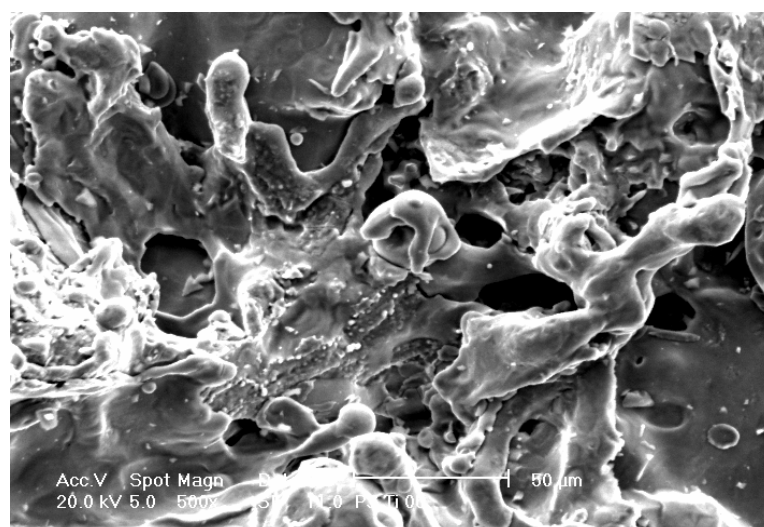
## 5.2 Caracterização Microestrutural do Ti CP Revestido

### 5.2.1 Micrografias Eletrônicas de Varredura

As Figuras 17 (a-c) mostram as micrografias do Ti CP revestido com Ti CP pelo processo de aspersão térmica a plasma, sem pré-aquecimento, com uma distância de 50 cm, entre a pistola e o corpo de prova.



(a)



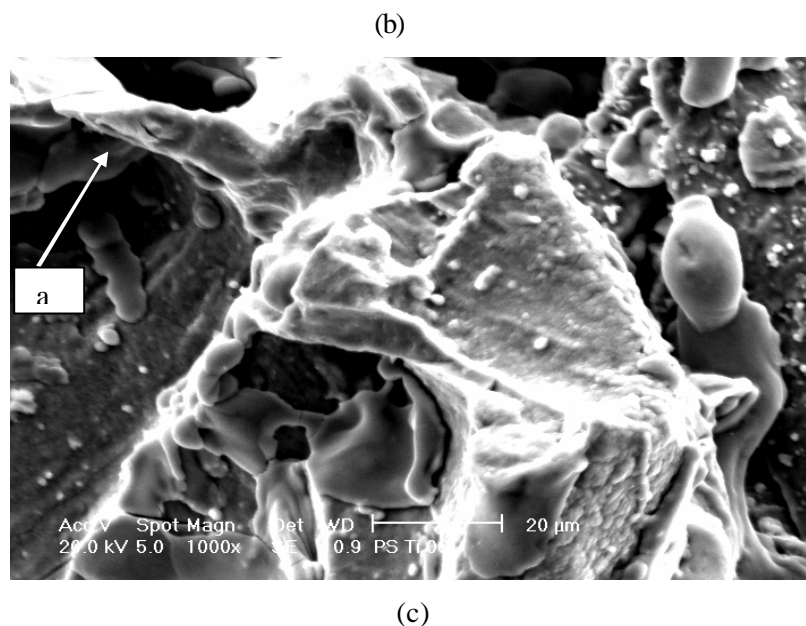


Figura 17 - Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP sem pré-aquecimento a distância de 50 cm: (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento 1000x.

A Figura 17a mostra a micrografia onde é observado um revestimento no qual o pó de titânio ficou depositado na forma panqueca (splats) com pequenos fragmentos, poros, salpicos e morfologia irregular. Isto significa que os pós de titânio de forma angular e com cantos vivos atingem o substrato de titânio na forma líquida ou em estado pastoso, para que durante a etapa de transferência vá solidificando e ao atingir o substrato de Titânio adquira forma plana tipo panqueca. A Figura 17b mostra a mesma região da Figura 17a, mas com um aumento de 500x, onde fica melhor evidenciada a morfologia superficial com porosidade interconectada, salpicos arredondados e salpicos alongados, fortemente aderidos.

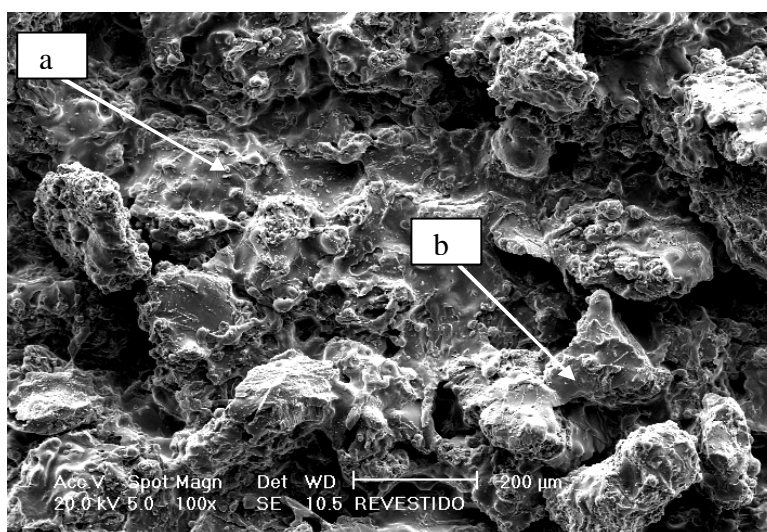
Na Figura 17c têm-se um aumento de 1000x da mesma região. Nesta micrografia fica melhor evidenciado que alguns poros são interconectados (a). Na superfície observada temos alguns salpicos e também partículas de titânio fragmentadas.

A presença de poros conectados deve facilitar o fluxo sanguíneo. Além disso, a presença de pequenos fragmentos, permite uma maior superfície exposta assim como os salpicos contribui também com o efeito de molhamento do nesta superfície, facilitando a irrigação sanguínea.

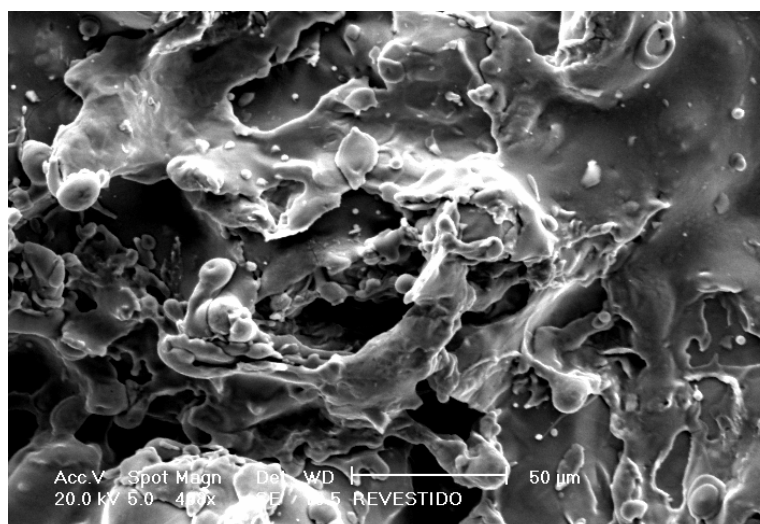


As superfícies obtidas e mostradas nas Figuras 17(a-c) demonstram a teoria considerada por CURTIS *et al* (1997), de que as superfícies que apresentam uma boa resposta biológica são as que possuem sulcos em grande número, com diferentes profundidades e larguras.

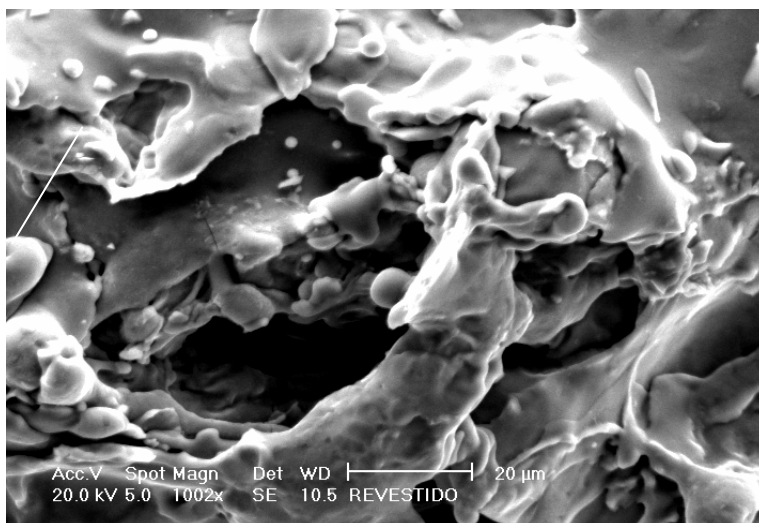
As Figuras 18(a-c) mostram as micrografias do Ti CP revestido com Ti CP pelo processo de aspersão térmica a plasma com a distância entre a pistola e a amostra variando entre 10 e 50 cm e sem pré-aquecimento.



(a)



(b)



(c)

Figuras 18 - Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP, sem pré-aquecimento e com a distância variando de 10 a 50 cm.: (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento de 1000x.

A superfície apresentada na Figura 18a mostra a superfície do revestimento de titânio que foi depositado variando a distância de deposição entre 10 cm e 50 cm, destacando-se que foi possível obter dois planos de deposição, um plano mais compacto com poros e poucos salpicos (a) e, outro plano de elevada rugosidade, poroso, com muitos fragmentos e grandes vazios entre as partículas maiores (b). Na figura destaca-se também que existe um segundo plano de maior rugosidade com clara formação de poros e grandes vazios, entre as partículas maiores, caracterizando com isso uma morfologia diferenciada à obtida nos revestimentos comerciais atualmente utilizados.

Na Figura 18b têm-se a mesma região com um aumento de 500x, onde podemos observar mais claramente que o plano mais compacto mantém uma superfície porosa interconectada, com salpicos e superfície com fragmentos. Com o aumento de 1000x da Figura 18c confirma-se que a porosidade é conectada com salpicos entre as camadas depositadas. Isto é muito importante porque essa morfologia apresenta-se muito favorável para que o fluxo sanguíneo escoie facilmente pelos poros e vazios formados.

As morfologias apresentadas nas Figuras 18(a-c) devem facilitar o efeito de molhamento das células sanguíneas e com isso melhorar a osseointegração o que também foi ressaltado por SILVA, J.C.

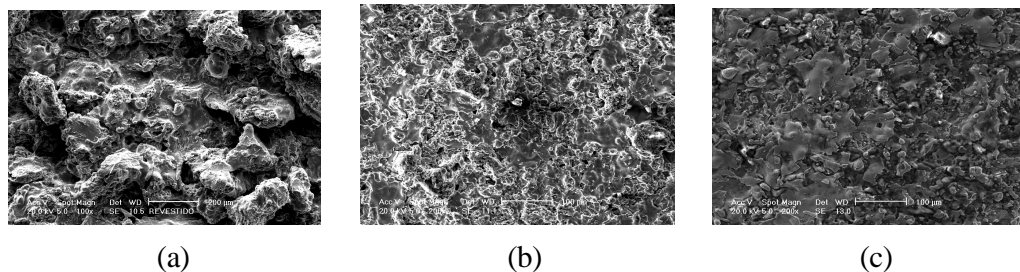
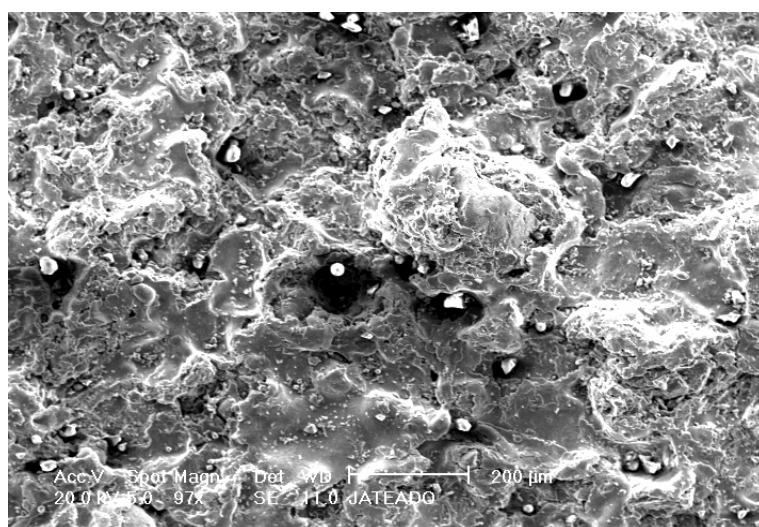


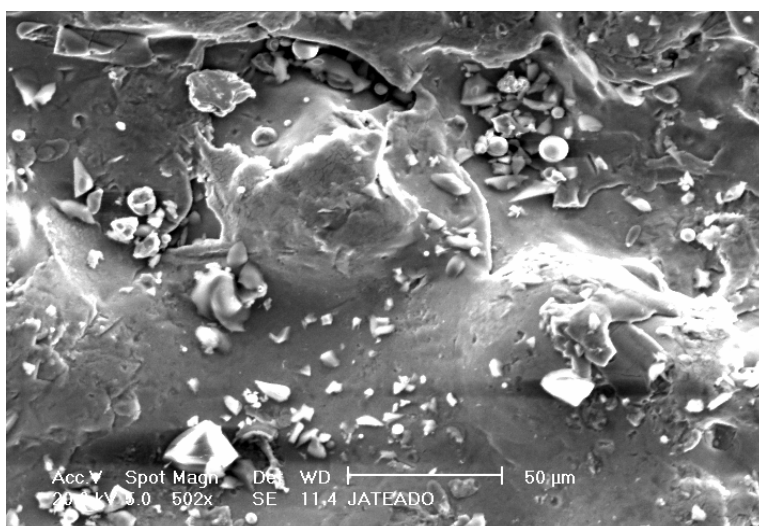
Figura 19 – (a) micrografia eletrônica do Ti CP revestido com Ti CP, sem pré-aquecimento e com distância variando de 10 a 50 cm, com aumento de 100x (b) micrografia de um implante alemão com aumento de 100x e (c) micrografia de um implante nacional com aumento de 200x.

Na Figura 19, tem-se um comparativo entre a micrografia, com aumento de 100x, de uma amostra sem pré-aquecimento depositada com a distância variando entre 10 e 50 cm, Figura 19a, com a micrografia de um comercial alemão com um aumento de 100x, Figura 19b e um nacional com um aumento de 200x, Figura 19c. Os implantes comerciais apresentam visivelmente menos salpicos e poros, do que a superfícies tratadas neste estudo.

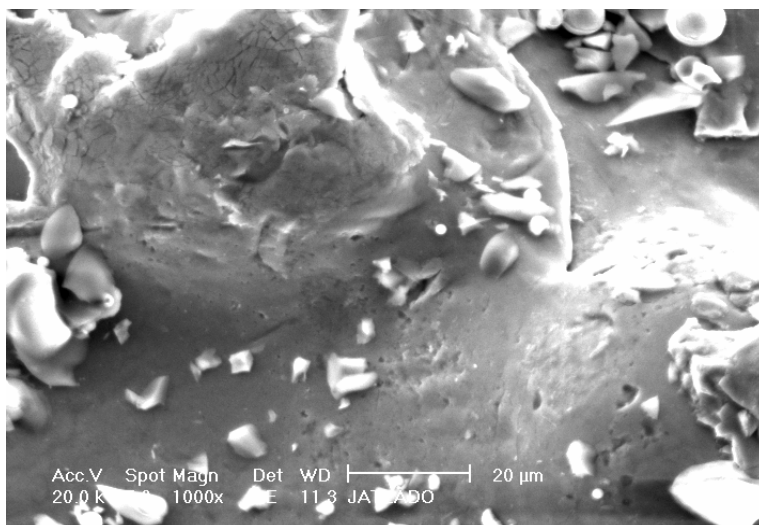
As Figuras 20(a-c) mostram as micrografias do Ti CP revestido com Ti CP pelo processo de aspersão térmica a plasma com uma distância fixa de 50 cm, com pré-aquecimento e posteriormente jateado com esferas de vidro.



a (100x)



b (500x)



c (1000x)

Figura 20 - Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP, com pré-aquecimento, jateamento posterior e com a distância fixa de 50 cm. (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento de 1000x

Observando a Figura 20a, com aumento de 100x, notamos uma morfologia semelhante às micrografias das Figuras 17a e 18a, rugosa, com poros, salpicos em forma de gotículas (fragmentos) na superfície. Sendo que nas partículas depositadas é formada pequenas cavidades após o jateamento com esferas de vidro. Estas pequenas cavidades representam micro rugosidades, as que devem facilitar também o efeito de molhamento nas superfícies lisas, e não somente nos salpicos e poros.

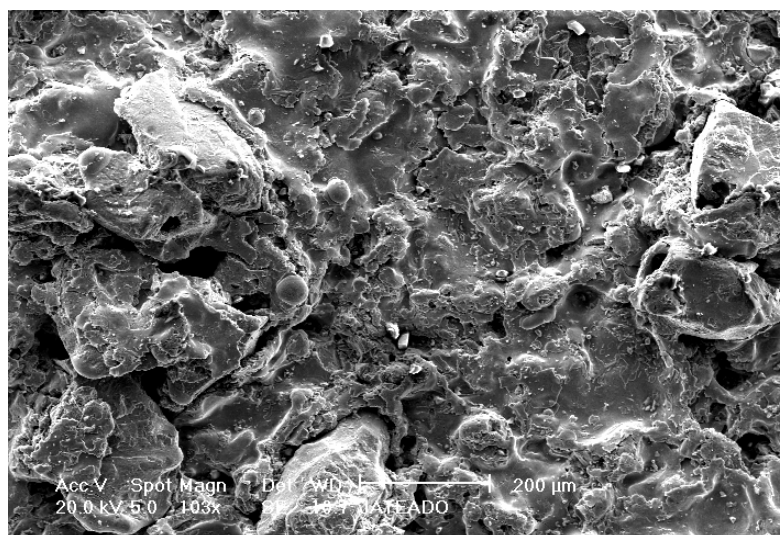
Nas Figuras 20b e 20c têm-se um aumento de 500x e 1000x onde pode-se observar uma morfologia diferenciada das demais micrografias, com uma redução do número de salpicos decorrente do jateamento posterior realizado com esferas de vidro de granulometria 40 mesh ou 425 µm de diâmetro médio. Este jateamento posterior permitiu eliminar as impurezas, salpicos e fragmentos de fraca aderência, disponibilizando assim, logo após a aspersão térmica, uma superfície com morfologia livre de impurezas e de partículas fortemente aderidas que não possam se desprender quando implantadas.

Outro objetivo do jateamento posterior é criar uma superfície com óxido de titânio, com um óxido formado a temperatura ambiente, possivelmente do tipo  $TiO_2$ .

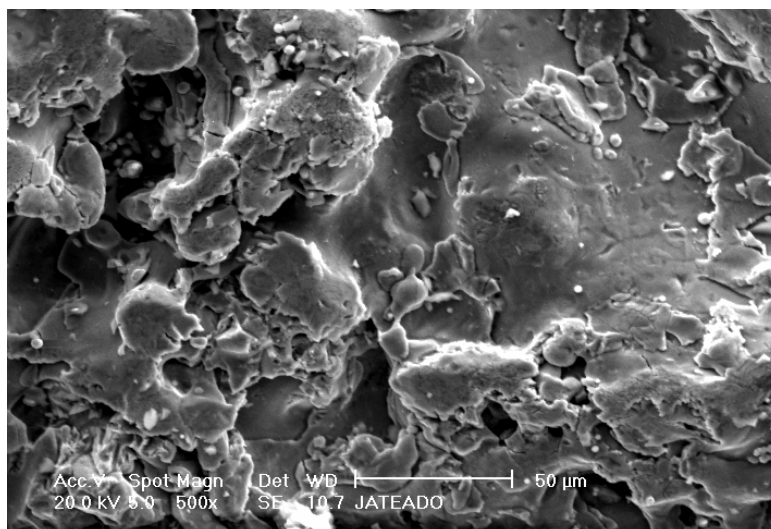
A nova camada de óxido que é formada após o jateamento é diferenciada da primeira, pois ocorre a temperatura ambiente, enquanto a primeira foi formada logo após a aspersão térmica, a que ocorre entre 500°C e 550°C.

Na atualidade não temos certeza que tipo de óxido de titânio é o mais favorável para iniciar de forma mais rápida a osseointegração, portanto, o fato de existirem vários tipos de óxidos em uma mesma superfície possibilita vários tipos de ligação entre o implante e o organismo humano.

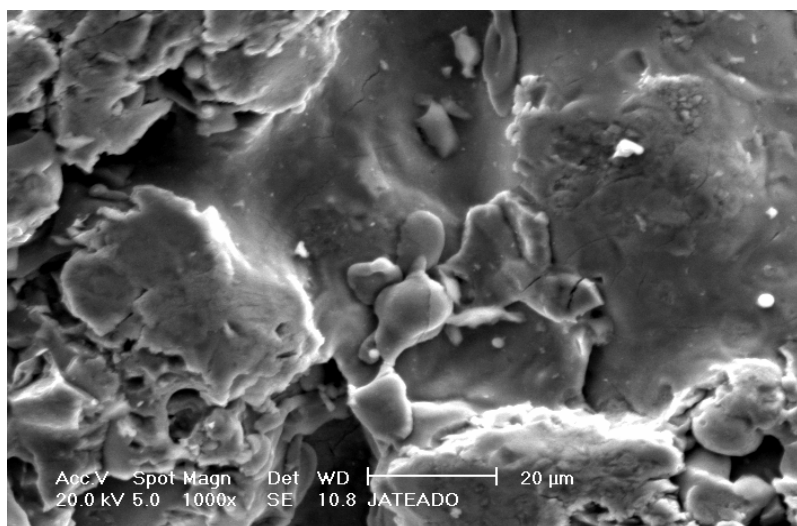
As Figuras 21(a-c) mostram as micrografias do Ti revestido pelo processo PS com distância variando entre 10 e 50 cm, com pré-aquecimento e posteriormente jateado com esferas de vidro.



a (100x)



b (500x)



c (1000x)

Figura 21 - Micrografias eletrônicas do Ti CP revestido com Ti CP, com pré-aquecimento, jateamento posterior e com a distância variando de 10 a 50 cm.: (a) vista geral com aumento de 100x (b) ampliação da região anterior: aumento 500x (c) ampliação da região anterior: aumento de 1000x

Observando a Figura 21(a-c), notamos uma morfologia semelhante às micrografias das Figuras 20(a-c), rugosa, com poros, salpicos em forma de gotículas (fragmentos) na superfície e com micro rugosidades. Isto confirma o efeito benéfico do jateamento abrasivo com esferas de vidro.

Pode-se observar também que o efeito abrasivo das esferas de vidro atua independente da morfologia obtida durante a aspersão com PS, fornecendo com isso um recurso adicional para otimizar a morfologia superficial dos revestimentos de titânio para implantes.

As amostras que tiveram pré-aquecimento não apresentam diferenças morfológicas quando comparadas com as amostras que não tiveram pré-aquecimento. Contudo as amostras que foram revestidas com a distância variando entre 10 e 50 cm apresentaram dois planos de deposição, um plano mais compacto com poucos poros e salpicos e, outro plano de elevada rugosidade, poroso, com muitos fragmentos e grandes vazios entre as partículas maiores, ao contrário do revestimentos feitos com uma distância fixa de 50 cm onde foi observado um plano apenas, rugoso, com poros e salpicos em forma de gotículas.

O jateamento posterior, com esferas de vidro, se mostrou eficaz na produção das microrugosidade, ou seja, conferiu ao revestimento uma nova morfologia sem a alteração da rugosidade inicial que foi conferida a amostra pelo revestimento.



### 5.2.2 EDS ( Espectroscopia por Energia Dispersiva)

A Figura 22 mostra o EDS de uma amostra de Ti CP revestido com Ti CP, sem pré-aquecimento e com uma distância fixa de 50 cm entre a pistola e a amostra. Pode-se observar a presença de Ti e O, o que evidencia a presença de óxido, além da presença dos outros elementos que são considerados impurezas, o C, o N e o Al. A presença do alumínio é justificada pela composição do pó com o qual foi feita a aspersão térmica.

No caso do N, sua presença pode ser atribuída ao ar do meio ambiente que contém este elemento que pode formar nitreto de titânio, o que não seria recomendável para a osseointegração. A presença de carbono pode-se atribuir também como constituinte do ar, isto pode ocorrer quando a aspersão térmica é realizada com elevada umidade do meio ambiente.

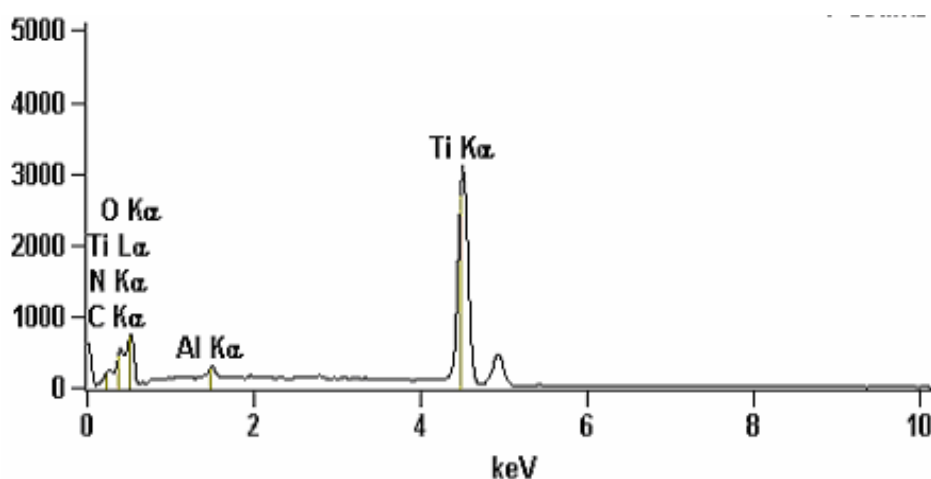


Figura 22 - EDS de Ti CP revestido sem pré-aquecimento e com distância fixa de 50 cm.

A Figura 23 mostra o EDS de uma amostra revestida sem pré-aquecimento com a distância entre a pistola e a amostra variando entre 10 e 50 cm. Onde observa-se somente a presença de Ti e Al. Como na amostra anterior, o Al faz parte da composição do pó.

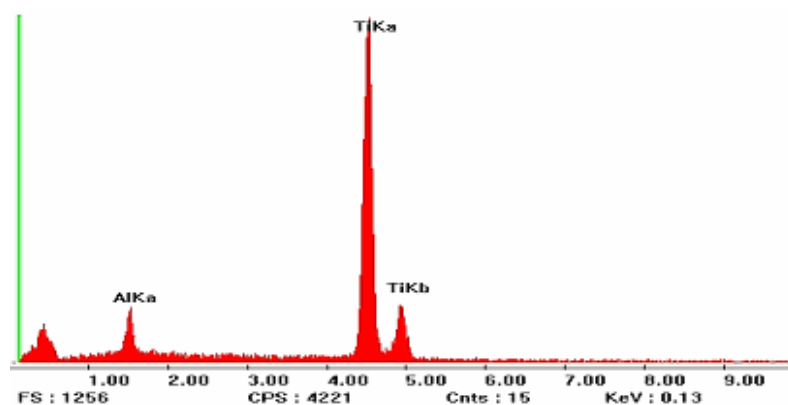


Figura 23 – EDS de Ti CP revestido com Ti CP sem pré-aquecimento e com distância variando entre 10 e 50 cm.

Na Figura 24 observa-se o EDS de uma amostra de Ti CP revestido com Ti CP a uma distância fixa de 50 cm, com pré-aquecimento e posteriormente jateado com esferas de vidro. Fica evidenciada a presença de Ti e O, o que caracteriza a formação de óxido, assim como a presença de elementos contaminantes como o Na, o Si e o Al. A presença de Si pode-se atribuir a que no local de jateamento pode ter resíduos de jateamento de outros materiais.

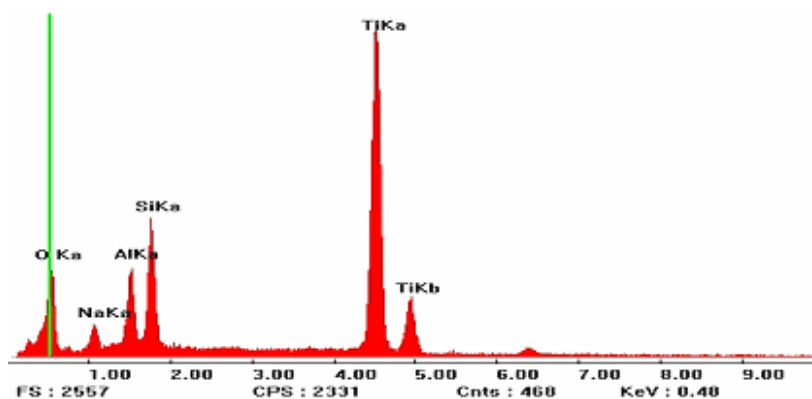


Figura 24 - EDS de Ti CP revestido com Ti CP com pré-aquecimento e com distância fixa de 50 cm.

O EDS de uma amostra de Ti CP revestido com Ti CP com uma distância variando de 10 a 50 cm, entre a pistola e a amostra, com pré aquecimento e jateamento posterior, está representado na Figura 25. Onde observa-se a presença de Ti e O possibilitando a formação de óxido, assim como a presença do C, N, Al que são considerados elementos contaminantes.

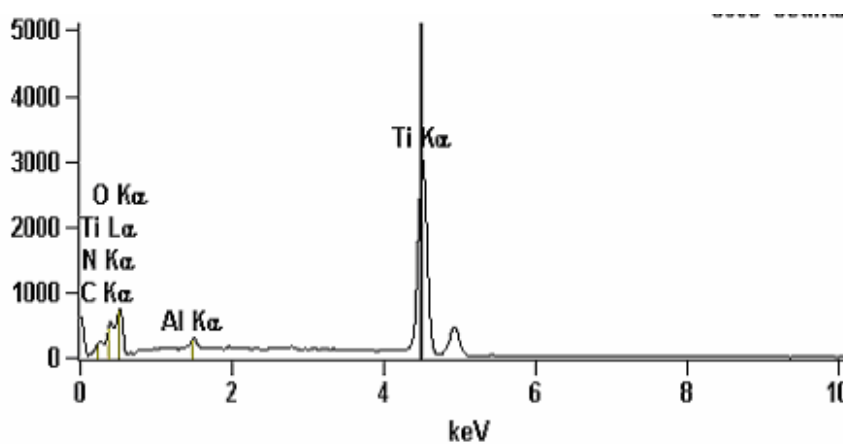


Figura 25 - EDS de Ti CP revestido com Ti CP com pré-aquecimento e com distância variando entre 10 e 50 cm.

### 5.2.3 Difração de Raios-X

Para a análise de difração de raios-x foram utilizadas amostras revestidas com distância fixa, já que a distância de revestimento não influencia nas fases formadas no material. Dentre as amostras com distância fixa, foram selecionadas amostras com e sem pré-aquecimento, para saber se o pré-aquecimento influenciou na formação das fases, e uma das faces de cada amostra teve jateamento posterior, uma vez que este jateamento pode influenciar na formação da camada de óxido.

As Figuras 26 e 27 mostram as fases presentes no revestimento feito pelo processo de aspersão térmica a plasma com uma distância 50 cm, entre a pistola e o corpo de prova, sem e com pré-aquecimento, respectivamente.

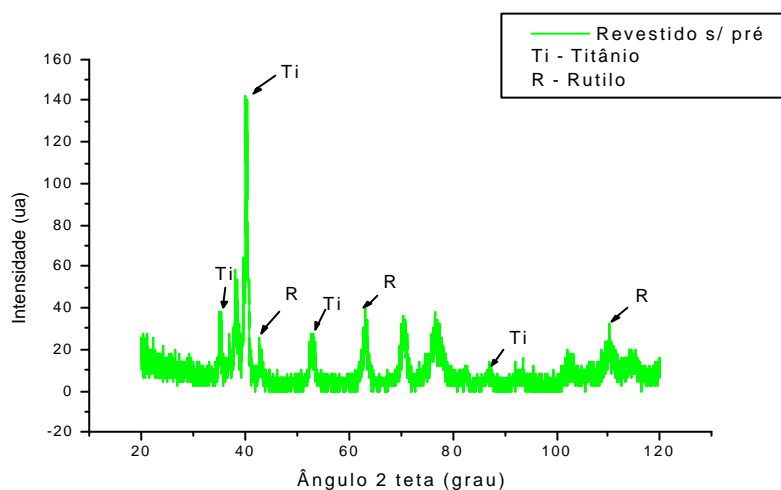


Figura 26 - Fases presentes no Ti CP revestido com Ti CP sem pré aquecimento.

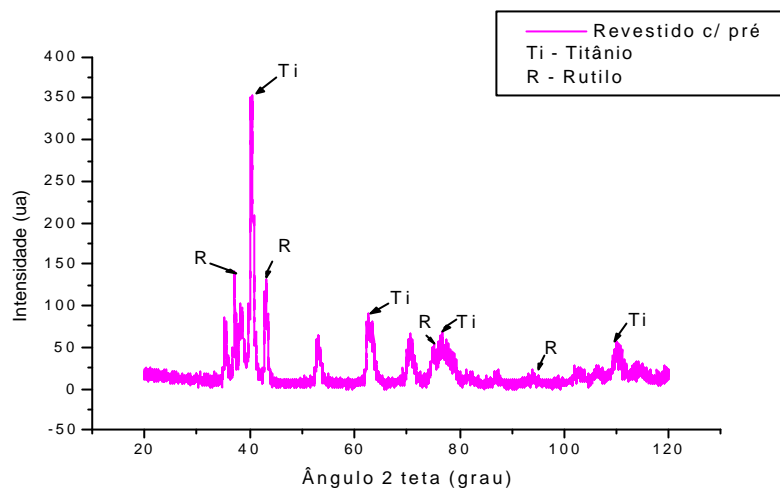


Figura 27 - Fases presentes no Ti CP revestido com Ti CP com pré aquecimento

As Figuras 28 e 29 mostram as fases presentes no revestimento feito pelo processo de aspersão térmica a plasma com uma distância de 50 cm, entre a pistola e o corpo de prova, sem e com pré-aquecimento, e jateamento posterior, respectivamente

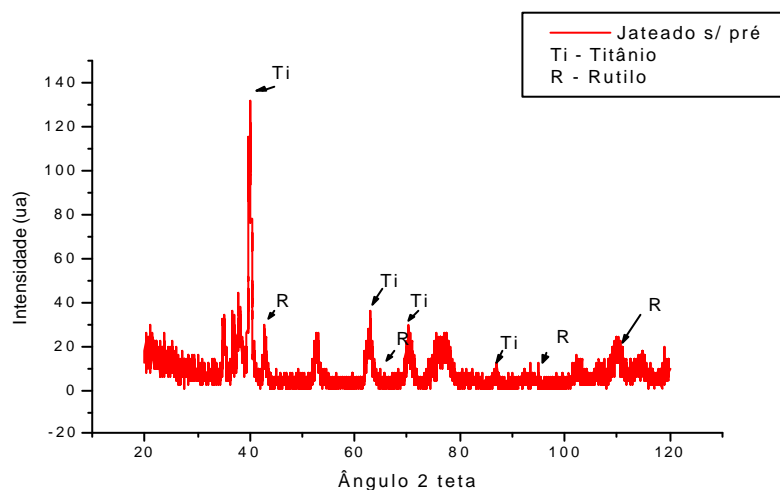


Figura 28 - Fases presentes no Ti CP revestido com TiCP sem pré aquecimento e com jateamento posterior.

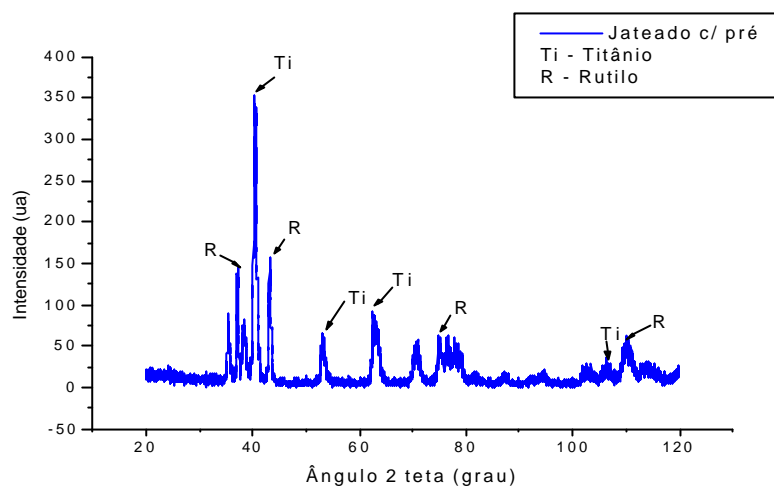


Figura 29 - Fases presentes no TiCP revestido com TiCP com pré aquecimento e jateamento posterior.

As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram os difratogramas de raio-x do Ti CP revestido com Ti CP em todas as condições testadas, e em todas elas as fases evidenciadas foram a do Ti e a do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Os picos mais intensos em todos os difratogramas estão em torno de  $40^\circ$  e são referentes a fase do Ti. Os picos mais próximos a  $40^\circ$  são referentes ao óxido de titânio na fase de rutilo. Segundo a literatura, SANTOS JUNIOR, EMANUEL (2005), a presença dessa fase pode significar grande habilidade de formação de apatita na superfície. A camada de apatita formada sobre a superfície de titânio facilita a ligação das células com o implante, segundo BAN, S. *et al* (1993) e SENA, L.A. *et al* (2002).

#### 5.2.4 Medidas da Rugosidade

O resultado das medidas de rugosidade Ra, Ry e Rz ISO realizadas podem ser observados na Tabela 7.

As amostras 1, 2, 3 e 4 foram revestidas a uma distância fixa de 50 cm. As amostras 3 e 4 tiveram pré-aquecimento a 150 °C, e as amostras 2 e 4 tiveram suas superfícies jateadas após o revestimento com esferas de vidro.

As amostras 5, 6, 7 e 8 foram revestidas com a distância variando entre 10 e 50 cm. As amostras 7 e 8 tiveram pré-aquecimento a 150 °C, e as amostras 6 e 8 tiveram suas superfícies jateadas após o revestimento com esferas de vidro.

Tabela 7 - Resultados das medidas de Ra, Ry e Rz ISO.

<b>Amostras</b>	<b>Ra Médio (µm)</b>	<b>Ry Médio (µm)</b>	<b>Rz ISO Médio</b>
1 [50 cm]	31,86	200,3	171,42
2 [50 cm] + jateamento	32,88	201,44	184,4
3 [50 cm]	30,55	179,11	167,04
4 [50 cm]+ jateamento	33,74	198,89	166,31
5 [10 e 50 cm]	35,81	219,80	185,60
6 [10 e 50 cm] + jateamento	34,70	202,96	181,56
7 [10 e 50 cm]	31,07	205,62	177,37
8 [10 e 50 cm] + jateamento	34,81	229,74	197,68

A Tabela 7 apresenta os dados das medidas Ra, Ry e Rz ISO de rugosidade. A medida Ra refere-se a valores absolutos das ordenadas de afastamento, sendo por este motivo a mais utilizada para comparação com outros trabalhos. Os valores da medida Ry da rugosidade, que corresponde a distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação. Os valores da medida Rz da rugosidade, que referem-se a média aritmética dos cinco valores da rugosidade parcial.

Dos resultados apresentados da medida Ra pode-se comentar que após o jateamento com esferas de vidro, mesmo que eliminando fragmentos e salpicos de fraca aderência, a rugosidade aumenta próximo de 10%, o que deve ser atribuído à microrugosidade obtida.

Segundo BORSARI *et al* a rugosidade pode ser classificada como ultra alta para valores de Ra ~ 74 µm, alta para valores de Ra ~ 40 µm e média para valores de Ra ~ 18 µm.

Através dos dados coletados podemos observar que os valores da rugosidade aumentam para as amostras que tiveram o revestimento depositado com a distância variando entre 10 e 50 cm. Esses valores estão próximos da faixa de valores da alta rugosidade, que apresenta uma boa resposta biológica segundo BORSARI *et al* (2005).

Os valores da medida Ry se apresentam distintos sem e com jateamento com esferas de vidro, mantendo a diferença na faixa de 10%. O que indica que houve uma mudança na morfologia deste revestimento após o jateamento com esferas de vidro. O que é satisfatório uma vez que a adesão das células ósseas se apresenta superior em superfícies mais rugosas melhorando assim a osseointegração, segundo SILVA, M.A.M *et al* (2006).

Com as medidas Rz correspondem à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, no comprimento de amostragem, a medida de rugosidade Rz pode-se ter uma visão geral da microrugosidade da amostra, e verifica-se que as amostra que foram revestidas com distância variando entre 10 e 50 cm e após jateada, apresentam valores maiores valores do que as que foram revestidas com a distância fixa de 50 cm.

Das várias condições utilizadas pode-se observar que as amostras que foram revestidas com a distância variando entre 10 e 50 cm produziram uma morfologia diferenciada das demais. Essa morfologia diferenciada se deve as diferentes camadas de revestimento, as que foram produzidas com uma distância menor (10 cm) tornam-se mais densas do que as que foram produzidas a uma distância maior (50 cm). Essas camadas estão dispostas de maneira alternada de modo que o desenho da morfologia tende a se repetir em todas as camadas.

Da análise das medidas Ra, Ry e Rz podemos comentar que fica evidenciado que o efeito do jateamento posterior permite formar uma morfologia diferenciada e que o fato de eliminar fragmentos e salpicos de baixa aderência, isso não diminui a rugosidade.



### 5.2.5 Propriedades Mecânicas do Revestimento

As grandezas que se determinam com o teste de indentação instrumentada são a dureza e o módulo elástico. As Figuras 30 e 31 mostram os valores de dureza para os revestimentos feitos com Ti CP e distância variando entre 10 e 50 cm e as Figuras 32 e 33 os valores dos módulos elásticos para as mesmas condições. Esses valores correspondem a média aritmética das indentações realizadas. Pode-se observar que a profundidade de contato para a face revestida e posteriormente jateada, Figura 30, é maior para a mesma carga aplicada do que para o revestimento que não sofreu jateamento posterior, Figura 31, resultando numa dureza maior para esse caso.

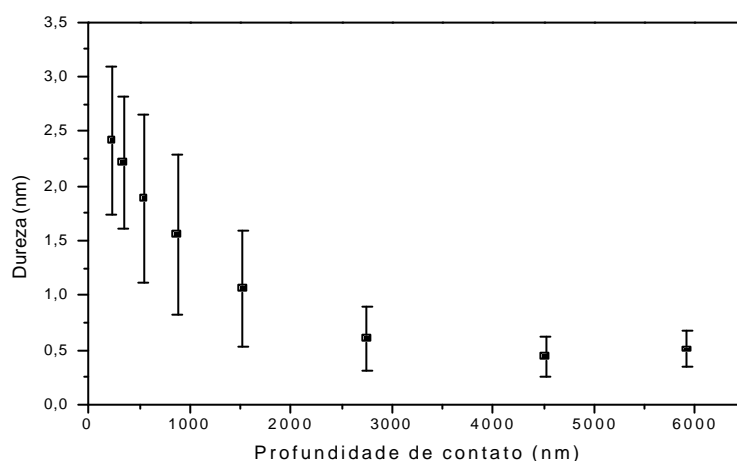


Figura 30 - Valores de dureza em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP e distância variando entre 10 e 50 cm.

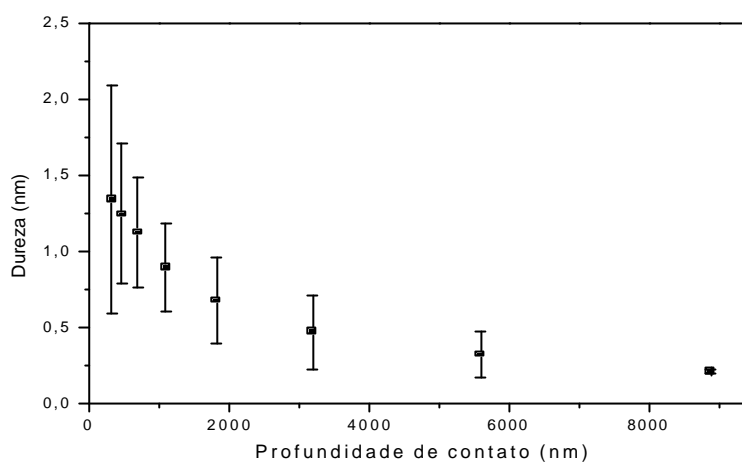


Figura 31 - Valores de dureza em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP, posteriormente jateada e distância variando entre 10 e 50 cm.

Outra característica mecânica que pode ser analisada pela nanoindentação é o módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade determina a resistência de um material à deformação elástica. Quanto maior for o módulo de elasticidade menor é a deformação elástica do material numa determinada tensão. As Figuras 32 e 33 mostram o comportamento do módulo de elasticidade em relação à profundidade de contato obtidos para amostras de Ti CP revestidos com Ti CP com a distância variando entre 10 e 50 cm. A Figura 32 se refere a face revestida e posteriormente jateada e a Figura 33 a face somente revestida.

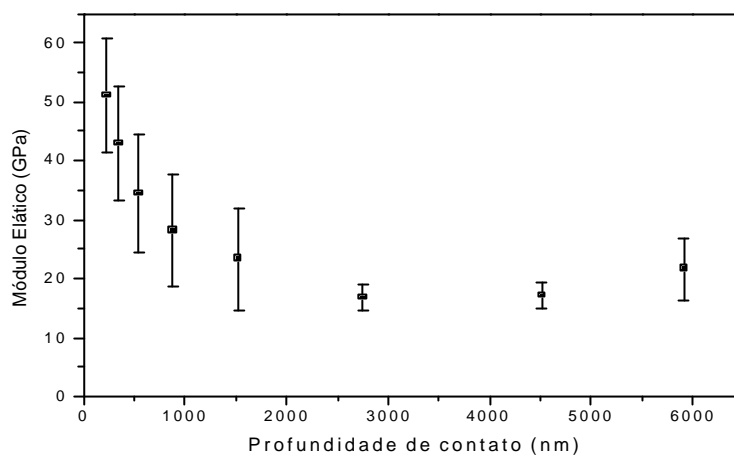


Figura 32 - Valores do módulo elástico em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP posteriormente jateadas e com distância variando entre 10 e 50 cm.

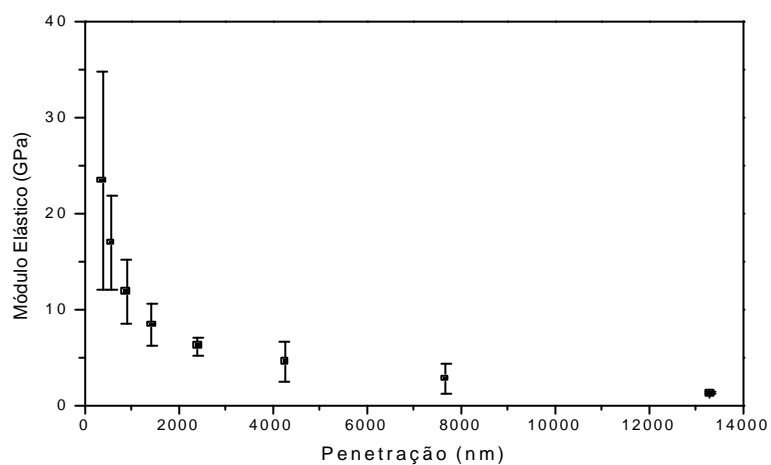


Figura 33 - Valores do módulo elástico em função da profundidade de contato para amostras de Ti CP revestidas com Ti CP e com distância variando entre 10 e 50 cm.

Em geral, os resultados mostram que o módulo de elasticidade das amostras revestidas são menores que o módulo do Ti CP polido, que esta em torno de 140 GPa, segundo SANTOS JUNIOR, EMANUEL (2005). O módulo de elasticidade médio do osso é igual a 16,5 GPa, o da liga Ti 6Al 4V é igual a 105 GPa e do aço inoxidável é 316L é igual a 193 GPa, segundo CHRISTENSEN *et al*, 2000; IM, SHIN 2002; MATTER, BURCH 1990.

Apesar de todo o cuidado em fazer as indentações em regiões com baixa rugosidade e ausente de poros os resultados das medidas de módulo elástico não são conclusivos sendo necessários novos testes com um maior quantidade de indentações. Entretanto pode-se observar que os valores do módulo elástico tendem a diminuir se aproximando dos valores do módulo elástico do osso humano.

### 5.2.6 Testes de Bioatividade

Para os testes de bioatividade utilizou-se dois conjuntos de amostras cuja distância entre pistola e o corpo de prova foi de 50cm: um com pré aquecimento e outro sem pré aquecimento. Para essa etapa as amostras foram cortados em retângulos de 1cm x 1,5 cm, totalizando 3 amostras de cada conjunto.

A Figura 34 mostra a micrografia de uma região do corpo de prova revestido com Ti CP a uma distância de 50 cm e com pré-aquecimento, onde foi realizada uma espectroscopia por energia dispersiva para a verificação dos elementos presentes na amostra. Esses resultados informaram a possível presença de Ca e P na superfície da amostra submetida aos testes *in vitro* com solução SFC após 30 dias.

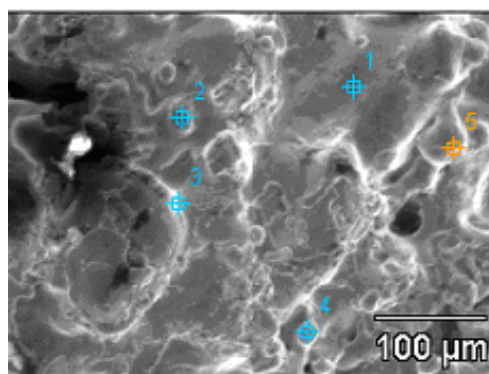


Figura 34 - Micrografia eletrônica do Ti CP revestido com Ti CP, com pré-aquecimento, jateamento posterior e com distância de 50 cm.

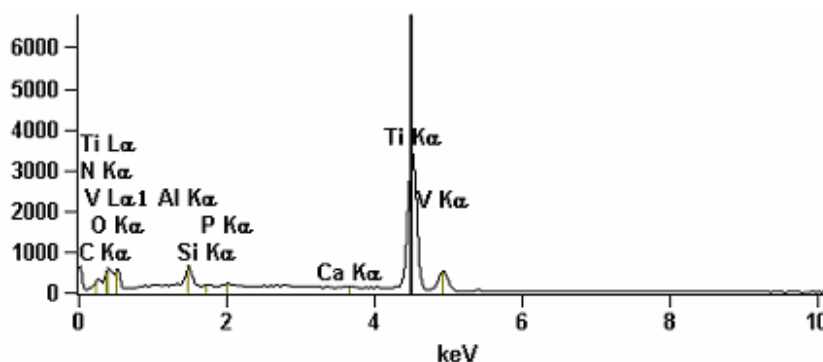


Figura 35 - EDS de Ti CP revestido com Ti CP com pré-aquecimento e com distância fixa de 50 cm

Apesar de não se observar uma camada de apatita sobre o revestimento, a possível presença de Ca e P, observada pela análise do espectro de EDS, Figura 35, sugere um comportamento bioativo da amostra. Acredita-se que se a amostra ficasse imersa durante um tempo maior na solução SBF a troca iônica entre a superfície do revestimento e o meio fluido continuaria de modo a nuclear a apatita. Segundo SUL (2003) a presença de Ca e P possibilitam uma ligação bioquímica entre o osso e a superfície oxidada do implante.

A formação de apatita que ocorre no tecido ósseo do corpo humano é atribuída à alta energia de ativação para nucleação de apatita no fluido corpóreo, o qual é supersaturado em relação à apatita em condições normais. Quando um material tem um grupo funcional que poderia ser um local efetivo de nucleação de apatita, ele facilmente nucleará apatita sobre sua superfície. Estes núcleos de apatita espontaneamente crescem a partir do consumo de íons de cálcio e fosfatos presentes no fluido corpóreo. Portanto, a presença destes tipos de grupos funcionais nos materiais é responsável pela nucleação de apatita sobre sua superfície, segundo KOKUBO *et al.* (2004).

Quando estão em contato com o tecido ósseo, os materiais bioativos formam uma camada de apatita biologicamente ativa sobre sua superfície, e ligam-se ao tecido através desta camada. De acordo com KOKUBO (1991), este é o principal mecanismo de ligação entre um material artificial bioativo e o tecido ósseo.

## 6. Conclusões

- Todas as amostras apresentaram uma superfície rugosa, com morfologia irregular, poros e salpicos;
- O pré-aquecimento garantiu a aderência do revestimento ao substrato, principalmente nas primeiras camadas, e dos fragmentos e salpicos. Assim como a coesão entre as camadas, especialmente nas que foram depositadas com distância elevada;
- O jateamento posterior, feito com esferas de vidro, não diminuiu a rugosidade após a aplicação, mesmo eliminando as partículas de baixa aderência, e gerou uma morfologia diferenciada na superfície;
- Ficou evidenciada a presença de oxigênio em todas as amostras, o que indica a formação de óxido de titânio na superfície;
- As espectroscopias de raio-x indicam a presença de óxido de Ti, na fase rutilo ( $\text{TiO}_2$ );
- Houve um aumento significativo na rugosidade da superfície, especialmente após o jateamento com esferas de vidro na superfície do implante;
- Verificou-se uma modificação da morfologia da superfície, no que se refere as distâncias entre os vales e os picos;
- Os revestimentos que não possuem jateamento posterior, com esferas de vidro, apresentam uma dureza maior;
- Os valores do módulo elástico tendem a diminuir com o revestimento de Ti CP, aproximando-se assim dos valores do módulo elástico do osso humano;

## 7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Determinação do tipo de óxido formado durante a deposição do titânio através do processo de aspersão térmica por plasma spray;
- Realizar novos testes de nanoindentação para a obtenção de resultados mais precisos das propriedades mecânicas;
- Realizar experimentos *in vitro* com células osteoblásticas humanas para estudar a adesão e proliferação celular sobre as superfícies de óxido de titânio;
- Revestir materiais biocompatíveis utilizados comercialmente com Ti CP com o objetivo de otimizar sua utilização.



## 8. Referências Bibliográficas

1. SCHATZKER, J. ; TIZE, M. “Tratamento cirúrgico das fraturas: técnica recomendada pelo grupo AO”.2. ed. Rio de Janeiro: Revinter. (2002);
2. MAZZOCCA, A . D.; CAPUTO A. E.; MAST, J. W.; MENDES, M. W.” Principles of internal fixation.” In: BROWNER *et al* Skeletal Trauma: basic science, management and reconstruction. 3. ed. v.1. New York: Saunders, p. 195 – 249. (2003);
3. BROWNER *et al* “Skeletal Trauma: basic science, management and reconstruction”. 3. ed. v.1. New York: Saunders, p. 195 – 249. (2003);
4. MÜLLER, M. E.*et al*; “Manual de Osteossíntese: técnicas recomendadas pelos grupos AO-ASIF”.3. ed. São Paulo: Manole. (1993);
5. CANALE, S.T.; “Campbell’s Operative Orthopedics.9.ed. v.3 Ed. Mosby.” (1992)
6. LAING, P. “ Word standards for surgical implants: na american perspective.” Biomaterials. v. 15, n.6, p. 403-407. (1994);
7. DA SILVA, J.C. “Estudo Comparativo de Superfícies de Titânio Utilizadas em Implantes.”Dissertação (Mestrado) – Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, Universidade Federal do Paraná. (2006).
8. COHEN, J. “Metal Implants: Historical background and biological response to implantation. St. Louis. (1983)

9. LEE, J.D.; “Química Inorgânica: um novo contexto conciso.” Trad. MAAR, J.H. São Paulo: Edgard Blucher. (1980);
10. CHRISTENSEN, F.B.; DALSTRA, M.; SEJLING, F.; OVERGAARD, S.; BÜNGER, C.; “ Titanium-alloy enhances bone-pedicle screw fixation: mechanical and histomorphometrical results of titanium-alloy versus stainless steel.” Europe Spine Journal. v.9, p. 97-103. (2000);
11. IM, G.; SHIN, S.R.; “ Treatment of femoral shaft fractures with a titanium intramedullary nail.” Clinical Orthopaedics and Related Research. v. 401, p. 223-229. (2002);
12. MATTER, P.; BURCH, H.B.; “Clinical experience with titanium implants, especially with the limited contact dynamic compression plate system.” Arch. Orthop. Trauma Surgery. v. 109, p.311-313.(1990);
13. COOK, S.D.; THONGPREDA, N.; ANDERSON, R.C.; HADDAD Jr, R. J.; “The effect of post-sintering heat treatment on the fatigue properties of porous coated Ti 6Al 4V alloy.” Journal of Biomechanical Materials Research. v. 22, p. 287-302.(1988);
14. BRANEMARK, P.I. “Introduction to osseointegration.” In: BRANEMARK P.I. ; ZARB, G.A.; ALBREKTSSON, T. Tissue integrate Prostheses. Chicago, Quintessence, p. 11-76, (1985.)

15. CASSINELLI, C. ; MORRA, M. ; BRUZZONE, G. ; CAPRI, A. ; DI SANTI, G. ; GIARDINO, R. ; FINI, M. “Surface chemistry effects of topographic modification of titanium dental implant surfaces: 2. In vitro experiments.” *Int J Oral Implants* 18 (1) 46-52. (2003).
16. COOPER, L.F. ; MASUDA, T. ; WHITSON, S. W. et al. “Formation of mineralizing osteoblast cultures on machined, titanium oxide grit-blasted, and plasma sprayed titanium surfaces.” *Int J Oral Maxillofac Implant*, v. 14 n.1, p. 37-47, (1999).
17. BORSARI, V.; *et al* “ Comparative in vitro study on a ultra-high roughness and dense titanium coating.” *Biomaterials*. v. 26, p. 4948-4955 (2005).
18. LIU, X.; CHU, P. K.; CHUANXIAN, D.; “ Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications.” *Materials Science and Engineering*. R. 47, p. 49-121 (2004);
19. JACHINOSKI, A.C.& SILVA, J. C. “Formação de Ligas de Titânio.” *Seminário Disciplina de Formação de Ligas*. UFPR (2005);
20. P.J. Bania, in: D. Eylon, R.R. Boyer, D.A. Koss (Eds.), “Titanium Alloys in the 1990’s”, *The Mineral, Metals & Materials Society*, Warrendale, PA, pp. 3–14 (1993);
21. R.W. Schutz, in: D. Eylon, R.R. Boyer, D.A. Koss (Eds.), “Beta Titanium Alloys in the 1990’s” , *The Mineral, Metals & Materials Society*, Warrendale, PA, pp. 75–91 (1993);

22. SILVA, M. H. P.; “Apostila de Biomateriais”
23. CASTNER, D.G., RATNER, B.D., “Biomedical surface science: foundations to frontiers”, *Surface Science*, v.500, pp. 28-60. (2002);
24. BENTO, C.A.S.; “ Estudo da Interface Ti 6Al 4V / TiO<sub>2</sub> por Microscopia Eletrônica de Varredura” Dissertação de Mestrado USP- São Carlos – SP (2000);
25. BOTHA, S.T.; “Surface Properties and Bio-Acceptability of TiO<sub>3</sub> Surfaces.” *Materials Science Engineering* (1998);
26. KOKUBO, T., Bioactive glass-ceramics: properties and applications, *Biomaterials*, v. 12, pp. 155-163 (1991);
27. BRÄNEMARK, P. I., “Tissue-Integrated Prostheses.” Quintessence Publishing co.p 99 – 116 (1986);
28. GIAVARESI, G. *et al* “ Mechanical and histomorphometric evaluations of titanium implants with different surface treatments inserted in sheep cortical bone.” *Biomaterials* v. 24, p. 1583 – 1594 (2003);
29. SCHWARTZ, Z. *et al* “ Osteoblast response to titanium surface roughness and 1 alpha, is mediated through the mitogen-activated protein kinase pathway.” *J Biomed Mater Res*, 56, p. 417-426 (2001);
30. Masuda et al 1997
31. R.A. JAFFIN, C. L. BERMANN, *J. Periodontol*, 2 - 4 (1991);

32. P. LANCHETTA, J. GUEZENNEC, *Colloids Surfaces, B. Biointerfaces* 301 – 307 (2001);
33. BOYAN, B.D., HUMMERT, T.W., DEAN D.D., SCHWARTZET, Z. “Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response”. *Biomaterials* 137 – 146 (1996);
34. D. Buser, T. Nydegger, T. Oxland, D.L. Cochran, R.K. Schenk, H.P. Hirt, D. Snetivy, L.P. Nolte, *J. Biomed. Mater. Res.* 45 (2) (1999).
35. J. Lausmaa, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.), *Titanium in Medicine*, Springer, Berlin, 2001, pp. 231–266.
36. N. SYCARAS, *et al.*, *J. Oral Maxillofacial Implants* 675 – 690 (2000).
37. M.A.M. SILVA *et al.*, “ Surface modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge.” *Surface & Coating Technology* 200 2618 – 2626 (2006).
38. C. ALVES, Jr. “Nitretação em plasma pulsado: equipamento, preparação e caracterização de camadas nitretadas. São Paulo, 1995. PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos.
39. SENA, L.A., “Deposição por eletroforese de hidroxiapatita sobre chapas de titânio com diferentes acabamentos superficiais”, tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil (2001).
40. KIM, H.M., MIYAJI, F., KOKUBO, T. *et al.*, “Graded surface structure of bioactive titanium prepared by chemical treatment”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 45, pp. 100-107 (1999).

41. KIM, H.M., MIYAJI, F., KOKUBO, T., NAKMURA, T., “Preparation of Bioactive Ti and Its Alloys Via Simple Chemical Surface Treatment”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v.32, pp 409 – 417 (1996).
42. A. Nanci, J.D. Wuest, L. Peru, P. Brunet, V. Sharma, S. Zalzal, M.D. McKee, *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998) 324.
43. Z. Schwartz, J.Y. Martin, D.D. Dean, J. Simpson, D.L. Cochran, B.D. Boyan, *J. Biomed. Mater. Res.* 30 (1996) 145.
44. SITTIG, C. HÄHNER, G. MARTI, A. *et al.*, “ The Implant Material, Ti6Al7Nb: Surface Microstructure, Composition and Properties” , *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.10, pp 191 – 198 (1999a).
45. DINIZ, M.D.; FERNANDES, M.H.; SOARES, G.A.; “Influência da Micromorfologia da Superfície de Titânio Sobre o crescimento In Vitro e a Diferenciação de Osteoblastos da Medula Óssea Humana”; *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica*, Florianópolis, Brasil (2000 a).
46. SANTOS JUNIOR, EMANUEL. “Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas.” Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro (2005).
47. SUL, Y.T., JOHANSSON, C.B., JEONG, Y. *et al.*, “The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes”, *Medical Engineering & Physics*, v. 23, pp. 329-346 (2001).
48. HABAZAKI, H., UOZUMI, M., KONNO, H. *et al.*, “Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys”, *Corrosion Science*, v. 45, pp 2063-2073 (2003).
49. D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin, J. Sevely, *Thin Solid Films* 270 (1995) 177.

50. G. Heinrich, T. Grögl, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, Surf. Coat. Technol. 94–95 (1997) 514.
51. BARRÈRE, F.; LAYROLLE, P., BLITTERSWIJK, C.A.; GROOT, K. “Physical and Chemical Characteristics of Plasma-Sprayed and Biomimetic Apatite Coating.” In: Bioceramics, v.12, Proceeding of the 12<sup>th</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine, Japan, pp.125 – 128 (1999).
52. ANDRADE, M.C., “Nucleação e crescimento de hidroxiapatita em titânio”, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil (1999).
53. DE GROOT, K.; WOLKE, J.C.K.; JANSEN, J.A. “Calcium Phosphate Coating: Alternatives To Plasma Spray.” In: Bioceramics, v.11, Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine, USA, pp 41 – 43 (1998).
54. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, American Press, San Diego, 1990.
55. OLIVEIRA, A. M. C. “O Efeito do Hidrogênio nos Aços inoxidáveis Austeníticos AISI 304L Revestidos com Alumínio.” Tese de Mestrado, UFPR/UFPR, Curitiba, Paraná. (2006).
56. Dorfman, M. R.; “Thermal Spray”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, N. 10, P. 66-68. 2002.
57. PAREDES, R. S. C. Aspersão Térmica. Apostila Curso Aspersão Térmica. UFPR, Curitiba (1998).
58. AMERICAM WELDING SOCIETY, “Welding Handbook, v.2, Eighth Edition. (1991).

59. LIMA, C. C. ; TREVISAN R. ; *Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações*. Artliber, São Paulo, SP , 2002
60. S. Sampath, Tese de Doutorado, State University of New York, Stony Brook, USA, (1989).
61. J. M. Houben, Tese de Doutorado, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Holanda, (1989).
62. HERMAN, H., WANG, G. “Thermal expansion behavior of plasma sprayed cordierite”. *Sci. American*, P. 112, September, 1988.
63. WIELAND, M., SITTING, C., BRUNETTE, D.M. *et al.*, 2000, “Measurement and evaluation of the chemical composition and topography of titanium implant surfaces”, In: *Bone Engineering*, Toronto, Ed. J.E. Davis.
64. MANTE, F.K., BARAN, G.R., LUCAS, B., 1999, “Nanoindentation studies of titanium single crystals”, *Biomaterials*, v. 20, pp. 1051-1055.
65. BAN, S.; MARUNO, S. “Deposition of calcium phosphate on titanium by electrochemical process in simulated body fluid.” *Jpn J Appl Phys* 1993;32:1577-80.
66. SENA, L.A; ANDRADE, M.C.; ROSSI, A.M.; SOARES, G.A.; “Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing.” *J Biomed Mater Res* 2002;60:1-7.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)