

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ARARAQUARA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de  
implantes dentários de titânio com apatitas**

**FRANCISCO JOSÉ CORREA BRAGA**

**Tese de Doutorado  
2007**

**FRANCISCO JOSÉ CORREA BRAGA**

**Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas**

**Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi**

**Araraquara  
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

B813m Braga, Francisco José Corrêa  
Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas / Francisco José Corrêa Braga. – Araraquara : [s.n], 2007  
154 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi

1. Biomateriais. 2. Implantes. 3. Laser. 4. Apatitas. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

## **FRANCISCO JOSÉ CORREA BRAGA**

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para a obtenção do título de  
Doutor em Química.

Araraquara, 01 de junho de 2007.

### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Luiz Gallego Martinez  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – IPEN, São Paulo

Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho  
Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar, São Carlos

Prof. Dr. Idelmo Rangel Garcia Jr.  
Faculdade de Odontologia – UNESP, Araçatuba

Prof. Dr. José Carlos Bressiani  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – IPEN, São Paulo

## **1 DADOS PESSOAIS**

Nome: Francisco José Correa Braga  
Filiação: Ribot Wilson Correa Braga e Zélia de Almeida Correa Braga  
Nascimento: 13/05/1950, Rio de Janeiro/RJ – Brasil  
Carteira de Identidade: 4.523.407-3 / SSP / SP / 17/05/1990  
CPF: 374.117.307-00

Endereço residencial: Rua Porto Martins, 622 - Brooklin  
CEP: 04564-003, São Paulo, SP – Brasil  
Telefone: (11) 50445906

## **2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

- 2003 – 2007 Doutorado em Química  
Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo – Brasil  
Título: Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas.  
Orientador: Antônio Carlos Guastaldi
- 1975 – 1977 Mestrado em Ciência dos Materiais  
Instituto Militar de Engenharia, Min. Exército, Rio de Janeiro – Brasil  
Título: Deformação por choque de cobre bi e policristalino  
Orientador: Hans-Jürgen Kestenbach  
Bolsista: CAPES
- 1970 – 1974 Graduação em Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Paulo – Brasil

## **3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Trabalhos completos em anais de eventos.**

- 1 MARQUES, R.F.C.; BRAGA, F.J.C.; ALMEIDA FILHO, E.; GUASTALDI, A.C. Caracterização da superfície de TICP metálico irradiada com laser ND: YAG para aplicações em implantes. In: CONGRESSO DE ODONTOLOGIA DO RN E DO CONGRESSO BRASILEIRO DE BIOMATERIAIS EM ODONTOLOGIA, IX, I, realizado em Natal, Rio Grande do Norte, no período de 02 a 05/09/04.
- 2 BRAGA, F.J.C.; ROGERO, S. O.; YOSHIMOTO, M; ALLEGRINI JR., S; KÖNIG JR.; B; Estudo comparativo entre hidroxiapatitas de origem animal e sintética enxertadas em seios paranasais. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 2004, Campinas. Livro de Resumos do III COLAQB. 2004. (mídia eletrônica - CD).
- 3 BRAGA, F.J.C.; ROGERO, S. O.; SALVADOR, V. L. R. Controle de processo na produção de biomateriais. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 2004, Campinas. Livro de Resumos do III COLAQB. 2004. (mídia eletrônica - CD).
- 4 VERCIK, L. C. O., BRAGA, F.J.C.; GUASTALDI, A.C. Recobrimento de hidroxiapatita sobre estrutura de colágeno utilizada como membrana de regeneração tecidual guiada. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 2004, Campinas. Livro de Resumos do III COLAQB. 2004. (mídia eletrônica - CD).

5 MARQUES, R.F.C., BRAGA,F.J.C., ALMEIDA FILHO, E., GUASTALDI,A.C. Surface modification of biomaterials implants by nd: YAG laser beam irradiation. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, XX, CSBMM, 28 a 31/08/05, Águas de Lindóia, SP. Publicado na Braz. J. morphol.Sci., p. 294, (2005) Supplement.

6 BRAGA, F.J.C., MARQUES, R.F.C., ALMEIDA FILHO, E., GUASTALDI,A.C. Implants surface modification by Nd: YVO4 laser irradiation. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS , IV-COLAQB, 2006, realizado no Hotel Glória em Caxambú, Mg, no período de 08 a 11/08/2006 (mídia eletrônica - CD).

7 BRAGA, F.J.C.; ROGERO, S. O.; COUTO, A. A.; MARQUES, R. F. C.; RIBEIRO, A. A.; CAMPOS, J.S. DE C. Characterization of pvdf/hap composites for use in medicine area. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS , IV-COLAQB, 2006, realizado no Hotel Glória em Caxambú, Mg, no período de 08 a 11/08/2006 (mídia eletrônica - CD).

8 TAVARES, H. S.; GUASTALDI, A. C.; BRAGA, F. J. C.; FAEDA, R.; MARCANTÔNIO JR, E. Avaliação por MEV da formação óssea em implantes de titânio submetidos a 4 diferentes tratamentos de superfície antes e após a inserção em tibia de coelho. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS , IV-COLAQB, 2006, realizado no Hotel Glória em Caxambú, Mg, no período de 08 a 11/08/2006 (mídia eletrônica - CD).

### **3.2 Resumos simples em anais de eventos.**

1 VERCIK, L. C. O; BRAGA, F. J. C.; GUASTALDI, A. C. Caracterização por FTIR do recobrimento biomimético de HÁ sobre superfície quimicamente tratada de Ti cp. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 2004, Campinas. Livro de Resumos do III COLAQB. 2004. p. 113-113.

2 TAVARES,H. S.; GUASTALDI, A. C.; FAEDA, R.; BRAGA, F. J. C.; MARCANTONIO JR, E. Modificações de superfícies de implantes osseointegrados irradiados por feixe de laser nd-yag. In: ENCONTRO DO GRUPO BRASILEIRO DE MATERIAIS DENTÁRIOS, XLI, realizado em Florianópolis, SC, no período de 17 a 21/07/05.

3 BRAGA, F. J. C.; TAVARES, H.; FAEDA, R.; GUASTALDI, F. P. S.; GUASTALDI, A. C. Estudo comparativo empregando-se torque reverso em implantes de titânio modificados por laser e recobertos com hidroxiapatita pelo método biomimético. In: CBECIMAT-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17o, Hotel Mabu, Foz do Iguaçu, 15 a 19/11/2006.

4 BRAGA, F.J.C.; MARQUES, R.F.C.; ALMEIDA FILHO, E.; GUASTALDI, A.C. Caracterização de superfícies de implantes modificadas por laser empregando-se MEV e DRX. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS , IV-COLAQB, 2006, realizado no Hotel Glória em Caxambú, Mg, no período de 08 a 11/08/2006 (mídia eletrônica - CD).

### **3.3 Artigos completos publicados em periódicos.**

1 BRAGA,F.J.C., MARQUES, R.F.C., ALMEIDA FILHO,E., GUASTALDI,A.C. Implants surface modification by Nd:YVO4 laser irradiation. Applied Surface Science (Submetido 2006).

## **DEDICATÓRIA**

Ao Felipe e André, meus filhos, amigos e parceiros, que tanto valorizam o meu potencial e criatividade, empreendendo com sucesso em cima das idéias e concepções tecnológicas que fluem da minha mente.

A massa humana sofrida e trabalhadora deste País, que viabiliza estudos como este e que mantém acesa a minha consciência quanto à responsabilidade na reposição deste benefício à própria sociedade.

“In memoriam” à meu pai que tanto aguardou esta minha titulação.

**“Tecnologia própria é independência” (Almirante Othon Luis Pinheiro da Silva)**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi, pela oportunidade, paciência e orientação na realização deste trabalho.

Ao Dr. Rodrigo da Costa Marques, pela atenção na realização dos ensaios difratométricos nos corpos de prova irradiados com laser.

Ao Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello da Universidade Federal de Uberlândia (UFU/FEM) pela atenção nas medidas de rugosidade realizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Martins Sampaio da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ/IPRJ) pela atenção nas medidas de rugosidade realizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/DEMA) pela atenção nas medidas de rugosidade neste trabalho.

Ao Químico Alexandre Félix Fraga, pelo auxílio na execução das análises de FTIR.

A TITANEWS, através de seu empresário José Eduardo de Siqueira, pelo fornecimento de todo material metálico utilizado neste estudo.

A ADITEK, através de seu empresário Alexandre Gallo e seu técnico Eduardo Damião pela atenção e colaboração nos tratamentos à laser que foram necessários à este estudo .

Aos colegas do Grupo de Biomateriais do IQ/UNESP, pela amizade e pelas valiosas colaborações prestadas, principalmente ao Edson de Almeida Filho nos tratamentos de depósito de hidroxiapatita que foram necessários à este estudo.

Aos colegas de trabalho no IPEN, Nildemar e Celso, pela grande colaboração na obtenção das imagens por MEV e espectros de EDS fundamentais neste estudo.

Aos meus professores do IQ/UNESP pelos ensinamentos passados e pela amizade conquistada.

Ao meu Instituto, o IPEN, pelo consentimento às minhas ausências para consecução deste trabalho na UNESP.

A FAPESP, através do Projeto Multi-usuário 96/09604-9, na pessoa do Dr. Reginaldo Muccillo do Grupo de Eletrocerâmicas do CCTM/IPEN, pelos ensaios difratométricos nos corpos de prova recobertos com apatita.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

## RESUMO

Os implantes orais em titânio e suas ligas biocompatíveis vêm nas últimas três décadas acentuando o seu aprimoramento funcional quanto às suas quatro principais propriedades esperadas: protocolo cirúrgico, projeto mecânico, sistema de acoplamento protético e tratamento de superfície. A proposta deste trabalho está focalizada nesta última propriedade. Diversos tipos de tratamento de superfície vêm atualmente sendo oferecidas ao mercado com o propósito de favorecer a catálise do fenômeno de osseointegração, o aumento de área de contato com o tecido ósseo calcificado, e resistência à corrosão pelo organismo. O processo atualmente considerado mais limpo é caracterizado pela irradiação por feixe de laser, onde a superfície do implante não sofre nenhuma interação com outro qualquer material para a sua modificação. O presente estudo correlaciona as condições paramétricas do feixe de laser Nd:YVO<sub>4</sub> aplicado ao titânio comercialmente puro (cp) e sua liga Ti6Al4V com os tipos de topografia e compostos formados na superfície destes metais, como também com as características de adesão à camada de apatita depositada pelo método biomimético.

Os métodos de análise e caracterização realizados neste estudo foram essencialmente físico-químicos como WDXRF, MEV, EDS, DRX, MFA, FTIR, Rugosimetria, Molhabilidade e Ensaio de Flexão.

**Palavras-chaves:** biomateriais; laser; implante; titânio; apatita; biomimético.

## **ABSTRACT**

From three decades ago to nowadays, oral implants made of metallic titanium and its biocompatible alloys had a great functional improvement referred to their four most important properties: surgical protocol, mechanical design, prosthesis/implant attachment system and surface modification processes. The scope of the present paper is focused on this last property. Several types of surface treatment in implants are offered due to the market appeal in improvements as the osteointegration process catalysis, augmentation of the bone/implant contact surface area and corrosion resistance to the organism aggression. Today, the most clean surface modification process is technological based in laser beam irradiation where the modified surface does not has contact with any tool or material to be treated. The present study correlates the laser beam parameters arrangement irradiating commercially pure metallic titanium and Ti6Al4V alloy with the resulting surface topography, the formed crystalline fases and as wel as the adhesion capacity to apatite deposition by biomimetic process.

The used physical-chemistry analytical and characterization methods in this study were WDXRF, SEM, EDS, XRD, MFA, FTIR, rugosimetry, wetness and flexural mechanical test.

**KEY-WORDS:** biomaterials; laser; implant; titanium; apatite; biomimetic.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura1.</b> Diagrama de fase titânio-alumínio [23].....	26
<b>Figura2.</b> Microestruturas do titânio-alumínio com adição de vanádio [24].....	26
<b>Figura 3.</b> Requisitos básicos para implantes.....	33
<b>Figura 4.</b> Estrutura cristalina do rutilo e anatásio [40].....	35
<b>Figura 5.</b> Diagrama de fase do titânio - oxigênio [42].....	35
<b>Figura 6.</b> Faixa do espectro da radiação luminosa [54].....	38
<b>Figura 7.</b> Transições Radiativas entre Níveis de Energia [54].....	40
<b>Figura 8.</b> Elementos geradores do feixe de laser [56].....	40
<b>Figura 9.</b> Diagrama das relações laser:matéria [58].....	41
<b>Figura 10.</b> Efeitos da interação laser:matéria na superfície irradiada [59].....	42
<b>Figura 11.</b> Processos eletrônicos que conduzem à ablação [60].....	43
<b>Figura12.</b> Diagrama esquemático do processo de ablação na perfuração de um metal [61].....	43
<b>Figura 13.</b> Efeitos térmicos da radiação laser [62].....	44
<b>Figura 14.</b> Micrografias por MEV de superfícies irradiadas por laser com energia de pulso de 7,8 mJ e distância lente-superfície de: (a) 91mm; (b) 94mm; (c) 96mm; (d) 98mm; (e) 100mm; e (f) 100mm com energia de pulso em 5.7 mJ [71].....	45
<b>Figura 15.</b> Perfis de superfícies irradiadas por laser com energia de pulso de 7,8mJ e distância lente-superfície de: (a) 91mm; (b) 96mm; (c) 98mm; (d) 100mm; (e) 100mm com energia de pulso em 5.7 mJ; e (f) 90mm [71].....	45
<b>Figura 16.</b> Micrografia por MEV de superfícies irradiadas por laser em meios gasosos [72].....	46
<b>Figura 17.</b> Análise por EDS de superfícies modificadas de implantes [73].....	46
<b>Figura 18.</b> Interação na superfície do biomaterial [26].....	47
<b>Figura 19.</b> Ensaio de tração dos grupos da Tabela 9 [82].....	48
<b>Figura 20.</b> Cristal de apatita com hábito prismático [96].....	49
<b>Figura 21.</b> Vistas de topo e lateral da estrutura da hidroxiapatita mostrando os grupos OH em canais hexagonais circundados por íons Ca ( O=vermelho; Ca=verde; P=violeta, H=branco) [109].....	53
<b>Figura 22.</b> Processos de deposição de camadas cerâmicas em superfícies metálicas [12].....	55
<b>Figura 23.</b> Espessuras típicas dos processos de revestimento [12].....	56
<b>Figura 24.</b> Esquema de deposição de camada por aspensão térmica [120].....	57
<b>Figura 25.</b> Mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros a base	

de CaO-SiO <sub>2</sub> e vitro-cerâmicas [132].....	59
<b>Figura 26.</b> Parâmetros de desempenho do sistema Digilaser DML 100/Violin 10 – Nd:YVO <sub>4</sub> .....	63
<b>Figura 27.</b> Desenho esquemático para ensaio de flexão em três pontos.....	71
<b>FIGURA 28.</b> Componentes do canhão do laser.....	73
<b>Figura 29.</b> Diâmetro e forma do “spot” do feixe de laser nas freqüências de pulso: (a) 5 kHz com $\varnothing_{\text{maior}} \cong 50\mu\text{m}$ e $\varnothing_{\text{menor}} \cong 35\mu\text{m}$ , (b) 15 kHz com $\varnothing_{\text{maior}} \cong 60\mu\text{m}$ e (b) $\varnothing_{\text{menor}} \cong 40\mu\text{m}$ e (c) 35 kHz (1000 X) com $\varnothing_{\text{maior}} \cong 65\mu\text{m}$ e $\varnothing_{\text{menor}} \cong 45\mu\text{m}$ .....	74
<b>Figura 30.</b> MEV das superfícies Ti cp após irradiadas nas 9 condições com laser (500X).....	77
<b>Figura 31.</b> MEV das superfícies Ti6Al4V após irradiadas nas 9 condições com laser(500X).....	78
<b>Figura 32.</b> Espectros de EDS do Ti cp irradiado por laser nas condições: (a) 6 e (b) 7.....	79
<b>Figura 33.</b> Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser nas 9 condições do feixe aplicado em Ti cp.....	80
<b>Figura 34.</b> Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser nas 9 condições do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	81
<b>Figura 35.</b> Fases obtidas pela análise nas superfícies irradiadas do Ti cp.....	82
<b>Figura 36.</b> Fases obtidas pela análise nas superfícies irradiadas do Ti6Al4V.....	83
<b>Figura 37.</b> Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser das superfícies do Ti cp irradiadas com laser.....	85
<b>Figura 38.</b> Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser das superfícies do Ti6Al4V irradiadas com laser.....	86
<b>Figura 39.</b> Corpos de prova calcinados antes do ensaio de flexão irradiados com laser e recobertos com Apatita pelo método biomimético.....	89
<b>Figura 40.</b> MEV das superfícies Ti cp após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com Apatita e calcinadas (500X).....	90
<b>Figura 41.</b> Espectros de EDS das superfícies Ti cp após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com Apatita e calcinadas (500X)....	91
<b>Figura 42.</b> Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti cp.....	92
<b>Figura 43.</b> Espectros de FTIR das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti cp.....	93
<b>Figura 44.</b> MEV das superfícies Ti6Al4V após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com Apatita e calcinadas (500X).....	94
<b>Figura 45.</b> Espectros de EDS das superfícies Ti6Al4V após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com Apatita e calcinadas (500X)....	95
<b>Figura 46.</b> Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	95
<b>Figura 47.</b> Espectros de FTIR das superfícies recobertas pelo método biomimético	

nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	97
<b>Figura 48.</b> Condições estabelecidas para o ensaio de flexão em três pontos.....	98
<b>Figura 49.</b> Curvas tensão de flexão-deformação para as 4 condições do Ti cp.....	98
<b>Figura 50.</b> Curvas tensão de flexão-deformação para as 4 condições do Ti6Al4V.....	99
<b>Figura 51.</b> Aspecto após ensaio de flexão das camadas depositadas na região central dos corpos de prova de Ti cp nas 4 condições.....	100
<b>Figura 52.</b> Aspecto após ensaio de flexão das camadas depositadas na região central dos corpos de prova de Ti6Al4V nas 4 condições.....	101
<b>Figura 53.</b> Superfície da camada depositada marcada pelo contato com o apoio após ensaio de flexão no corpo de prova de Ti cp da condição 4.....	102
<b>Figura 54.</b> Interface entre superfície com camada depositada e superfície não depositada após ensaio de flexão no corpo de prova de Ti6Al4V da condição 4.....	102
<b>Figura 55.</b> Seqüencial dos processamentos e análises das modificações de superfície realizadas em Ti cp e Ti6Al4V.....	103
<b>Figura A1.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 1 do feixe aplicado em Ti cp.....	118
<b>Figura A2.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 2 do feixe aplicado em Ti cp. ....	118
<b>Figura A3.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 3 do feixe aplicado em Ti cp.....	119
<b>Figura A4.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 4 do feixe aplicado em Ti cp.....	119
<b>Figura A5.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 5 do feixe aplicado em Ti cp.....	120
<b>Figura A6.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 6 do feixe aplicado em Ti cp.....	120
<b>Figura A7.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 7 do feixe aplicado em Ti cp.....	121
<b>Figura A8.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 8 do feixe aplicado em Ti cp.....	121
<b>Figura A9.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 9 do feixe aplicado em Ti cp.....	122
<b>Figura A10.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 1 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	122
<b>Figura A11.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 2 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	123
<b>Figura A12.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 3 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	123
<b>Figura A13.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 4 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	124
<b>Figura A14.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas	

por laser na condição 5 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	124
<b>Figura A15.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 6 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	125
<b>Figura A16.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 7 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	125
<b>Figura A17.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 8 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	126
<b>Figura A18.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V. ....	126
<b>Figura B1.</b> Rugosidade pelo NANOSCOPE IIIa de força atômica das superfícies do Ti cp irradiadas com laser.....	127
<b>Figura B2.</b> Rugosidade pelo NANOSCOPE IIIa de força atômica das superfícies do Ti6Al4V irradiadas com laser.....	128
<b>Figura B3.</b> Rugosidade pelo Taylor-Hobson de ponteira das superfícies do Ti cp irradiadas com laser.....	129
<b>Figura B4.</b> Rugosidade pelo Taylor-Hobson de ponteira das superfícies do Ti6Al4V irradiadas com laser.....	130
<b>Figura D1.</b> Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti cp medidos por MFA na direção longitudinal (em preto) e na direção transversal (em vermelho) da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.....	132
<b>Figura D2.</b> Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti6Al4V medidos por MFA na direção longitudinal (em preto) e na direção transversal (em vermelho) da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.....	132
<b>Figura D3.</b> Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti cp medidos por rugosímetro de ponteira na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.....	133
<b>Figura D4.</b> Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti6Al4V medidos por rugosímetro de ponteira na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.....	134
<b>Figura D5.</b> Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti cp medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.....	135
<b>Figura D6.</b> Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti6Al4V medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.....	136
<b>Figura E1.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (1000X).....	137
<b>Figura E2.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (3000X).....	138
<b>Figura E3.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (1000X).....	139
<b>Figura E4.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (3000X).....	140

<b>Figura E5.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (1000X).....	141
<b>Figura E6.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (3000X).....	142
<b>Figura E7.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (1000X).....	143
<b>Figura E8.</b> MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (3000X).....	144
<b>Figura E9.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (1000X).....	145
<b>Figura E10.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (3000X).....	146
<b>Figura E11.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (1000X).....	147
<b>Figura E12.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (3000X).....	148
<b>Figura E13.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (1000X) .....	149
<b>Figura E14.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (3000X).....	150
<b>Figura E15.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (1000X).....	151
<b>Figura E16.</b> MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (3000X).....	152
<b>Figura F1.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 4 do feixe aplicado em Ti cp.....	153
<b>Figura F2.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 6 do feixe aplicado em Ti cp.....	153
<b>Figura F3.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 7 do feixe aplicado em Ti cp.....	154
<b>Figura F4.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 9 do feixe aplicado em Ti cp.....	154
<b>Figura F5.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 4 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	155
<b>Figura F6.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 6 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	155
<b>Figura F7.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 7 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	156
<b>Figura F8.</b> Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V.....	156

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Faixas e efeitos de alguns elementos de liga utilizados em titânio [25].....	27
<b>Tabela 2.</b> Propriedades físico-químicas do elemento titânio [26].....	29
<b>Tabela 3.</b> Requisitos químicos dos produtos normalizados ASTM em Ti cp [25].....	30
<b>Tabela 4.</b> Requisitos químicos dos produtos normalizados ASTM em Ti6Al4V [25].....	31
<b>Tabela 5.</b> Propriedades mecânicas exigidas pelas normas ASTM F67 e F136 [25].....	31
<b>Tabela 6.</b> Microestruturas das ligas de titânio para aplicações biomédicas [27].....	31
<b>Tabela 7.</b> Dados relacionados à biomateriais e saúde nos Estados Unidos [28].....	32
<b>Tabela 8.</b> Dados relacionados à implantes no Brasil.....	32
<b>Tabela 9.</b> Rugosidades de implantes existentes no mercado [49].....	37
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros de superfície dos implantes [82].....	48
<b>Tabela 11.</b> Propriedades físico-químicas de um cristal de apatita [96].....	50
<b>Tabela 12.</b> Fosfatos de cálcio e suas razões Ca/P [102].....	51
<b>Tabela 13.</b> Dados obtidos de uma hidroxiapatita granulada [114].....	54
<b>Tabela 14.</b> Propriedades mecânicas da HA sinterizada e tecidos calcificados [98].....	55
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros de configuração do feixe de laser.....	64
<b>Table 16.</b> Estruturas cristalinas das fases identificadas para ajuste nas superfícies irradiadas e/ou depositadas dos corpos de prova.....	66
<b>Tabela 17.</b> Concentrações iônicas das soluções utilizadas para o recobrimento de HA.....	69
<b>Tabela 18.</b> Normas internacionais para ensaio de adesão de camada.....	70
<b>Tabela 19.</b> Métodos, equipamentos e instituições das análises feitas.....	71
<b>Tabela 20.</b> Valores da fluência do feixe de laser para cada condição paramétrica.....	76
<b>Tabela 21.</b> Composição do Ti cp e Ti6Al4V utilizados e especificações ASTM.....	76
<b>Tabela 22.</b> Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies irradiadas do Ti cp.....	82
<b>Tabela 23.</b> Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies irradiadas do Ti6Al4V.....	83
<b>Tabela 24.</b> Valores de RaM (rugosidade média de perfil) obtidos pelos 3 métodos para as superfícies do Ti cp irradiadas por laser.....	87
<b>Tabela 25.</b> Valores de RaM (rugosidade média de perfil) obtidos pelos 3 métodos para as superfícies do Ti6Al4V irradiadas por laser.....	87
<b>Tabela 26.</b> Ângulos de contato de molhabilidade da superfície irradiada nas nove condições paramétricas do Ti cp e Ti6Al4V .....	88

<b>Tabela 27.</b> Características relativas entre as condições paramétricas do feixe de laser aplicado nas superfícies recobertas.....	88
<b>Tabela 28.</b> Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies recobertas do Ti cp.....	92
<b>Tabela 29.</b> Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies recobertas do Ti6Al4V.	96
<b>Tabela C1.</b> Valores de Ra das superfícies Ti cp irradiadas por laser, utilizando o microscópio de Força Atômica NANOSCOPE IIIa.....	131
<b>Tabela C2.</b> Valores de Ra das superfícies Ti6Al4V irradiadas por laser, utilizando o microscópio de Força Atômica NANOSCOPE IIIa.....	131
<b>Tabela C3.</b> Valores de Ra das superfícies do Ti cp irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Taylor-Hobson de ponteira.....	131
<b>Tabela C4.</b> Valores de Ra das superfícies de Ti6Al4V irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Taylor-Hobson de ponteira.....	131
<b>Tabela C5.</b> Valores de Ra das superfícies de Ti cp irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Microfocus Expert IV a laser.....	131
<b>Tabela C6.</b> Valores de Ra das superfícies de Ti6Al4V irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Microfocus Expert IV a laser.....	131

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição	Unidade
Å	Angström: unidade de comprimento	$10^{-10}$ m
m/m	Massa em massa	%
$\gamma$	Energia livre de superfície	kgf/mm ou J/mm <sup>2</sup>
r	Fator rugosidade= área sup. Real/área sup. aparente	adimensional
$\theta_w$	Ângulo de molhabilidade	grau
Ra	Rugosidade de perfil	$\mu$ m
$\lambda$	Comprimento de onda	m
$\lambda$	Difusividade térmica	mm <sup>2</sup> /°C
$\nu$	Frequência luminosa	Hz
E	Energia de onda	eV
h	Constante de Planck	J.Hz <sup>-1</sup>
k	Condutividade térmica	cal/s.cm <sup>2</sup>
A	Absorvância	adimensional
$\rho$	Densidade	g/cm <sup>3</sup>
c	Capacidade calorífica	cal/°C
$\delta(t)$	Função temporal de penetração de temperatura	°C
I	Intensidade do feixe de laser	kW/mm <sup>2</sup>
F	Fluência do feixe de laser	J/mm <sup>2</sup>
E <sub>p</sub>	Energia de pulso do feixe de laser	J
f	Taxa de repetição do feixe de laser	Hz
V	Velocidade de varredura do feixe de laser	mm/s

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 O titânio, superfície e implante.....	19
1.2 A estrutura óssea e as formas e processo de integração com implantes.....	20
1.3 O processo de irradiação por feixe de laser.....	21
1.4 O processo biomimético de recobrimento de superfície.....	22
1.5 A originalidade do presente estudo.....	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 O conceito de biomateriais.....	23
2.2 A biocompatibilidade do titânio cp e da liga Ti6Al4V.....	24
2.3 A físico-química do Ti cp e da liga Ti6Al4V.....	25
2.4 Transformações e formação de fases secundárias nas ligas de titânio.....	29
2.5 A normalização comercial do Ti cp e liga Ti-6Al-4V.....	30
2.6 O implante ósseo.....	31
2.7 A modificação de superfície dos implantes.....	33
2.7.1 As características químicas das superfícies dos implantes.....	34
2.7.2 Composição e estrutura do TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>x</sub> .....	34
2.7.3 A energia de superfície nos implantes.....	36
2.7.4 A morfologia na superfície dos implantes.....	37
2.8 O processo laser como modificador de superfície.....	38
2.8.1 O laser.....	38
2.8.2 O processo de emissão laser.....	39
2.8.3 As relações de pertinência laser:matéria.....	41
2.8.4 O fenômeno da ablação por laser.....	42
2.8.5 A modificação de superfície por laser.....	45
2.9 A modificação de superfície por recobrimento com apatitas.....	49
2.9.1 O que são apatitas.....	49
2.9.2 A hidroxiapatita.....	50
2.9.3 Os processos de deposição de hidroxiapatita sobre implantes.....	55
2.9.3.1 O processo de deposição por Aspersão Térmica.....	56
2.9.3.2 O processo Sol-Gel de deposição.....	57
2.9.3.3 O processo Biomimético de deposição.....	58
<b>3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....</b>	<b>61</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>62</b>
4.1 Preparação das amostras.....	62

4.2 O equipamento laser utilizado.....	62
4.3 Ensaio de irradiação por laser.....	63
4.4 Caracterização da superfície irradiada por laser: química, cristalográfica, topográfica e de energia.....	64
4.4.1 Análise química por fluorescência de raios X (WDXRF).....	64
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
4.4.3 Espectrometria por dispersão de energia (EDS).....	64
4.4.4 Difração de raios X (DRX).....	65
4.4.5 Rugosidade.....	67
4.4.6 Tensão superficial.....	68
4.5 Recobrimento de apatita pelo método biomimético.....	68
4.6 Tratamento térmico dos recobrimentos de apatita.....	69
4.7 Caracterização do recobrimento de apatita.....	69
4.7.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	69
4.7.2 Ensaio de flexão em três pontos.....	70
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>72</b>
5.1 Ensaio de irradiação por laser.....	72
5.1.1 Estudo piloto.....	72
5.2 Análise química por WDXRF das superfícies do Ti cp e Ti6Al4V.....	76
5.3 Características das superfícies irradiadas por MEV e EDS.....	77
5.4. Características cristalográficas das superfícies irradiadas.....	79
5.5 Rugosidade das superfícies irradiadas.....	84
5.6 Molhabilidade das superfícies irradiadas.....	88
5.7 Características do recobrimento de apatita das superfícies irradiadas.....	88
5.7.1 Características topográficas da camada de recobrimento com apatita.....	89
5.7.2 Ensaio de flexão nos corpos de prova recobertos com apatita.....	97
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>104</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>
<b>9 GLOSSÁRIO.....</b>	<b>117</b>
<b>10 APÊNDICES.....</b>	<b>118</b>
10.1 Apêndice A: Espectros de DRX após ajuste de perfil das superfícies irradiadas.....	118
10.2 Apêndice B: Imagens tridimensionais da rugosidade nas superfícies irradiadas.....	127
10.3 Apêndice C: Valores da rugosidade nas superfícies irradiadas.....	131
10.4 Apêndice D: Perfis de rugosidade nas superfícies irradiadas.....	132
10.5 Apêndice E: MEV das superfícies irradiadas, recobertas e calcinadas.....	137
10.6 Apêndice F: Espectros de DRX após ajuste de perfil das superfícies recobertas....	153

## **1 INTRODUÇÃO.**

### **1.1 O titânio, superfície e implante.**

Na prática, a superfície de qualquer material sempre estará sujeita à influência do ambiente que o envolve. Deste modo, a superfície de um material é usualmente considerada como sendo a mais importante parte de qualquer produto, principalmente para o implantável em organismo vivo. Entretanto, para uma série de aplicações existe a necessidade de melhorias em sua superfície e deste modo um substancial esforço tem sido aplicado em pesquisas na área de engenharia de superfície de forma a obter revestimentos específicos à aplicações que exijam além das características do próprio material. Este é o caso de implantes ósseos.

A preocupação com a substituição dos elementos dentais perdidos não é algo recente. Relatos dos egípcios e da era pré-colombiana já demonstraram esse interesse quando os mesmos substituíam os elementos perdidos por implantes artificiais. Deste período até os dias de hoje, grandes evoluções ocorreram. Em 1969 quando Branemark e colaboradores realizaram estudos sobre microcirculação na medula óssea de coelhos, constatando-se a possibilidade de haver íntima relação entre o osso e o titânio pela observação do crescimento ósseo em contato com o implante metálico. Mas foi somente no ano de 1982, no Congresso em Toronto, que evidências histológicas sobre a ancoragem do titânio na estrutura óssea foram apresentadas para a comunidade acadêmica por Branemark [1]. A esse fenômeno de íntimo contato deu-se o nome de osseointegração como sendo "uma conexão estrutural e funcional direta entre o osso vivo e ordenado e a superfície de um implante com carga funcional".

Seis fatores são fundamentais para que se possa obter uma interface osso/implante osseointegrado bem sucedida: 1) Biocompatibilidade do material de fabricação do implante; (2) Projeto de produto do implante; (3) Tratamento de superfície do implante; (4) Técnica cirúrgica com protocolo adequado; (5) Leito ósseo saudável e dimensionalmente viável; (6) Distribuição do esforço mecânico aplicado sobre o conjunto prótese-implante. Neste contexto, a tendência atual de utilizar a técnica cirúrgico/protética denominada "carga imediata" na implantodontia, isto é, permitir que a prótese colocada sobre o dispositivo recém implantado na estrutura óssea receba os esforços da mastigação imediatamente após a cirurgia de implantação, vem confirmar a importância destes fatores.

Destes itens, uma boa parte da responsabilidade de sucesso funcional do implante está na superfície do implante. Assim, o grande sucesso dos implantes dentais, inicialmente demonstrados por Branemark [1], por meio de implantes rosqueáveis e depois com outros desenhos está na dependência da estabilidade e manutenção da fixação rígida da interface osso/implante. A importância da osseointegração primária, que ocorre de três a seis meses

após a instalação do implante, está relacionada com as características da sua superfície que é definida pela sua área, topografia, energia e propriedades físico-químicas.

### **1.2 A estrutura óssea e as formas e processo de integração com implantes.**

A estrutura óssea é formada por uma matriz mineral de compostos de cálcio e fósforo, predominando a hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , fibras colaginosas, tecido adiposo (gordura), vasos e fluído sanguíneo distribuídos dentro da matriz de forma específica para cada região óssea e característica funcional desta.

O termo fibrointegração, também denominado de retenção fibro-óssea, foi definido em 1986 pela AAID (American Academy of Implant Dentistry) como sendo o contato aderente do tecido fibroso ao implante, normalmente tecido colaginoso denso entre a superfície do implante e o tecido calcificado da estrutura óssea. Já o termo osseointegração refere-se ao contato físico existente entre o tecido mineral calcificado e o implante, sem interposição de tecido conjuntivo (tecido fibroso) [1].

O termo biointegração consiste na união bioquímica do tecido ósseo (fibroso ou calcificado) à superfície de um implante. A ocorrência da biointegração exige que o implante possua em sua superfície um revestimento que favoreça a reação bioquímica pelo organismo durante o processo de reconstituição óssea através das proteínas morfogenéticas e células [2]. Tal revestimento tem sido identificado e ofertado ao mercado atualmente como sendo de hidroxiapatita.

Com a abertura da loja cirúrgica, através de fresas especiais (“brocas”) para a inserção do implante, cria-se um traumatismo na estrutura óssea, o que induz a um processo inflamatório imediato. Este processo inflamatório é caracterizado pelo excesso localizado de irrigação sanguínea, o qual leva à formação de coágulos sanguíneos no espaço entre a superfície óssea traumatizada e a superfície do implante. Na primeira etapa, células macrófagas digerem o fluído sanguíneo coagulado dando espaço para que células de fibroblasto e osteoblasto iniciem competitivamente a formação do novo tecido ósseo (ou tecido neo-ósseo). Nesta segunda etapa, a característica do tecido a ser formado depende de diversos fatores onde alguns são intrínsecos, como a condição metabólica do paciente e tipo de tecido ósseo primário existente e outros extrínsecos, como a condição cirúrgica, distância entre a parede da loja cirúrgica e tamanho e tipo de superfície do implante. Estes fatores vão definir o modo de distribuição e quantidade de tecido fibroso e tecido calcificado final. Uma terceira e final etapa é caracterizada por um processo de remodelagem do tecido formado que só se encerra após a aplicação de carga mecânica ao implante, condição esta chamada de “estado ativado”.

Segundo a resposta biológica ao modo de integração do tecido ósseo à superfície do implante, três principais classes de superfície são consideradas:

- (a) Superfície biotolerável: existe a adesão física à superfície do implante, porém com um processo de encapsulamento gradativo (formação lenta de fibrose ao redor do implante) até uma espessura que elimina qualquer tipo de ancoragem. Este é o caso típico dos parafusos de osteosíntese em aço inoxidável cirúrgico e em liga Cr-Co-Mo, utilizados com propósitos de curto prazo para consolidações calcificadas de fraturas ósseas;
- (b) Superfície bioinerte: a integração do tecido ósseo à superfície do implante ocorre com grande capacidade de ancoragem e de forma física com tecido fibroso e calcificado. O único material até então conhecido com esta capacidade é o titânio e algumas de suas ligas;
- (c) Superfície bioativa: a integração se dá na condição de uma interação química, onde o tecido vivo calcificado se une intimamente à superfície do implante de tal forma que mesmo por análise em lâmina fina sob grandes aumentos, fica difícil identificar a fronteira entre o tecido ósseo e a superfície do implante. A hidroxiapatita tem sido o material que caracteriza este tipo de integração pela sua aplicação no revestimento de implantes e como material de enxertia.

### **1.3 O processo de irradiação por feixe de laser.**

Este trabalho se concentrará na técnica de modificação de superfície do titânio empregando-se a irradiação desta por um feixe de laser. Uma vantagem do processo à laser está na alta reprodutibilidade de ponto para ponto e de unidade irradiada para unidade irradiada. Outra vantagem do laser está na possibilidade de manipular o feixe por meio de um sistema ótico para modificar a superfície de objetos de complexa geometria. Porém a grande diferenciação do processamento a laser em relação aos processos convencionais de modificação de superfície está na ausência de qualquer elemento ou ferramenta de contato e a baixíssima deformação termomecânica no produto. A consequência mais importante desta capacidade do processamento à laser para tratar superfícies de dispositivos biológicos está na total possibilidade de eliminação do risco de contaminação inerente ao mesmo.

Dependendo da configuração paramétrica do feixe de laser aplicado e das propriedades físico-químicas do material, cuja a superfície está sendo irradiada, o fenômeno de ablação pode ocorrer, o qual é definido pelo processo de transformação da energia eletromagnética do feixe de laser em energia eletrônica, térmica, química e mecânica na superfície interagida do sólido, resultando em fusão e/ou vaporização do material com transferência de massa de ponto para ponto na superfície.

O fenômeno da ablação, considerando as taxas pontuais de aquecimento e resfriamento rápidos que o laser promove na superfície irradiada, gera como consequência a formação de fases estáveis e metaestáveis e possivelmente cargas elétricas nesta superfície. Somadas à rugosidade decorrente do transporte de massa de ponto para ponto,

a ablação potencializa as condições físico-químicas necessárias à capacidade de adesão de camadas cerâmicas depositadas como a hidroxiapatita.

As principais características de uma emissão laser são: (a) tipo: contínuo ou pulsado, (b) comprimento de onda, (c) se pulsado, o formato do pulso, a variação da largura do pulso, da energia do pulso, e das potências de pico e média com a frequência.

Os principais parâmetros de controle do feixe de laser quando na irradiação de uma superfície são: (a) potência, (b) frequência, (c) velocidade de varredura e (d) passo.

#### **1.4 O processo biomimético de recobrimento de superfície.**

O recobrimento com hidroxiapatita sobre a superfície do implante tem como interesse principal tornar o caráter desta última em “bioativa”, o que promove uma adesão química com o tecido ósseo formado na interface osso/implante, capacitando assim os implantes a obter uma interação com a estrutura óssea formada ao redor superior aos implantes sem recobrimento.

Uns dos métodos de revestimento de superfícies com hidroxiapatita que vem se apresentando como bastante interessante para superfícies biofuncionais é o método biomimético. Isto se deve à sua capacidade de gerar camadas extremamente finas, inibindo resultados de dissimilaridades nas propriedades mecânicas com relação ao substrato metálico, pela característica de ligação química com o substrato e não simplesmente adesão física como no caso da técnica de aspersão térmica (plasma-spray), e de se desenvolver em ambiente simulando o fluido corpóreo SBF (simulated body fluid).

Este método se baseia na preparação da superfície do corpo a recobrir, de tal forma que a mesma contenha íons que atuem como agentes nucleantes de hidroxiapatita, como íons alcalinos e íons  $\text{OH}^-$ . Assim tratado, o corpo é imerso em um meio líquido contendo íons dos elementos químicos formadores da camada cerâmica em balanço na proporção estequiométrica da molécula formadora do depósito esperado, ou seja, hidroxiapatita. Em condições especiais de controle como pH, tempo e temperatura, minúsculos cristais começam a se formar na superfície pré-tratada do corpo. Uma vez obtida a espessura esperada do depósito sobre a superfície do substrato, este é tratado termicamente para a consolidação da ligação química com a camada formada e obtenção da sua cristalinidade desejada.

#### **1.5 A originalidade do presente estudo.**

O presente estudo visa completar uma lacuna na literatura com relação à influência dos parâmetros do feixe de laser aplicado sobre a superfície de Ti cp e Ti6Al4V com a capacidade desta quanto ao recobrimento com apatita, correlacionando a formação dos compostos meta-estáveis originados pela irradiação com a qualidade da camada formada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1 O conceito de biomateriais.

Num sentido amplo, um biomaterial pode ser definido como qualquer substância, excetuando-se as drogas, que pode ser usada, por qualquer período de tempo, como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitua quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo. Este conceito é compatível com aqueles apresentados por Ratner [3], que aplica o conceito temporal de funcionalidade e por Willians [4] que conduz o conceito mais relacionado ao grau de aceitabilidade pelo organismo receptor em cada período de sua permanência como um corpo estranho.

Praticamente todos os biomateriais utilizados clinicamente na odontologia devem satisfazer certos requisitos essenciais como: (a) biocompatibilidade; (b) biofuncionalidade; (c) resistência à corrosão; (d) propriedades mecânicas semelhantes às do osso, tais como: módulo de elasticidade, resistência à tração e à fadiga; e (e) processabilidade.

Ratner [3] conceitua a biocompatibilidade como a capacidade de qualquer material (corpo estranho) de ser compatível com um tecido vivo, de modo que não ocorra interação adversa entre ambos. Este conceito sugere que os materiais que não promovam qualquer interação devam ser mais adequados. Atualmente este conceito tem sido reformulado levando a biocompatibilidade a um conceito firmemente atrelado à função de utilização do material, onde materiais absolutamente inertes e inócuos não são tão competitivos àqueles que induzem respostas controladas e de interesse ao organismo na sua aplicação. Vallet-Regi [5] em seu esforço de conceituar biomateriais apresenta sua noção de materiais biocompatíveis fortemente ligada à aplicação, sugerindo a necessidade de haver interação intencional com o organismo receptor.

Nos materiais que são utilizados em implantes intra-ósseos, a biocompatibilidade é avaliada principalmente pela reação do osso ao material, e o ideal é quando se obtêm a osteogênese total, na qual há uma união físico-química do osso ao implante. Esta interação se dá em tipos que se diferenciam entre si em cada estágio do fenômeno da osseointegração:

(a) Em um primeiro momento, a propriedade física “energia de superfície  $\gamma$ ”, relacionada ao grau de molhabilidade da superfície do corpo pelo sangue, é de extrema importância e definirá o tipo e quantidade de contato que o novo tecido terá com o implante;

(b) no estágio seguinte, o potencial eletroquímico da superfície passa a determinar o grau de capacidade de adesão do implante ao novo tecido;

(c) no próximo estágio o tipo de troca iônica entre a superfície do implante e o organismo definirá o tipo de tecido (mineral e orgânico) ao redor do primeiro; e

(d) finalmente, a topografia da superfície do implante definirá a sua capacidade de retenção pelo novo tecido formado, pela área de superfície específica, e manutenção desta retenção quando sob carga mecânica, pela ausência de cantos vivos concentrando tensões pontualmente [5].

Desta forma, biocompatibilidade e biofuncionalidade são propriedades que juntas atualmente conceituam os biomateriais, ou seja, a capacidade de desempenhar apropriadamente a função desejada com a necessária aceitação pelo organismo, dada as suas propriedades mecânicas, físicas, e químicas, o que compatibiliza o conceito apresentado por Willians [4].

Os principais metais utilizados como biomateriais são ligas de ouro, ligas de prata, platina, ligas Ni-Cr, Ni-Co, aços inoxidáveis e titânio e suas ligas. Apesar de suas composições químicas básicas, as ligas metálicas possuem várias estruturas metalúrgicas que aliadas aos processos de fabricação, tratamento térmico e tipo de superfície, podem afetar a resistência à corrosão do material. Byrne et al. [6] demonstram que processos de corrosão, principalmente sob tensão mecânica, são susceptíveis de ocorrência em dispositivos de fixação óssea. Esta questão levou Meletis et al. [7] a oferecerem uma metodologia de ensaio de corrosão para prótese dentais. A metodologia envolve condições ambientais simulando o meio bucal e aplicação de carga mecânica compatível com àquela da mastigação.

Os metais e ligas mais frequentemente usados como materiais de implante podem ser discutidos em termos de fatores metalúrgicos para se ter um melhor entendimento de seus efeitos na resistência à corrosão. Por exemplo, pequenas adições de certos elementos na liga, podem resultar em significativa mudança nas propriedades mecânicas e no comportamento de corrosão, de modo que mudanças na microestrutura, no tamanho de grãos, precipitados, local de precipitação e presença de impurezas podem ser muito importantes (vide ASM Handbook [8]).

## **2.2 A biocompatibilidade do titânio cp e da liga Ti6Al4V.**

Pela sua baixa densidade (60% do peso do aço), propriedades mecânicas satisfatórias e resistência à corrosão, além de permitir sua conformação nas formas requeridas, o titânio metálico puro e suas ligas vêm sendo utilizados tanto nas indústrias aero-espacial e química, assim como para a confecção de implantes cirúrgicos [9].

O titânio, devido ao seu elevado potencial de oxidação, quando exposto a atmosferas oxidantes, um filme contínuo e impermeável de óxido estável termodinamicamente é formado espontânea e rapidamente sobre sua superfície. A fina camada deste óxido protetor (aproximadamente 5-10 nm de espessura) qualifica o metal pela excelente resistência a corrosão. Entretanto este filme não impede a sua interação com o meio fisiológico [10].

Quando a superfície do óxido formado ( $\text{TiO}_2$ ) é exposta ao fluido biológico e pH fisiológico, são formados grupos hidroxilas aderidos a essa superfície fazendo com que se carregue negativamente, permitindo a adesão de íons e biomoléculas [11].

Quando um corpo estranho não biocompatível entra em contato com tecidos vivos, a resposta biológica mais comum é o seu isolamento através de um processo de encapsulamento deste corpo com a formação de uma camada de tecido fibroso, evitando assim que reações e trocas iônicas ocorram entre o corpo estranho e o organismo vivo. Esta resposta ocorre com os materiais considerados inertes quimicamente, mas não biologicamente. O titânio permite a adesão e o crescimento do tecido adjacente na sua superfície comprovando que o mesmo é inerte química e biologicamente no organismo vivo, sendo então considerado biocompatível. Quando o tecido formado adjacente ao implante é um tecido duro (tecido ósseo), este fenômeno é denominado “osseointegração” conforme citado por Van Noort [12].

O titânio comercialmente puro (Ti cp) e a liga Ti6Al4V são os metais não ferrosos mais utilizados para a fabricação de implantes. O Ti cp é mais utilizado nos implantes odontológicos devido ao seu melhor comportamento biológico, enquanto a liga Ti6Al4V encontra mais utilidade na ortopedia devido às suas melhores características de resistência mecânica [12,13].

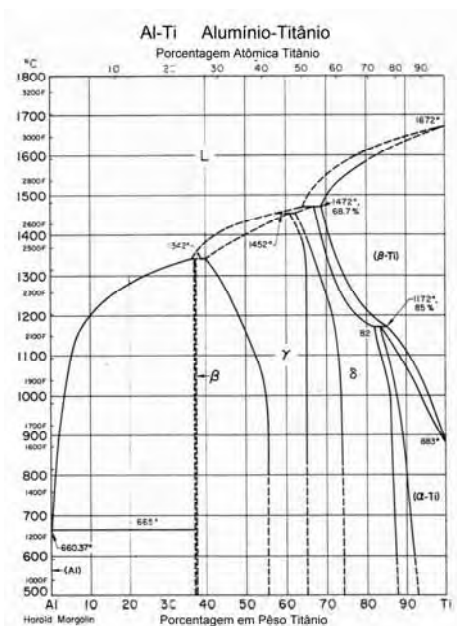
A biocompatibilidade *in vivo* e *in vitro*, do Ti cp e da liga Ti6Al4V apresentam resultados diferentes: em parafusos implantados em fêmures de ratos e tíbias de coelhos, o tecido formado na interface implante-osso apresenta maior aderência ao Ti cp do que à liga Ti6Al4V [14] e também foi observada maior superfície de contato do tecido ósseo mineral aos parafusos de Ti cp [15]. Pelas avaliações *in vitro* utilizando cultura de osteoblastos, não foram detectadas diferenças entre Ti cp e Ti6Al4V quanto a adesão e morfologia celulares [16], quanto a atividade de fosfatase alcalina e síntese de osteocalcina [17] e quanto a produção da matriz mineralizada [18]. Entretanto, nenhuma informação se obteve sobre todas as fases de formação da matriz mineralizada, ou seja, adesão, proliferação, diferenciação celular, e mineralização da matriz extracelular [19].

### **2.3 A físico-química do Ti cp e da liga Ti6Al4V.**

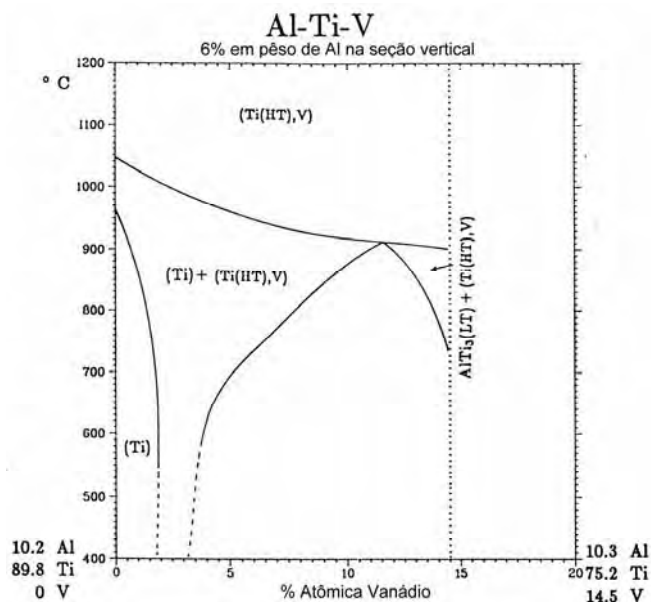
O titânio é um elemento alotrópico de transição com o último nível eletrônico incompleto ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ), o que faz deste um elemento muito reativo que pode adotar as valências +2, +3, +4, além de formar soluções sólidas com muitos elementos de forma substitucional [20]. Sua estrutura hexagonal compacta (hc) à temperatura ambiente é denominada de fase alfa ( $\alpha$ ), passa por uma transformação de fases acima de  $883^\circ\text{C}$  para uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) chamada fase beta ( $\beta$ ), a qual permanece estável até a fusão do metal em temperatura acima de  $1672^\circ\text{C}$  [20,21]. As fases gama ( $\gamma$ ) e

delta ( $\delta$ ) possuem caráter intermetálico, cuja estrutura cristalina e estequiometria dependem do elemento de liga adicionado [22].

O diagrama de fases do titânio-alumínio da Figura 1 mostra seu comportamento microestrutural [23]. A Figura 2 detalha a microestrutura do Ti-6%Al com adição do vanádio [24].



**Figura 1.** Diagrama de fase titânio-alumínio [23].



**Figura 2.** Microestruturas do titânio-alumínio com adição de vanádio [24].

As microestruturas  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$  nas ligas de titânio de interesse podem ser obtidas na temperatura ambiente pela adição de elementos de liga denominados estabilizadores. A Tabela 1 apresenta os elementos e faixa de porcentagem adequada para tal finalidade [25].

**Tabela 1.** Faixas e efeitos de alguns elementos de liga utilizados em titânio [25].

Elemento de liga	Faixa em % em peso	Efeito na estrutura
Alumínio	2 a 7	Estabilizador $\alpha$
Estanho	2 a 6	Estabilizador $\alpha$
Vanádio	2 a 20	Estabilizador $\beta$
Molibdênio	2 a 20	Estabilizador $\beta$
Cromo	2 a 12	Estabilizador $\beta$
Cobre	2 a 6	Estabilizador $\beta$
Zircônio	2 a 8	Endurecedor $\alpha$ e $\beta$
Silício	0,2 a 1	Aumenta resistência à fluência

A temperatura de transformação (beta transus) é fortemente influenciada por:

- Elementos intersticiais como oxigênio, nitrogênio e carbono (estabilizadores alfa), os quais elevam a temperatura de transformação;
- Hidrogênio (estabilizador beta), o qual abaixa a temperatura de transformação;
- Impurezas metálicas ou elementos de liga, os quais podem elevar ou abaixar a temperatura de transformação.

Além disso, elementos de liga substitucionais também representam papel importante no controle da microestrutura e propriedades das ligas de titânio.

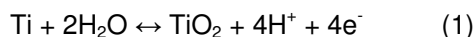
O tântalo, vanádio e nióbio são elementos beta isomorfos, ou seja, têm relações semelhantes de fase com o titânio cúbico de corpo centrado (titânio  $\beta$ ). Com este tipo de elementos, o titânio não forma compostos intermetálicos.

Zircônio e háfnio são os únicos elementos de liga que são alfa e beta isomorfos do titânio. Estanho e alumínio têm significativa solubilidade em ambas as fases alfa e beta. O alumínio aumenta significativamente a temperatura de transformação enquanto o estanho a diminui ligeiramente. Estes dois elementos mais o zircônio geralmente são utilizados juntos nas ligas com microestrutura alfa. Nas ligas alfa-beta, estes elementos são distribuídos de forma eqüitativa entre as duas fases. De um modo geral, as ligas comerciais de titânio

contêm um ou mais destes três elementos devido aos mesmos serem solúveis em ambas as fases alfa e beta e particularmente por melhorarem a resistência à fluência na fase alfa.

Vários outros elementos são solúveis preferencialmente em titânio beta que em titânio alfa. Estes elementos beta isomorfos são preferidos como elementos de liga devido não formarem intermetálicos como já citado anteriormente. Entretanto, ferro, cromo, manganês e outros elementos são utilizados em ligas alfa/beta ricas em beta e ligas beta devido serem fortes estabilizadores desta fase cristalina e melhorarem o endurecimento e a resposta ao tratamento térmico destas ligas. Já níquel, molibdênio e paládio melhoram a resistência à corrosão do titânio em certos meios.

O titânio é um metal extremamente reativo com o oxigênio apresentando um potencial de oxidação de 0,86 Volts [26] com a seguinte reação:



Apesar do titânio ser reativo, seu óxido é contínuo, protetor, não permeável e não reativo com a maioria dos ácidos e bases. A maioria das soluções ácidas, exceto aquelas contendo flúor, pode ser inibida mesmo com a presença de agentes oxidantes e íons de metais pesados.

Um ponto crítico do titânio está relacionado à fragilidade pelo hidrogênio. Como é um elemento que se comporta como catodo na maioria dos pares galvânicos, hidrogênio pode difundir através da sua estrutura comprometendo suas propriedades mecânicas e a integridade estrutural do monólito. O hidreto de titânio é instável e se decompõe ou reage facilmente acima de 75 °C [25].

As propriedades físico-químicas do elemento titânio estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Propriedades físico-químicas do elemento titânio [26].

Propriedades	Valores
Número Atômico	22
Peso Atômico (g/mol)	47,90
Raio Covalente (Å)	1,32
Valência	2, 3, 4
Ponto de Fusão (°C)	1660 ± 10
Ponto de Ebulição (°C)	3287
Temperatura de Transição $\alpha$ - $\beta$ (°C)	838
Densidade à 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	4,50
Capacidade Calorífica (cal/gmolK)	6,00
Condutividade Térmica (W/cmK)	0,219
Resistividade Elétrica (10 <sup>-8</sup> Ωm)	42
Suscetibilidade Magnética (10 <sup>-4</sup> SI)	1,92
Módulo de Elasticidade (MPa)	0,114

#### 2.4. Transformações e formação de fases secundárias nas ligas de titânio.

As microestruturas das ligas de titânio dependem dos tratamentos termo-mecânicos aplicados no produto primário refinado (lingote refundido proveniente do titânio esponja resultado do processo de redução química). Fases metaestáveis Ti- $\alpha'$  (fase martensítica) ou Ti- $\beta$ , se decompõem por tratamento de envelhecimento com formação de fina precipitação de Ti- $\beta$ , de fases intermetálicas eutetóides ou de Ti- $\alpha$ , dependendo do sistema Ti-X, microestrutura da fase presente, temperatura de tratamento e condições de equilíbrio. O envelhecimento é mais efetivo nas ligas que contêm fase metaestável Ti- $\beta$  [22].

Compostos intermetálicos e fases secundárias são usualmente formados em ligas de titânio. A fase secundária  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) tem sido considerada como fator para formação de trinca por processo de corrosão sob tensão, apesar de haver grande interesse em  $\alpha_2$  como matriz nas ligas de titânio para uso em altas temperaturas. A fase  $\beta$  se decompõe através de transformações martensíticas nas ligas  $\alpha/\beta$ . Tais reações são rápidas e sem difusão, ou seja, não há mudança de composição, só alterando a microestrutura da liga [25].

### 2.5. A normalização comercial do Ti cp e liga Ti-6Al-4V.

O titânio comercialmente puro, cumprindo os requisitos da norma ASTM F67 (Tabela 3), e sua liga com 6% de alumínio e 4% de vanádio nominalmente, os requisitos da norma ASTM F136 (Tabela 4), são materiais amplamente usados em cirurgia ortopédica e odontológica, devido às suas propriedades mecânicas (vide Tabela 5), além de se mostrarem biocompatíveis [25]. Outras ligas de titânio são utilizadas na construção de dispositivos implantológicos e protéticos, porém não são significativas mercadologicamente quando comparadas ao Ti cp e Ti6Al4V, conforme apresentadas na Tabela 6 [27].

O titânio metálico de pureza comercial (Ti cp) atende à norma ASTM na condição de recozido (aliviado de tensões geradas no processo de solidificação e/ou conformação) segundo a Tabela 3. Da mesma forma para a sua liga Ti6Al4V, cujos requisitos químicos e mecânicos estão apresentados na Tabela 4 e Tabela 5 respectivamente [25].

**Tabela 3.** Requisitos químicos dos produtos normalizados ASTM em Ti cp [25].

Norma ASTM	Matéria prima	Grau	N (%max)	C (%max)	H (%max)	Fe (%max)	O (%max)	Resíduo Isolado (%max)	Resíduo Total (%max)
B 265	Fita, folha e placa	1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0,1	0,4
		2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,1	0,4
		3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0,1	0,4
		4	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	0,1	0,4
B 337 B 338	Tubo com e sem costura	1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0,1	0,4
		2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,1	0,4
		3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0,1	0,4
B 348	Barra e tarugo	1	0,03	0,10	0,0125 (b) 0,01 (t)	0,20	0,18	0,1	0,4
		2	0,03	0,10	0,0125 (b) 0,01 (t)	0,30	0,25	0,1	0,4
		3	0,05	0,10	0,0125 (b) 0,01 (t)	0,30	0,35	0,1	0,4
		4	0,05	0,10	0,0125 (b) 0,01 (t)	0,50	0,40	0,1	0,4
B 367	Fundido	C 2	0,05	0,10	0,015	0,20	0,40	0,1	0,4
		C 3	0,05	0,10	0,015	0,25	0,40	0,1	0,4
B 381	Forjado	F 1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0,1	0,4
		F 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,1	0,4
		F 3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0,1	0,4
		F 4	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	0,1	0,4
F 67	Fita, folha, chapa, barra, forjado e fio para implante cirúrgico	1	0,03	0,10	0,015 (c) 0,0125 (b,t)	0,20	0,18	0,1	0,4
		2	0,03	0,10	0,015 (c) 0,0125 (b,t)	0,30	0,25	0,1	0,4
		3	0,05	0,10	0,015 (c) 0,0125 (b,t)	0,30	0,35	0,1	0,4
		4	0,05	0,10	0,015 (c) 0,0125 (b,t)	0,50	0,40	0,1	0,4

**Tabela 4.** Requisitos químicos dos produtos normalizados ASTM em Ti6Al4V [25].

Norma ASTM	Matéria prima	Grau	N (%max)	C (%max)	H (%max)	Fe (%max)	O (%max)	Al	V	Resíduo Isolado (%max)	Resíduo Total (%max)
B 265	Fita, folha e placa	5	0,05	0,10	0,015	0,40	0,20	5,5 a 6,75	3,5 a 4,5	0,1	0,4
B 348	Barra e tarugo	5	0,05	0,10	0,0125 (b) 0,01 (t)	0,40	0,20	5,5 a 6,75	3,5 a 4,5	0,1	0,4
B 367	Fundido	C 5	0,05	0,10	0,015	0,40	0,25	5,5 a 6,75	3,5 a 4,5	0,1	0,4
B 381	Forjado	F 5	0,05	0,10	0,0125	0,40	0,20	5,5 a 6,75	3,5 a 4,5	0,1	0,4
F 136	Fita, folha, chapa, barra, forjado e fio para Implante cirúrgico	-----	0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	5,5 a 6,5	3,5 a 4,5	-----	-----

**Tabela 5.** Propriedades mecânicas exigidas pelas normas ASTM F67 e F136 [25].

Norma ASTM	Grau	Resist. à tração min. (MPa)	Resist. ao Escoamento (MPa)		alongamento mínimo (%)	Redução de área mínima (%)	Teste de Dobramento (T=espessura)	
			mínimo	máximo			Espessura < 1,8mm	Espessura > 1,8mm
F 67	1	240	170	310	24	30	3T	4T
	2	345	275	450	20	30	4T	5T
	3	450	380	550	18	30	4T	5T
	4	550	483	655	15	25	5T	6T
F 136	-----	896 (Ø,T<4,75mm)	827 (Ø,T<4,75mm)	-----	10	-----	9T	10T
		860 (Ø,T<44,45mm)	795 (Ø,T<44,45mm)	-----	10	25		

**Tabela 6.** Microestruturas das ligas de titânio para aplicações biomédicas [27].

Liga	Normas	Microestrutura
Ti cp	ASTM F67, ASTM E 112, ISO 5832-2, UNS R50250	$\alpha$
Ti-3Al-2,5V	ASTM F2146, UNS R56320	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	ISO 5832-10	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI	ASTM F136, ASTM F620, ISO 5832-3, UNS R56401	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V	ASTM F1108, ASTM F1472, UNS R56406 e 56400	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	ASTM F1295, ISO 5832-11; UNS R56700	$\alpha + \beta$
Ti-15Mo	ASTM F2066, UNS R58150	$\beta$ metaestável
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	ASTM T9046, UNS R58030	$\beta$ metaestável
Ti-45Nb	ASTM F04.12.44, UNS R58450	$\beta$ metaestável
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F1713, UNS R58130	$\beta$ metaestável
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F1813, UNS R58120	$\beta$ metaestável

## 2.6. O implante ósseo.

Qualquer dispositivo implantável, cujo tecido vivo hospedeiro seja identificado como tecido duro, ou seja, tecido ósseo, é denominado como um implante ósseo. Neste conceito, um parafuso de fixação de placa de osteosíntese (placa metálica auxiliar na consolidação de fratura óssea), fios de Kitchner (fios de fixação de fraturas ósseas), próteses ortopédicas de articulação e implantes dentais (ou orais) são todos considerados implantes ósseos.

Com um mercado mundial de crescente demanda para esta classe de produtos, as exigências em funcionalidade e qualidade vêm aumentando. As Tabelas 7 e 8 apresentam alguns valores de consumo para o mercado americano e brasileiro respectivamente.

**Tabela 7.** Dados relacionados à biomateriais e saúde nos Estados Unidos [28].

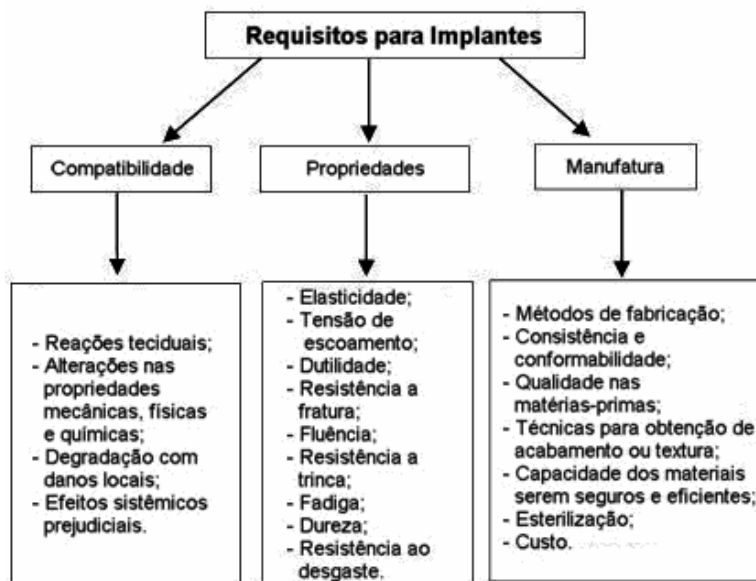
Despesa com saúde no ano 2000	US\$1,4 trilhões
P&D em saúde no ano de 2001	US\$82 bilhões
Mercado de dispositivos médicos em 2002	US\$77 bilhões
Mercado total de biomateriais em 2000	US\$9 bilhões
Próteses de quadril implantadas em 2002	250.000
Próteses de joelho implantadas em 2002	250.000
Implantes orais utilizados em 2000	910.000

**Tabela 8.** Dados relacionados à implantes no Brasil.

Despesa totais do SUS com cirurgias ortopédicas em 2004*	R\$540 milhões
Despesa do SUS somente com próteses ortopédicas em 2004**	R\$37 milhões
Consumo de implantes nacionais ortopédicos pelo SUS em 2005***	90%
Comercialização de implantes em geral para o setor público em 2000****	26,1%
Comercialização de implantes em geral para o setor privado em 2000****	60,9%
Exportação de implantes em geral em 2000****	10,3%
Mercado de implantes orais em 2005 (fora do SUS)*****	R\$200 milhões
Unidades vendidas de implantes orais em 2005*****	1,5 milhões

\* [29]; \*\*[30]; \*\*\* [31]; \*\*\*\* [32]; \*\*\*\*\* [33]

Requisitos específicos devem ser exigidos para dispositivos ósseos implantáveis. Chu et al. [34] propuseram um modelo onde características biológicas, de materiais e de fabricação são exigidas, o que pode ser visto na Figura 3:



**Figura 3. Requisitos básicos para implantes.**

### 2.7. A modificação de superfície dos implantes.

Com o objetivo do aumento da área de superfície e da qualidade de adesão da interface osso-implante, processos de modificação de superfície têm sido propostos, sendo muitos baseados no princípio de que uma melhor e mais rápida osseointegração pode ser alcançada por meio da alteração topográfica do implante [35]. Um dos principais objetivos da atual pesquisa em implantes é o desenvolvimento de propriedades que induzam à uma reparação óssea rápida, guiada e controlada. Mais especificamente, além de acelerar o fenômeno de reparação, os implantes deveriam influenciar na formação de uma matriz óssea interfacial, denominada de neo-óssea, com composição, estrutura e propriedades biomecânicas adequadas e semelhantes àquelas da matriz óssea original. Estas adequações permitiriam não somente a recuperação mais rápida do paciente, mas também a fixação estável entre o osso e o implante, a qual forneceria a possibilidade da aplicação de carga mecânica mastigatória de modo imediato sobre o implante. Isto induz a um grande diferencial na diminuição do tempo de tratamento, aumento da casuística de sucesso, melhor efeito psicológico no paciente além da diminuição dos custos clínicos [36]. Segundo Kilpadi et al. [37], os diversos processos de modificação de superfície nos implantes de titânio levam a necessidade de se caracterizar estas superfícies, a fim de correlacioná-las às respostas biológicas correspondentes.

Para ocorrer a formação de tecido ósseo é necessário que haja a captação e a reprodução de células precursoras de osteoblastos, que as mesmas se diferenciem em osteoblastos e produzam matriz extracelular não mineralizada, que será posteriormente

calcificada. Estes eventos são bastante influenciados por algumas propriedades dos implantes, tais como, as características físico-químicas, a energia de superfície e a topografia da superfície [38].

### **2.7.1. As características químicas das superfícies dos implantes.**

Um estudo físico-químico [39] das propriedades de superfície do Ti cp submetido à vários tratamentos com o intuito de otimizar sua topografia para aplicação em implantologia oral, concluiu que todas as amostras de Ti preparadas por polimento mecânico, ataque ácido (HCl / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), jateamento de areia e ataque ácido e plasma-spray de Ti possuíam camada de TiO<sub>2</sub> e quantidades menores de C, S, Si e Ca como impurezas em suas superfícies. As amostras que sofreram ataque ácido apresentaram uma camada contendo hidrogênio abaixo da camada superficial de óxido. Os tratamentos realizados no estudo citado influenciaram essencialmente a rugosidade de superfície, mas preservaram a composição química. Estes tratamentos de superfície são aqueles usualmente observados nos implantes odontológicos existentes no mercado.

### **2.7.2. Composição e estrutura do TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>x</sub>.**

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) possui caráter anfótero e é um dos mais estáveis óxidos do elemento titânio. Ele é alotrópico ocorrendo em três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal, a = b = 4,584 Å, c = 2,953 Å), anatásio (tetragonal, a = b = 3,782 Å, c = 9,502 Å) e brookita (romboédrico, a = 5,436 Å, b = 9,166 Å, c = 5,135 Å) [40,41]. Os arranjos cristalinos nas estruturas do rutilo e anatásio, apresentam os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivos e negativos, respectivamente. Entretanto, cada átomo de titânio tem 2 átomos de oxigênio a aproximadamente 1,98 Å e outros 4 a 1,94 Å, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido conforme apresentado na Figura 4 [40].

O titânio existe em vários estados de oxidação devido ao seu elevado potencial de oxidação. Além disso, o oxigênio possui grande solubilidade em sua estrutura metálica, e conseqüentemente pode dar lugar à formação de vários óxidos com uma relação O/Ti muito extensa no intervalo de 0 a 2. Esta propriedade tão específica do titânio leva a uma grande quantidade de tipos de óxidos como apontado pelo diagrama de fases Ti-O da Figura 5 [42]. O titânio é capaz de absorver no seu retículo cristalino até cerca de 40% de oxigênio atômico (limite aproximado de 18% m/m) em solução sólida intersticial. A este tipo de estrutura pertencem todas as fases TiO<sub>x</sub> com x < 0,7, entre as quais se destacam Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (~8 a ~18% m/m) e até Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub>.

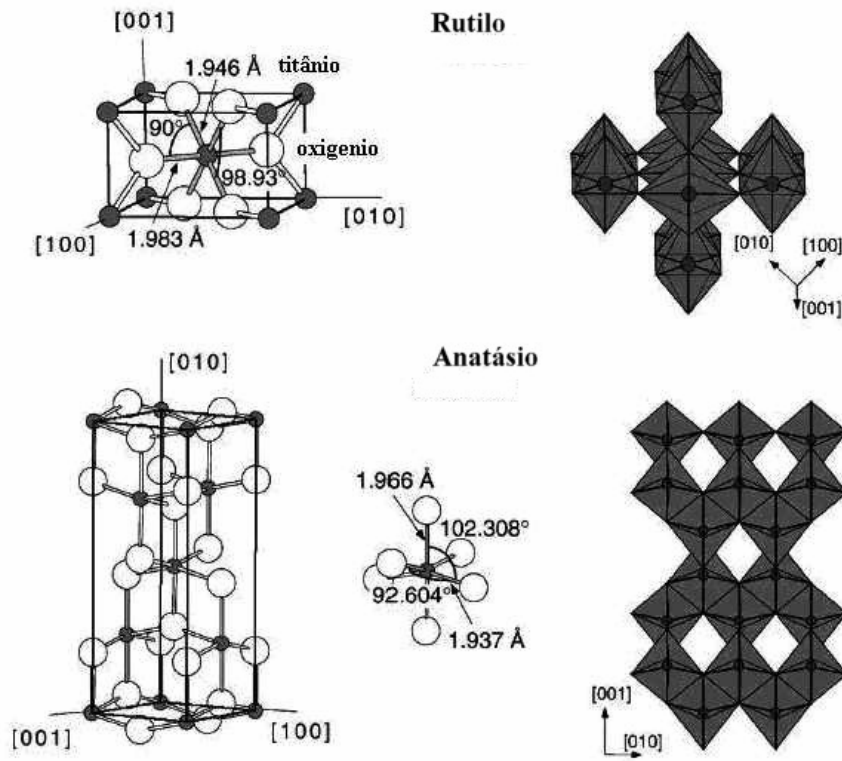


Figura 4. Estrutura cristalina do rutilo e anatásio [40].

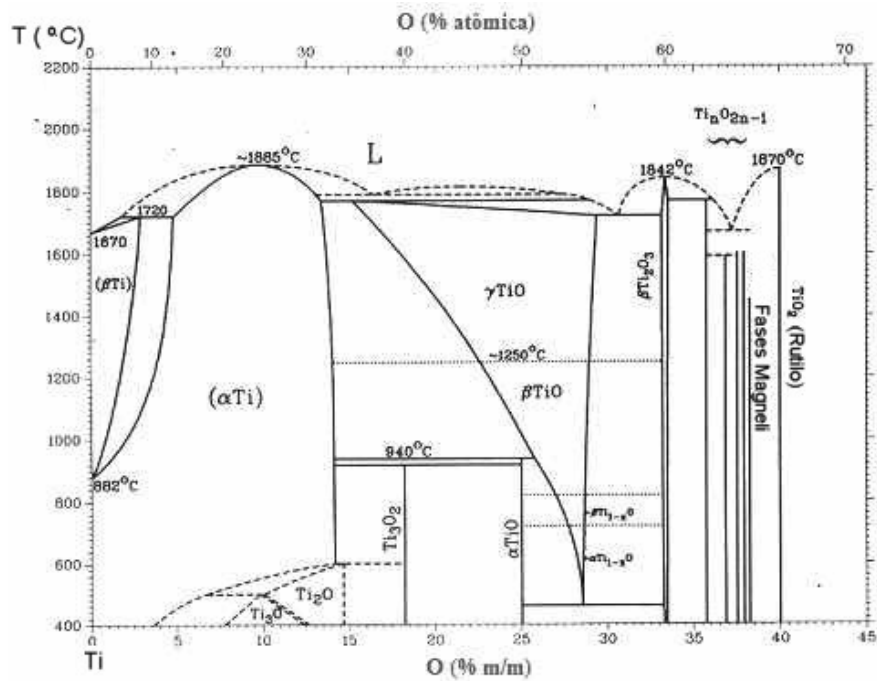


Figura 5. Diagrama de fase titânio - oxigênio [42].

A primeira fase intermediária  $TiO$ , corresponde a todas as formas  $TiO_x$  com  $0,7 < x < 1,3$  (~18-29,4% m/m). A próxima fase intermediária está baseada na composição  $Ti_2O_3$  (~33 a ~34% m/m). Antes da região de formação do  $TiO_2$  (~40% m/m) forma-se uma fase com menor teor de oxigênio, a série de óxidos de titânio,  $Ti_nO_{2n-1}$ , que engloba, o intervalo de  $n = 3-10$  (~36% m/m), e compreende uma grande variedade de espécies. As fases denominadas magnéli com  $n = 4-10$  (~37 a ~39% m/m) corresponde a uma série homóloga de óxidos, desde  $Ti_4O_7$  [42].

### 2.7.3. A energia de superfície nos implantes.

Qualquer tratamento de superfície cujo o processo envolva transferência de energia pode alterar a energia livre de superfície  $\gamma$  do material, modificando assim as características de molhabilidade desta superfície e conseqüentemente sua funcionalidade biológica [37,43,44].

Estudos têm sido realizados com o intuito de explicar a influência da energia de superfície de um material de implante sobre o comportamento celular. A teoria mais plausível é a de que a energia de superfície tem um efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são adsorvidas sobre uma superfície e importantes durante o processo de adesão celular [45].

Lawrence et al. [46,47,48] têm estudado a correlação entre energia de superfície e resposta celular para superfícies modificadas por feixe de laser, onde a rugosidade passa a ser um fator influente nas características de molhabilidade destas, conforme segue na equação de Wenzel:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} \cos\theta_w/r) \quad (2)$$

onde:  $\gamma_{SL}$  = energia de superfície na interface sólido-líquido;

$\gamma_{SV}$  = energia de superfície na interface sólido-vapor;

$\gamma_{LV}$  = energia de superfície na interface líquido-vapor;

$r$  = fator rugosidade definido pela razão entre a área superficial real e aparente; e

$\theta_w$  = ângulo de contato da molhabilidade da superfície rugosa.

Lawrence [46] aponta que o aumento da molhabilidade na superfície de Ti6Al4V modificada pelo feixe de laser é desproporcional ao aumento da rugosidade gerada. Isto possivelmente é devido à outros fatores como concentração de oxigênio na camada externa da superfície e à própria energia de superfície relativa à nova microestrutura formada. Em 1994, Keller [16] estudou a molhabilidade de superfícies de implantes confeccionados com

Ti cp e Ti6Al4V e não detectou diferenças significantes nas medidas de ângulo de contato entre os dois tipos de material.

#### 2.7.4. A morfologia na superfície dos implantes.

O objetivo principal de se promover uma textura superficial em um implante é aumentar a área de contato com o tecido ósseo a ser formado, promovendo assim um aumento na capacidade e estabilidade da retenção do implante sob esforço mecânico [35].

Diferentes rugosidades podem ser observadas em implantes no mercado internacional no ano de 1993, conforme apresentado na Tabela 9 [49].

**Tabela 9.** Rugosidades de implantes existentes no mercado [49].

IMPLANTE	MATERIAL	SUPERFÍCIE	Ra ( $\mu\text{m}$ )
Osteobond	Ti cp	hidroxiapatita	2,94
IMZ	Ti cp	hidroxiapatita	2,76
Micro-Vent	Ti cp	hidroxiapatita	1,89
Bio-Vent	Ti cp	hidroxiapatita	1,76
Implamed	Ti cp	hidroxiapatita	1,69
Calcitek	Ti cp	hidroxiapatita	1,59
IMZ	Ti cp	Plasma-spray de Ti	1,82
Implamed	Ti cp	usinada	0,54
3i	Ti cp	usinada	0,67
Nobelpharma	Ti cp	usinada	0,53
Core-Vent	Ti6Al4V	usinada	1,21
Screw-Vent	Ti6Al4V	usinada	0,56
Mini 3i	Ti6Al4V	usinada	0,41

Os processos de modificação de superfície mais convencionais em implantes comercializáveis atualmente são jateamento com granulados abrasivos e ataque químico, onde estudos clínicos comparativos com superfícies usinadas apesar de não mostrarem diferenças significativas de perda óssea sob carga, as contaminações de cromo, silício e alumínio podem ser detectadas na superfície [50].

Buser et al. [51] em estudo biomecânico em porcos mostraram a superioridade na resistência ao torque para implantes osseointegrados com superfícies modificadas por jateamento com areia e ataque químico, com relação aos implantes osseointegrados com a superfície usinada, corroborando assim com a importância do aumento de área superficial na capacidade de retenção do dispositivo.

Wennerberg et al. [52], em estudo com superfícies de diferentes rugosidades obtidas por jateamento com diferentes tamanhos de partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraram que implantes rugosos apresentam maior contato com tecido ósseo do que aqueles lisos. Porém, diferentes porcentagens da área superficial tratada com adesão de tecido ósseo mineral

ocorreram entre as superfícies jateadas com partículas de tamanhos diferentes, sugerindo a existência um grau ótimo de rugosidade para o grau pretendido de osseointegração.

Preocupados com a irregularidade topográfica promovida pelo processo de jateamento, o qual resulta em acentuada quantidade de pontas afiadas e cantos vivos onde concentrações de tensão ocorrem quando o implante é ativado mecanicamente, Li et al. [53], modificaram a superfície com um ataque ácido após o jateamento, regularizando e arredondando os contornos da topografia, verificando também a redução na liberação de ions titânio por meio de ensaio de corrosão e principalmente a diminuição na quantidade de partículas do abrasivo incrustadas na superfície do implante devido ao processo de jateamento. Isto demonstra a preocupação com o tipo de topografia e contaminação que os processos de modificação de superfície podem gerar.

## 2.8. O processo laser como modificador de superfície.

### 2.8.1. O laser.

O nome *laser* significa “Light Amplification by Stimulated Emission Radiation”. O princípio de amplificação está na criação de uma grande população de elétrons, átomos, íons ou moléculas, estimulados a saírem do seu estado natural para um estado de maior energia (estado excitado). Quando retornam ao seu estado original, estes elétrons emitem fótons com uma energia correspondente a energia de transição entre os níveis eletrônicos do átomo. Através de um processo em cadeia, uma avalanche de emissões estimuladas de fótons e a amplificação do fenômeno acontecem. O feixe de fótons criado pode ser transmitido através de um espelho semi-transparente. Além disso, a luz emitida é monocromática e direcional, permitindo assim se obter um foco extremamente preciso. O espectro eletromagnético cobre mais de 12 ordens de grandeza, que vai desde as ondas de rádio até as radiações X e  $\gamma$ . A faixa de radiação luminosa, onde se insere o laser, no espectro eletromagnético pode ser vista na Figura 6 [54].

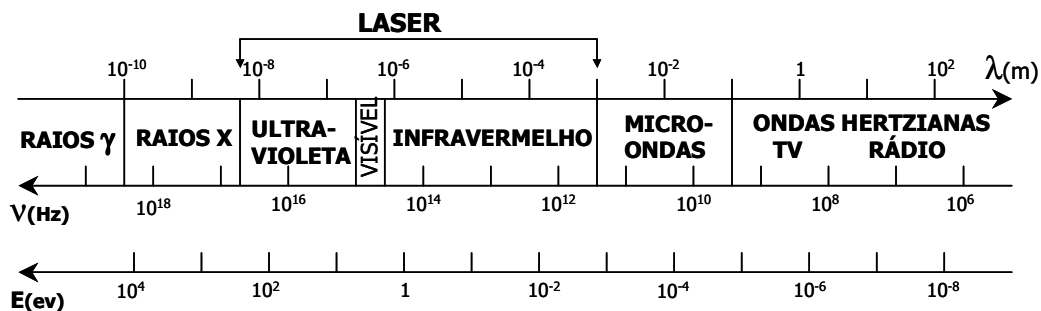


Figura 6. Faixa do espectro da radiação luminosa [54].

O feixe de laser pode ser focalizado em diâmetros quase micrométricos, conseguindo com isto densidades de potência acima de  $10^{10}$  W/m<sup>2</sup>. Tais densidades são fundamentais para se obter modificações de superfície em sólidos. Dois tipos de laser de alta potência são disponíveis no mercado. O primeiro tipo é o laser de onda contínua de CO<sub>2</sub> com uma potência máxima na faixa de kW e comprimento de onda de 10,6 μm. A eficiência deste tipo de laser é em torno de 10%, a qual é relativamente alta em comparação ao outro tipo de laser, ou seja, laser pulsado. Este segundo tipo de laser, onde o mais comum é o Nd:YAG possui comprimento de onda de 1,06 μm e opera em modo chaveado, porém em altíssimas frequências que o aproximam de um modo contínuo. A principal desvantagem deste tipo de laser está na sua baixa eficiência, que é cerca de 0,2 a 3%. Ambos os lasers, CO<sub>2</sub> e Nd:YAG, podem ser usados em aplicações de corte, solda e modificação de superfície. Até recentemente somente o laser de CO<sub>2</sub> era usado para modificar superfícies. Com o advento do laser de alta potência de Nd:YAG no mercado esta limitação foi eliminada, existindo uma tendência atual nas indústrias da troca do laser de CO<sub>2</sub> pelo laser de Nd:YAG. Isto se deve pela vantagem de transporte do feixe por fibras óticas flexíveis, a maior absorção do laser pelo metal e maior controle na largura temporal dos pulsos para este último tipo, o que compensa a sua menor eficiência com relação ao laser de CO<sub>2</sub> [55].

### 2.8.2. O processo de emissão laser.

Átomos, moléculas ou íons podem emitir/absorver fótons no intervalo de frequências ópticas do espectro eletromagnético, valendo a seguinte relação:

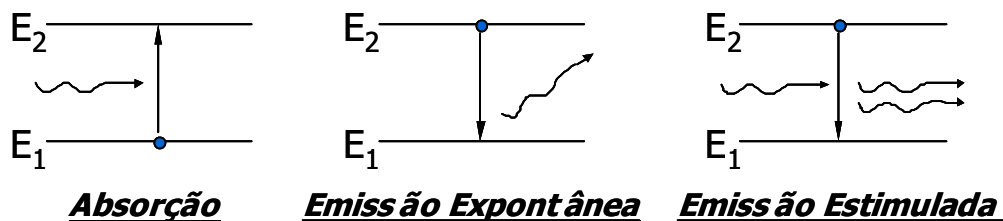
$$h\nu_{21} = E_2 - E_1 \quad (3)$$

São três os processos de interação da radiação eletromagnética com um sistema atômico:

1. Absorção – o meio atômico submetido ao campo absorve fóton saindo do estado de energia  $E_1$  para  $E_2$  superior;
2. Emissão Espontânea – o átomo faz transição espontânea de um estado excitado  $E_2$  para  $E_1$  inferior;
3. Emissão Estimulada – em presença de um campo, um fóton com energia  $h\nu_{21}$  induz o átomo a fazer a transição de  $E_2$  para  $E_1$  inferior, emitindo um segundo fóton idêntico.

A Figura 7 apresenta o modelo da emissão estimulada contrastando com a emissão espontânea, onde na primeira os fótons emitidos têm as mesmas propriedades

como energia e direção de propagação do foton absorvido, enquanto nesta última isto não ocorre [54].



**Figura 7.** Transições Radiativas entre Níveis de Energia [54].

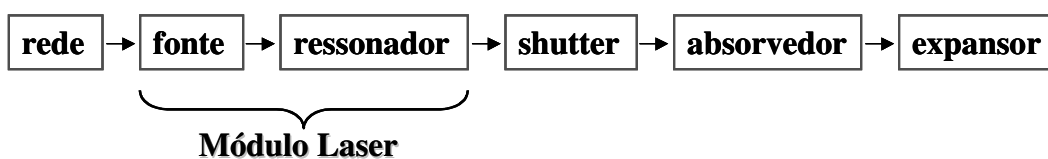
Um tipo de laser vem sendo mais utilizado atualmente, o qual se caracteriza por ser um laser ativo de estado sólido, denominado Nd:YAG (matriz hospedeira *yttrium aluminum garnet*  $Y_3Al_5O_{12}$ ;  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ ;  $\Delta\lambda \sim 4 \text{ \AA}$ ) [57].

Densidades de potência acima de  $10^{10} \text{ W/m}^2$  podem ser obtidas em feixes com diâmetros micrométricos, o que capacita o processo para modificações de superfície. Atualmente os dois tipos de laser de alta potência mais utilizados e disponíveis no mercado são: (a) o laser de onda contínua de  $\text{CO}_2$ ; e (b) o laser de onda pulsada de Nd-YAG [56].

Os parâmetros que caracterizam um feixe de laser pulsado são:

- Comprimento de onda / Frequência de emissão;
- Energia do pulso;
- Formato do pulso / Transversal eletromagnético;
- Largura do pulso / Taxa de repetição no trem de pulsos; e
- Divergência do feixe.

Os elementos necessários para a geração do feixe de laser em um equipamento podem se vistos na Figura 8:



**Figura 8.** Elementos geradores do feixe de laser [56].

Os mecanismos de interação de luz laser com tecidos não são sempre dependentes de processos ressonantes. Apesar de que os mecanismos fotoquímicos e térmicos envolvem necessariamente (ou predominantemente) absorção da energia luminosa por componentes do tecido biológico, e sua posterior transformação em outra forma de energia (por exemplo, térmica), outros processos tais como a fotoablação e os processos mediados por plasma (incluindo fotodisrupção) dependem fundamentalmente de outros fenômenos

físicos, tais como dissociação molecular, efeitos não-lineares, avalanche de elétrons, formação de plasma, ondas de choque, etc.

Os parâmetros fundamentais de controle de um feixe de laser aplicado sobre uma superfície são:

- Potência;
- Freqüência;
- Velocidade de varredura; e
- Passo.

### 2.8.3. As relações de pertinência laser:matéria.

A grande demanda de operações com laser atualmente está relacionada à processos industriais, onde a qualidade esperada está diretamente proporcional a fatores intrínsecos e extrínsecos, com implicado relacionamento entre si. O diagrama da Figura 9 oferece uma idéia da complexa malha de variáveis envolvidas na relação laser:matéria [58]:

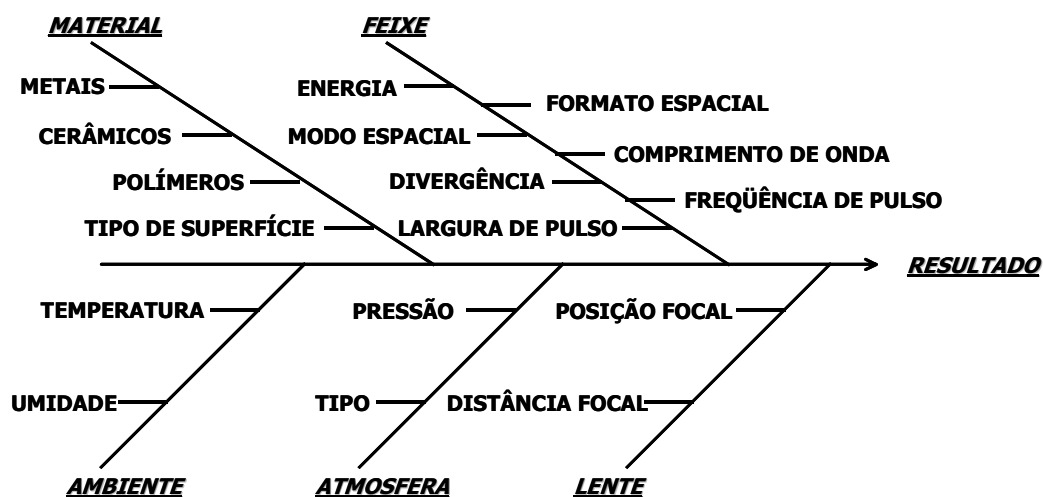


Figura 9. Diagrama das relações laser:matéria [58].

Quanto aos resultados desta interação, Kar et al. [59] propuseram um modelo bidimensional para o dano material sofrido pela superfície irradiada devido à fusão e vaporização, conforme apresentado na Figura 10:

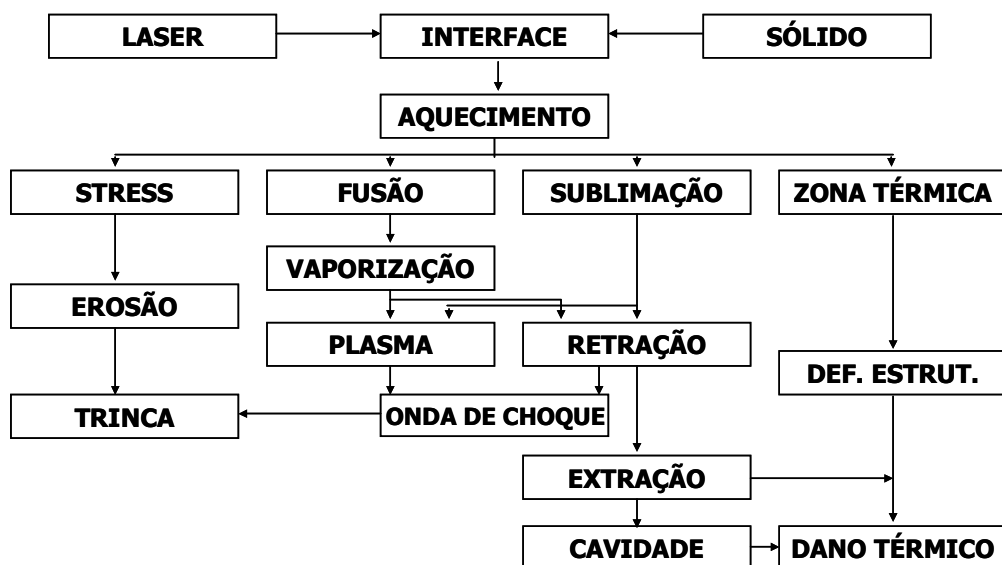


Figura 10. Efeitos da interação laser:matéria na superfície irradiada [59].

#### 2.8.4. O fenômeno da ablação por laser.

Conceitua-se *ablação* como o processo de conversão da energia eletromagnética do feixe de laser de alta potência em energia eletrônica, térmica, química e mecânica na superfície interagida do sólido. O material ejetado pode conter átomos, íons, agrupamento de matéria, elétrons e fótons. Os processos eletrônicos que conduzem à ablação são apresentados na Figura 11 [60].

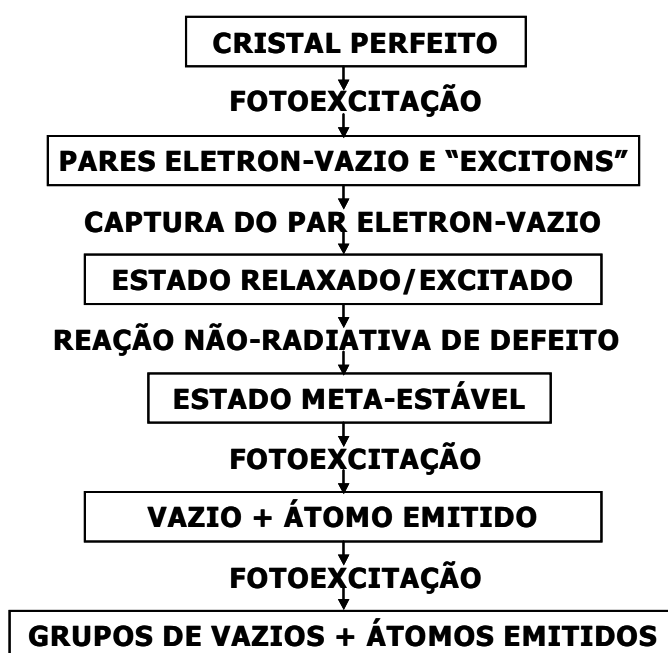
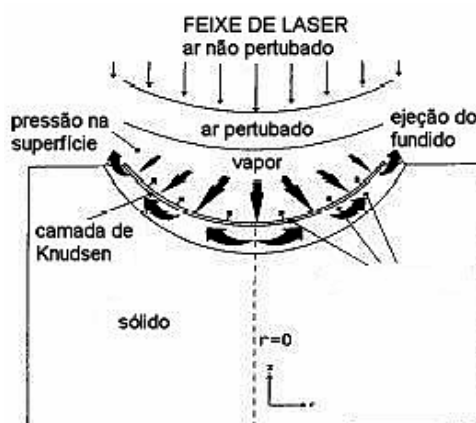


Figura 11. Processos eletrônicos que conduzem à ablação [60].

Segundo Miller [60], o mecanismo da ablação exibe as seguintes características:

- Taxas de remoção de material excedendo uma monocamada atômica por pulso deixando uma superfície residual não-estequiométrica;
- O átomo, íon ou agrupamento destes quando liberado é função da densidade de excitação eletrônica;
- Existe um fluxo limite abaixo do qual ocorre somente a emissão de partículas sem destruição da superfície original.
- Altos fluxos são acompanhados pela formação de uma tênue camada ionizada de plasma dando origem ao fenômeno ablação através da interação plasma-superfície e fotoquímica do plasma induzido por laser; e
- Onde há emissão de partículas sem dano superficial, na realidade ocorre uma induzida desorção na superfície.

No modelo proposto por Ganesh et al. [61], o sólido-alvo do feixe de laser absorve parte da luz incidente fundindo e vaporizando, gerando uma pressão contrária na superfície livre fundida, obrigando-a a escoar na direção radial, conforme apresentado na Figura 12.



**Figura12.** Diagrama esquemático do processo de ablação na perfuração de um metal [61].

A utilização de lasers contínuos ou pulsados para uma dada aplicação deve ser discutida em termos de considerações termodinâmicas de fluxo de calor. Em aplicações sobre tecidos, o circundante ao tecido aquecido pelo laser estará mais frio, de forma que o fluxo de calor ocorrerá da região irradiada para a circunvizinha, podendo acarretar danos térmicos. Para minimizar os danos térmicos é necessário minimizar o fluxo de calor, depositando energia suficiente no volume absorvedor para vaporizá-lo em menos tempo que o calor leva para se difundir. Assim, por exemplo, a água será vaporizada explosivamente, carregando o tecido remanescente junto com a pluma de ablação. Esta pluma poderá então ser removida por um sistema de sucção ou por um fluxo de água (Figura 13) [62].

	TEMPERATURA (°C)	EFEITO BIOLÓGICO
	37	NORMAL
• destruição de ligações • alterações nas membranas	42	HIPERTERMIA
• fração do tecido sofre necrose • redução na fração de células sobreviventes	50	REDUÇÃO NAS ATIVIDADES DE ENZIMAS, IMOBILIDADE CELULAR
• necrose • empalidecimento do tecido • destruição do equilíbrio de concentrações químicas	60	DESNATURAÇÃO DE PROTEÍNAS E COLÁGENO, COAGULAÇÃO
• grande aumento de volume, bolhas de gás, rupturas mecânicas • decomposição térmica • vapor gerado carrega o excesso de calor e evita o aumento de temperatura do tecido adjacente	80	PERMEABILIZAÇÃO DE MEMBRANAS
• escurecimento do tecido • fumo	100	VAPORIZAÇÃO, ABLAÇÃO
• pode ser evitado pelo resfriamento do tecido com gás ou água	> 150	CARBONIZAÇÃO
• derretimento do tecido	> 300	FUSÃO

Figura 13. Efeitos térmicos da radiação laser [62].

Uma série de modelos matemáticos tem sido formulada para relacionar as propriedades do feixe de laser incidente com as propriedades do material alvo e o comportamento da temperatura com o tempo de irradiação da superfície irradiada por laser onde o processo de ablação acontece [59-70]. Um dos modelos que mais se ajustou com relação aos dados experimentais em alguns metais como alumínio, cobre, prata e titânio foi o formulado por Shen [63] conforme segue:

Temperatura na superfície - (a) Antes da fusão:  $T_w(t) = T_0 + A_s I [2t/c_s \rho_s k_s]^{1/2}$ ;  $\delta(t) = [2\lambda_s t]^{1/2}$  (4)

(b) Após a fusão:  $T_w(t) = [C_0 + (2\lambda_L A_L^2 I^2 / k_L^2) t]$ ; (5)

$\delta_L(t) = (k_L / A_L I) T_w(t)$ ; (6)

$\delta_s(t) = (\rho_s L / A_L I T_m) [\lambda_s + (T_m k_s / \rho_s L)] T_w(t)$  (7)

$C_0 = T_m^2 - (\lambda_L k_s^2 A_L^2 / \lambda_s k_L^2 A_s^2) (T_m - T_0)^2$  (8)

Onde:  $k$  = condutividade térmica;

$\lambda$  = difusividade térmica;

$A$  = absorvância;

$\rho$  = densidade;

$c$  = capacidade calorífica;

$\delta(t)$  = função temporal da profundidade de penetração da temperatura;

$I$  = intensidade do feixe de laser;

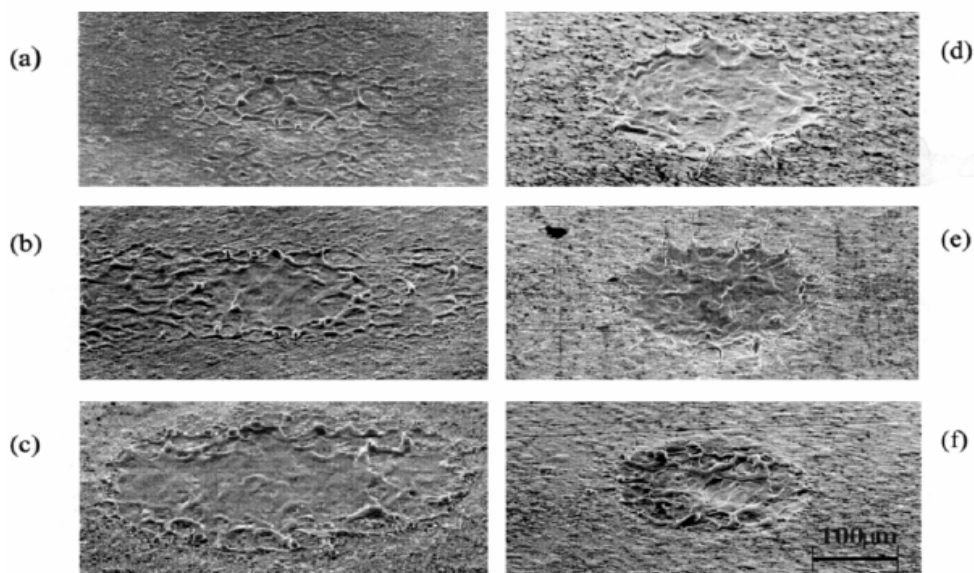
$T_m$  = temperatura de fusão;

$T_w$  = temperatura na superfície.

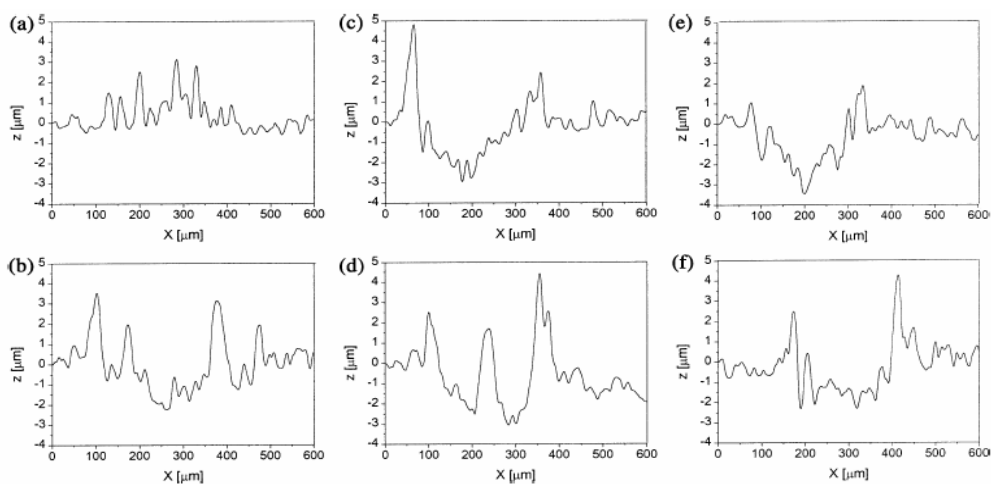
### 2.8.5. A modificação de superfície por laser.

Um estudo experimental sobre a influência da intensidade do feixe de laser na topografia da superfície irradiada de amostras de titânio foi realizado por György [71]. As

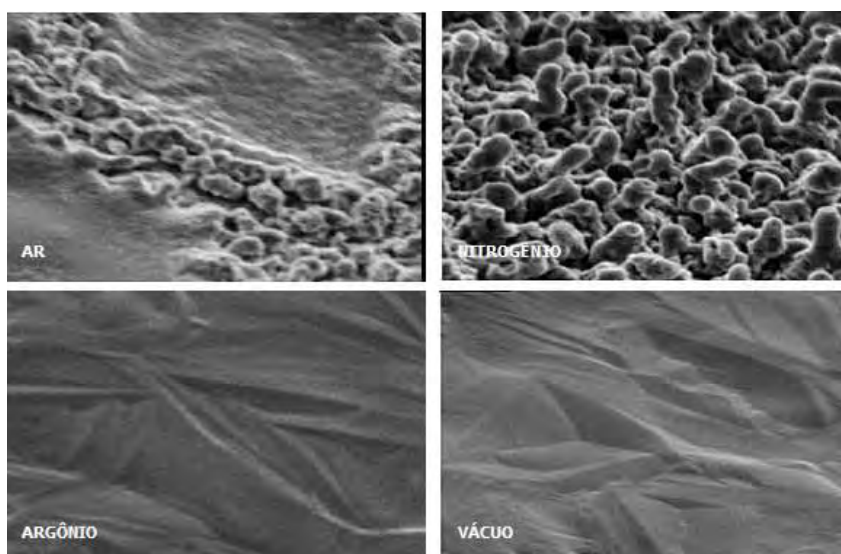
Figuras 14 e 15 apresentam as diferenças na topografia final em função da variação na intensidade do feixe de laser aplicado por György. Porém, o tipo de atmosfera envolvendo o processo de irradiação por laser também influencia as características finais da superfície exposta ao feixe, tendo sido também demonstrado por György [72] conforme Figura 16.



**Figura 14.** Micrografias por MEV de superfícies irradiadas por laser com energia de pulso de 7,8 mJ e distância lente-superfície de: (a) 91mm; (b) 94mm; (c) 96mm; (d) 98mm; (e) 100mm; e (f) 100mm com energia de pulso em 5.7 mJ [71].

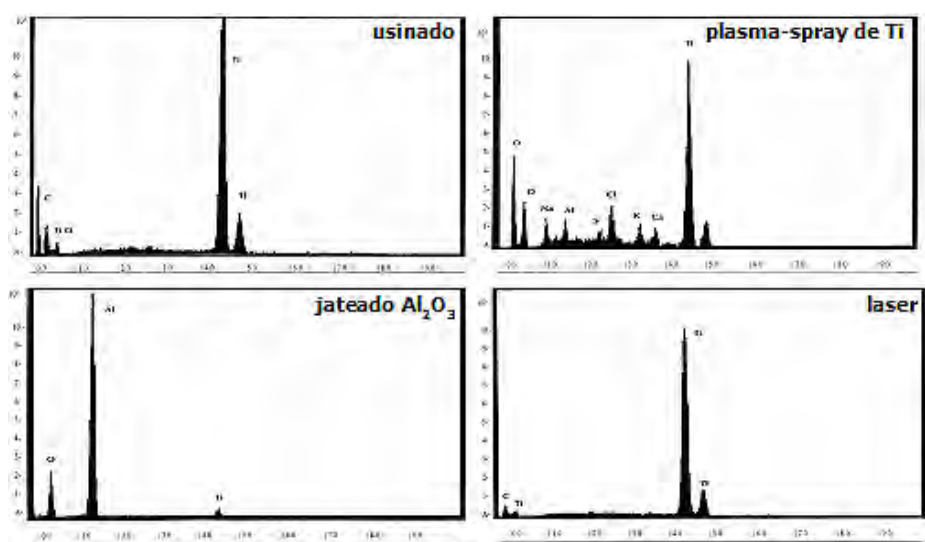


**Figura 15.** Perfis de superfícies irradiadas por laser com energia de pulso de 7,8 mJ e distância lente-superfície de: (a) 91mm; (b) 96mm; (c) 98mm; (d) 100mm; (e) 100mm com energia de pulso em 5.7 mJ; e (f) 90mm [71].



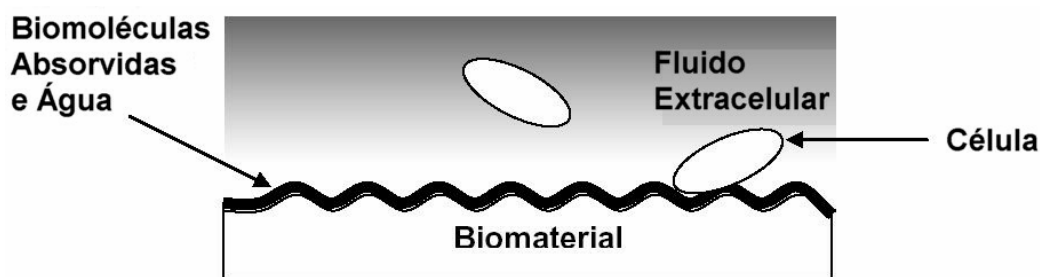
**Figura 16.** Micrografia por MEV de superfícies irradiadas por laser em meios gasosos [72].

Considerando a justificativa básica de se modificar a superfície de um implante pelo aumento da área de sua superfície ativa [35], todo e qualquer processo para tal deverá ser o mais limpo possível quanto à contaminação residual deixada. Gaggl et al. [73] apresentaram um estudo comparativo realizado entre a superfície modificada por laser e aquelas modificadas pelos processos mais utilizados nos implantes existentes no mercado, onde o processo laser se mostra como o mais limpo de todos. Isto pode ser visto na Figura 17.



**Figura 17.** Análise por EDS de superfícies modificadas de implantes [73].

Fatores não menos importantes que o topográfico e o aumento de área de superfície, tais como energia e físico-química de superfície, devem ser levados em conta, principalmente quando se trata do processo laser de modificação. Isto se deve ao fato de que este processo se caracteriza, como já abordado anteriormente neste capítulo, por aquecimento e resfriamento rápido e localizado envolvendo fusão e vaporização da superfície irradiada (ablação). A topografia relaciona-se com a morfologia e a rugosidade da superfície, e a energia de superfície dependerá das fases presentes. As fases formadas na superfície determinarão o tipo de interação célula/superfície mediada pela intervenção das camadas de biomoléculas mais água [74,75], conforme esquema apresentado na Figura 18.



**Figura 18.** Interação na superfície do biomaterial [26].

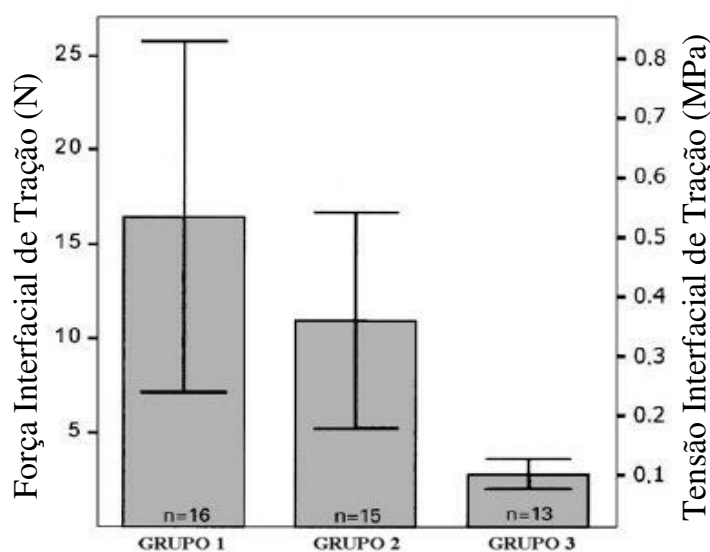
Referente à rugosidade da superfície irradiada, esta depende tanto dos parâmetros do feixe de laser quanto ao tipo do meio gasoso no qual o processo ocorre [71,72]. Procurando determinar tais correlações alguns pesquisadores têm publicado seus estudos nesta direção em titânio [76-81] apontando a importância da correlação entre intensidade, velocidade de varredura, e frequência do feixe de laser na formação de estruturas tridimensionais na superfície irradiada, na espessura da camada de óxido e na ocorrência de trincas.

Para o objetivo deste trabalho, é importante correlacionar a topografia da superfície com a sua capacidade de osseointegração (conceito já descrito anteriormente). Neste contexto, Ronold et. Al. [82] apontaram que além da rugosidade outros fatores devem influenciar a osseointegração ou a partir de um determinado valor, a rugosidade passa a ter uma influência inversa na capacidade de retenção do implante na estrutura óssea. Isto foi demonstrado através de corpos de prova de titânio implantados em coelhos por 8 semanas e ensaiados mecanicamente por teste de arrancamento, cuja a resistência a tração correlacionada com a rugosidade e área de superfície do corpo de prova pode ser visto na Tabela 10 e Figura 19.

Estas conclusões de Ronold et al.[82] foram confirmadas por Mustafa et al. [83] em ensaio "in vitro" para análise de adesão celular.

**Tabela 10.** Parâmetros de superfície dos implantes [82].

GRUPO	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE	$S_a$ ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>	$S_l$ ( $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	$S_{dr}$ <sup>c</sup>
1	180–220 $\mu\text{m}$ TiO <sub>2</sub>	3.90	56.79	2.15
2	180–220 $\mu\text{m}$ TiO <sub>2</sub> /0.01 M HCl	5.07	85.18	3.00
3	180–220 $\mu\text{m}$ TiO <sub>2</sub> /1 M HCl	11.03	132.21	5.58

<sup>a</sup> Desvio médio aritmético da superfície<sup>b</sup> Altura máxima pico/vale da superfície<sup>c</sup> Aumento da área de superfície**Figura 19.** Ensaio de tração dos grupos da Tabela 9 [82].

De um modo geral, a modificação de superfície por laser aumentando a área superficial do implante sugere uma retenção maior do implante na matriz óssea formada ao seu redor, o que Cho et al. [84], Müller et al. [85], Götz et al. [86], Karacs et al. [87], Hallgren et al. [88] por meio de ensaio “in vivo” e ensaios de torque e de cisalhamento comprovaram.

Entretanto existe um outro fator de importância que está relacionado à energia de superfície que é o grau de molhabilidade da mesma. Hao et al. [89] concluíram em seu estudo com zircônia que a molhabilidade foi influenciada mais pelas mudanças microestruturais e quantidade de oxigênio do que pela rugosidade superficial. Um aumento na molhabilidade dos implantes é obtido pela nitretação da superfície de Ti cp [90], e o nitreto de titânio é considerado pela Food and Drugs Administration como um material biologicamente inerte e adequado ao uso em implantes de titânio e suas ligas [91]. Dinca et al. [92] comprovaram a não atividade citotóxica, a baixa adesão de microorganismo apesar do aumento da molhabilidade em relação ao titânio puro e aumento da resistência à corrosão em ligas NiTi preparadas por processo a laser, comprovando a resposta biológica

promissora para a nitretação em superfícies de implantes. Anteriormente ao trabalho de Dinca et al.[92], György et al. [93] já havia demonstrado que por meio de feixe de laser pulsado em atmosfera de  $N_2$ , a fase preponderante na superfície do titânio é  $\delta'$ - $Ti_2N$ , sugerindo ser esta fase a responsável pelo aumento da molhabilidade em relação ao Ti apontado por Dinca [92] e confirmando a suposição de Hao [89] de que a influência sobre a molhabilidade é maior pela microestrutura do que pela rugosidade da superfície irradiada.

Kloosterman em 1998 [94] ofereceu um capítulo inteiro em sua tese de doutorado sobre o processo de nitretação a laser em titânio, onde questões referentes a microestrutura como fases, morfologia dos grãos e formação de defeitos como trincas estão relacionadas aos parâmetros do feixe aplicado sobre a superfície irradiada.

## **2.9. A modificação de superfície por recobrimento com apatitas.**

### **2.9.1. O que são apatitas?**

APATITA é um nome genérico de um importante grupo de minerais, cuja composição geral é fosfato de cálcio podendo ser hidratado e/ou conter flúor e/ou cloro. É uma importante fonte de fósforo na produção de fosfatos para a agricultura. Apesar de sua pouca dureza é usado como gema em função de suas colorações. Apatita é um nome genérico para vários fosfatos de cálcio, tais como fluorapatita, cloroapatita, carbonato-fluorapatita e hidroxiapatita. Estes minerais são de difícil identificação por métodos expeditos, daí o uso do nome genérico apatita. A hidroxiapatita, identificada pela fórmula  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , é um dos poucos minerais sintetizados pelo corpo humano, sendo o componente principal da estrutura óssea e do esmalte dos dentes. No geral, na literatura, o termo apatita é usado para se referir à fluorapatita [95].

A Figura 20 apresenta um cristal de Apatita [96], e na tabela 11 são apresentadas algumas de suas propriedades físico-químicas.



**Figura 20.** Cristal de apatita com hábito prismático [96].

**Tabela 11.** Propriedades físico-químicas de um cristal de apatita [96].

PROPRIEDADES	VALORES
Fórmula Química	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$
Composição	Fosfato de cálcio e flúor/cloro. 41,8% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 55,0% $\text{CaO}$ , 1,2% $\text{F}$ , 2,3% $\text{Cl}$ , 0,6% $\text{H}_2\text{O}$
Cristalografia	Hexagonal
Classe Cristalográfica	Bipiramidal hexagonal
Hábito	Hexagonal, granular, tabular, compacto
Clivagem	Imperfeita {0001}
Dureza	5 mohs
Densidade	3,1-3,2 $\text{g/cm}^3$
Fluorescência	Amarelo-alaranjado e termoluminescência branco-azulada
Brilho	Vítreo a subresinoso
Cor	Usualmente incolor, podendo ser branco, azul-esverdeado, violeta-azulado, amarelo, marrom, cinza, vermelho
Associação	Associada a quartzo, feldspato, turmalinas, muscovita, berilo, entre outros

Como um composto químico, o conceito de apatita é mais expansivo quanto aos componentes possíveis [97-99]. A fórmula genérica abaixo representa os arranjos possíveis para uma molécula de apatita:



Onde:  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Na}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$

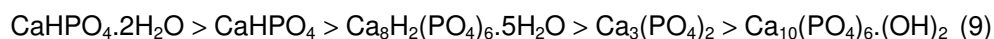
$\text{ZO} = \text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{VO}_4^{2-}$ ;  $\text{SiO}_4^{4-}$

$\text{X} = \text{F}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{O}_2^-$

Quando  $\text{M} = \text{Ca}$ ,  $\text{ZO}_4 = \text{PO}_4$  e  $\text{X} = \text{OH}$ , tem-se a hidroxiapatita.

### 2.9.2. A hidroxiapatita.

Dentre todos os fosfatos cálcicos, a hidroxiapatita possui a menor taxa de biodegradação, ou seja, reabsorção pelo organismo animal, onde a seqüência abaixo representa a ordem na taxa de reabsorção [100,101]:



A razão molar Ca/P serve para classificar os fosfatos de cálcio, onde aqueles com razão entre 0,5 e 2,0 podem ser obtidos por processo de precipitação a partir de soluções contendo tais íons. A Tabela 12 apresenta os diversos fosfatos de cálcio discriminados pela razão Ca/P [102]:

**Tabela 12.** Fosfatos de cálcio e suas razões Ca/P [102].

Ca/P	FÓRMULA	NOME	ABREVIÇÃO
2,00	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tetracálcico	TTCP
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$	Hidroxiapatita	HA
≈1,67	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$	Hidroxiapatita deficiente em cálcio	ACP
1,50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tricálcico ( $\alpha, \beta, \gamma$ )	TCP
1,33	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fosfato octacálcico	OCP
1,00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado	DCPD
1,00	$\text{CaHPO}_4$	Hidrogeno fosfato de cálcio	DCP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pirofosfato de cálcio	CPP
1,00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pirofosfato de cálcio dihidratado	CPPD
0,70	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})\text{O}_2$	Fosfato heptacálcico	HCP
0,67	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	Dihidrogeno fosfato tetracálcico	TDHP
0,50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM
0,50	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Metafosfato de cálcio	CMP

Sendo o principal constituinte mineral da estrutura óssea, a hidroxiapatita vem sendo extensivamente estudada e utilizada como material para a inclusão permanente em estruturas ósseas defeituosas ou anômalas nas cirurgias de reparação óssea em função sua performance como biomaterial (biocompatível, bioativa e osteocondutora) [103]. Bhaskar et al. [104] em 1971 estudaram a interface entre estes compostos e a estrutura neo-óssea formada, demonstrando através da resposta obtida pelo organismo quanto ao tipo de formação óssea em contato, que a biocompatibilidade destas cerâmicas efetivamente era maior do que a dos óxidos até então utilizados ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$ ).

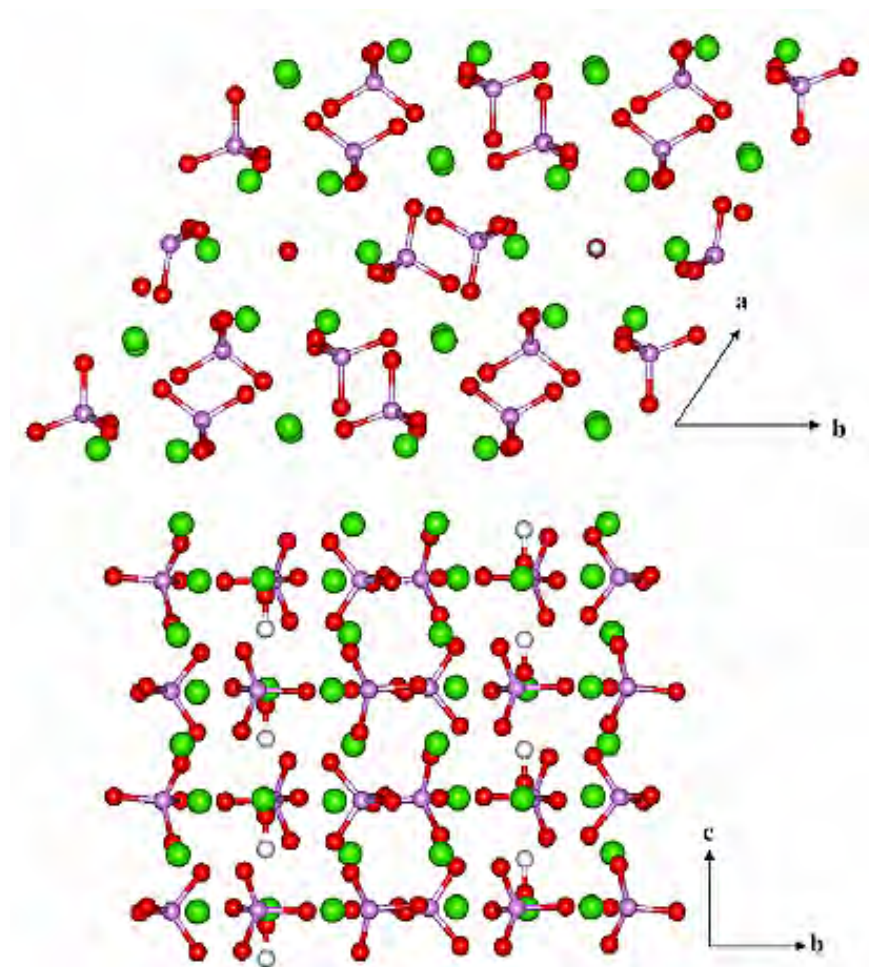
Na década de 80, a revisão de literatura feita por Alexander et al. [105] realizada sobre fosfatos de cálcio, seus possíveis processos de obtenção, suas condições termodinâmicas de equilíbrio em soluções e no estado sólido, e suas possíveis aplicações no processo de reconstrução do tecido ósseo, relacionado-as com o tecido calcificado obtido em contato, direcionou a atenção dos clínicos para estes compostos quanto à possibilidade não só de reconstrução estrutural, mas também na regeneração tecidual para regiões em pequenos ossos (crânio e face) exaustivamente exigidas por cargas mecânicas. Destes estudos, a hidroxiapatita se sobressaiu como material de preenchimento com elevada compatibilidade de formação de novo tecido e alta capacidade de resistência mecânica na região do antigo defeito.

Na década de 90, estudos comparativos da hidroxiapatita com novas cerâmicas, no caso o fosfato tetracálcico ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ), foram realizados por Driessens [106] e Klein et al. [107], caracterizando o início de um período de interesse clínico por mais informação científica sobre tais compostos de maneira a correlacioná-los melhor com o tipo de aplicação médica pretendida.

O estudo das cerâmicas a base de fosfatos de cálcio, com aplicações na regeneração óssea, no presente momento exige um volume razoável de informações científicas para que uma correlação adequada do processo de obtenção (suas variáveis de controle termodinâmico, químico e de cristalinidade) com o comportamento reativo do organismo vivo ocorra. Controvérsias sobre tal correlação são presentes na bibliografia existente pela falta de unificação dos métodos empregados nas investigações, as quais são muito recentes, conforme apontou McIntyre [108] quando do seu estudo sobre compósitos a base de fosfatos de cálcio aplicados na correção de grandes defeitos ósseos. Este estudo serviu de marco para chamar a atenção dos pesquisadores, tanto da área de engenharia cerâmica como da área biomédica, na importância do relacionamento entre os protocolos de aplicação e os procedimentos de caracterização dos produtos.

A hidroxiapatita biológica, tal como encontramos na estrutura óssea dos vertebrados, possui uma estrutura cristalina hexagonal pertencendo ao grupo espacial  $P6_3/m$ , com parâmetros de rede  $a = b = 9,36 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,78 - 6,90 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Na configuração espacial e estrutural da hidroxiapatita os grupos hidroxila são empilhados uns sobre os outros formando canais hexagonais na direção  $c$ , onde cada  $\text{OH}^-$  é coordenado por 3 íons  $\text{Ca}$  posicionados no mesmo plano  $a/b$ , conforme apresentado na Figura 21. A rotação alternada das posições de  $\text{Ca}$  no plano  $a/b$  dá a forma hexagonal aos canais. Entretanto, a hidroxiapatita sintética cristaliza em arranjo monoclinico bastante ordenado em grupo espacial  $P2_1/b$ , cuja a estrutura é uma duplicata da célula unitária hexagonal [109].

Leventouri [110] concluiu em sua pesquisa que o tipo de estrutura cristalina da hidroxiapatita biológica está relacionado ao grau de remoção dos íons  $\text{OH}^-$  de suas posições no canal. Afirmou ainda que estas diferenças entre as estruturas cristalinas da hidroxiapatita biológica e sintética podem ser melhor identificadas através da pesquisa em escala nano já que a hidroxiapatita biológica é nano-estruturada, e sendo assim, possui propriedades físicas, químicas e elétricas específicas. Este conceito também foi anteriormente sugerido por Pasteris et. al. [111] que detectaram elevada concentração de  $[\text{OH}^-]$  na hidroxiapatita mineral (geológica), alta mas muito variável na hidroxiapatita sintética, concentração baixa variável para moderada na hidroxiapatita do esmalte do dente e concentração extremamente baixa na hidroxiapatita de ossos de camundongo. De um modo geral, maior concentração de  $[\text{OH}^-]$  maior cristalinidade da hidroxiapatita.



**Figura 21.** Vistas de topo e lateral da estrutura da hidroxiapatita mostrando os grupos OH em canais hexagonais circundados por íons Ca ( O=vermelho; Ca=verde; P=violeta, H=branco) [109].

As propriedades da hidroxiapatita variam de acordo com o seu método de obtenção e da forma estrutural final do produto [95]. Como exemplo disto, os trabalhos de Jarcho et. al. [112] e Akao et. al. [113] sobre propriedades mecânicas da hidroxiapatita apresentaram enorme discrepância entre si quanto aos valores de resistência à compressão.

Partindo de uma hidroxiapatita de alta pureza na forma de pó com tamanho de partícula entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$ , a Tabela 13 apresenta os dados compilados pelo NIST Material Science & Engineering Laboratory - Polymers Division [114].

**Tabela 13.** Dados obtidos de uma hidroxiapatita granulada [114].

PROPRIEDADE	VALOR	INCERTEZA	No. MEDIDAS	REFERÊNCIA
Cálcio (fração em massa)	39,15%	0.01 %	20 medidas repetidas	115
Fósforo (fração em massa)	18,18%	0.04 %	20 medidas repetidas	115,116
Taxa Ca/P (molar)	1,664	0.005 %	Baseado nas determinações das frações em massa de cálcio e fósforo	-----
Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	18,3	0.03	12 medidas repetidas	117,118
Solubilidade termodinâmica do produto ( a 37 °C, Ksp)	2,03x10 <sup>-59</sup>	0.71 x 10 <sup>-59</sup>	12 suspensões equilibradas por 60 d	117,118
Hidrogenofosfato (fração em massa)	0.592 %	0.030 %	4 medidas repetidas	117,119
Carbonato (fração em massa)	0.032 %	0.002 %	12 medidas repetidas	
Água por termogravimetria em N <sub>2</sub> (fração em massa)	1.59 %	0.05 %	5 medidas repetidas	117,120,121
Água por termogravimetria em ar (fração em massa)	1.43 %	0.03 %	6 medidas repetidas	117,120,121
Água por termogravimetria em vapor (fração em massa)	1.56 %	0.03 %	3 medidas repetidas	117,120,121
Parâmetro de rede <u>a</u> (nm)	0.942253	0.000013	-----	-----
Parâmetro de rede <u>c</u> (nm)	0.688501	0.000009	-----	-----

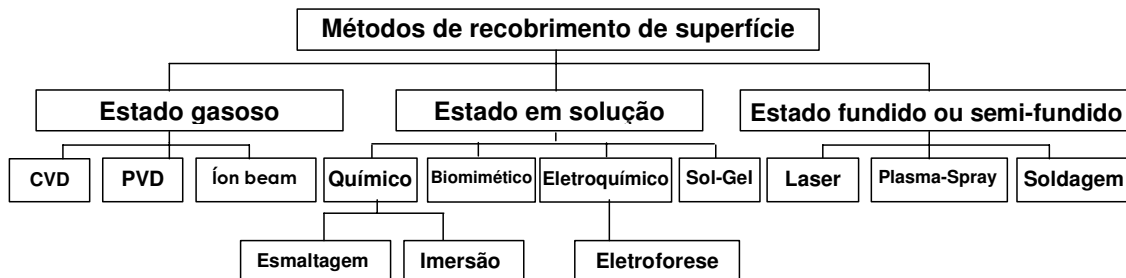
De um modo geral, quanto as propriedades da hidroxiapatita comparativamente às dos tecidos mineralizados de vertebrados, Kanazawa [98] compilou os valores apresentados na Tabela 14.

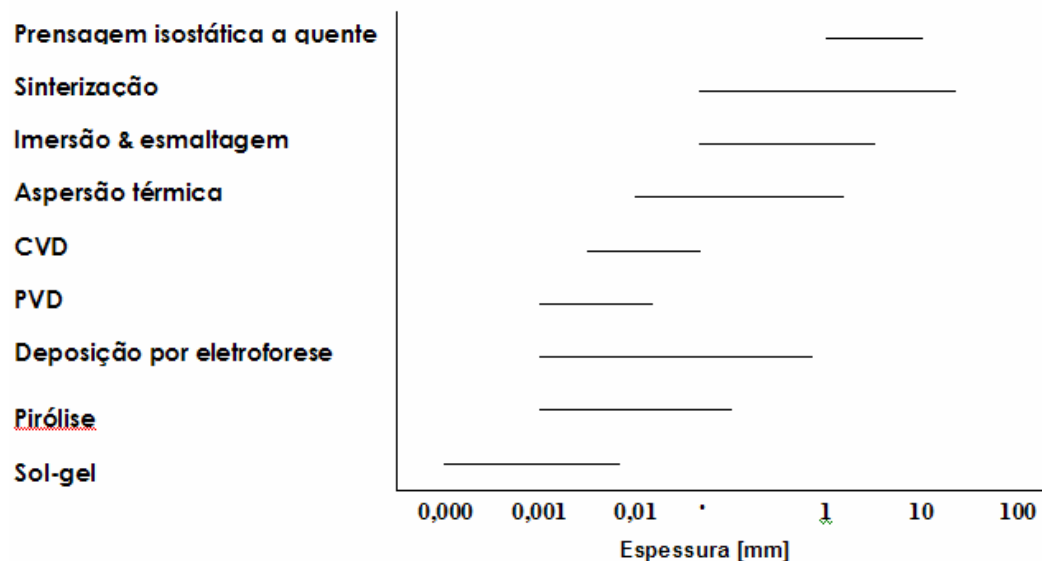
**Tabela 14.** Propriedades mecânicas da HA sinterizada e tecidos calcificados [98].

PROPRIEDADES	ESMALTE (HA: 92-97%)	OSSO (HA: 60-70%)	HA SINTERIZADA	
			Densa	Porosa
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,9-3,0	1,5-2,2	3,156	-
Densidade Relativa (%)	-	-	95-99,8	50-70
Resistência a Compressão (MPa)	250-400	140-300	270-900	30-100
Resistência a Flexão (MPa)	-	100-200	80-250	-
Resistência a Tração (MPa)	-	20-114	90-120	40
Resistência Diametral (MPa)	-	-	35-95	-
Módulo de Young (GPa)	40-84	10-22	35-120	-
Tenacidade a Fratura (MPa/m <sup>1/2</sup> )	-	2,2-4,6	0,7-1,2	-
Dureza Vickers (GPa)	3,4-3,7	0,4-0,7	3,0-7,0	-
Coefficiente de expansão (10 <sup>-6</sup> )	-	-	11-14	-

### 2.9.3. Os processos de deposição de hidroxiapatita sobre implantes.

Os processos possíveis de deposição de camadas cerâmicas sobre substratos metálicos são apresentados na Figura 22 [12]. Cada processo de recobrimento possui uma faixa típica de espessura da camada depositada. Tais faixas podem ser vistas na Figura 23 [12].

**Figura 22.** Processos de deposição de camadas cerâmicas em superfícies metálicas [12].



**Figura 23.** Espessuras típicas dos processos de revestimento [12].

Dentre estes processos, os mais utilizados para recobrir a superfície ativa de implantes são: (a) Aspersão térmica ou “Plasma-spray”; (b) químico; (c) eletroquímico; (d) Sol-Gel; e (e) Biomimético. Estes dois últimos ainda não encontram aplicação comercial, porém têm se apresentado muito promissores por oferecer uma interface camada/substrato com caráter químico e espessura de camada da ordem de micrômetros.

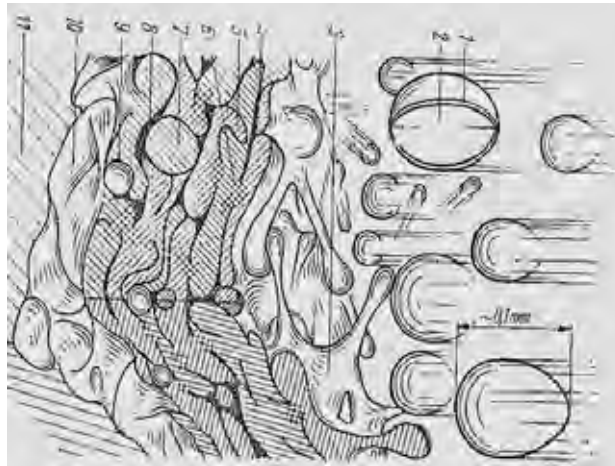
### 2.9.3.1. O processo de deposição por Aspersão Térmica.

A origem do uso da pistola de plasma na aplicação de recobrimentos finos sobre substratos metálicos, foi descoberto acidentalmente em 1970 por um estudante que utilizou a pistola de plasma para estudar recobrimentos de óxido de alumínio fundido e rapidamente solidificado sobre um substrato metálico. Ao se descobrir a excelente adesão da cerâmica ao metal, esta técnica começou a ser aplicada em recobrimentos [122].

A aspersão térmica por arco plasma consiste na deposição de um material de revestimento, metálico ou não-metálico, no estado fundido ou semi-fundido sobre o substrato. O material de revestimento pode ser na forma de vareta, arame ou pó. O processo de recobrimento por plasma consiste em uma primeira fase, que é a preparação da superfície do substrato, na qual cria-se uma certa rugosidade superficial no substrato metálico para aumentar a superfície disponível e efetuar a ligação mecânica ou química com o filme, dependendo do material cerâmico a ser depositado [122].

O material a ser depositado é arrastado por um gás inerte transportador o qual se ioniza, alcançando o estado de plasma ao passar por um arco elétrico estabelecido entre dois eletrodos, um cátodo e um ânodo. Neste estado, o gás atinge temperaturas até 20000K

dentro do arco, que diminui rapidamente entre 2000K e 3000K a 60mm do arco. Nestas condições, o material é projetado neste estado sobre o substrato metálico, onde sofre um rápido resfriamento. Quando as partículas fundidas atingem o substrato (Figura 24), elas deformam em placas finas que recobrem as irregularidades em toda a geometria da peça. Sucessivas camadas vão sendo produzidas para atingir a espessura desejada. As espessuras finais dos recobrimentos oscilam em geral entre 40 a 100  $\mu\text{m}$  [122,123].



**Figura 24.** Esquema de deposição de camada por aspersão térmica [120].

### 2.9.3.2. O processo Sol-Gel de deposição.

Os estudos sobre recobrimento de materiais bioativos sobre implantes de titânio são bem recentes. O termo “Sol-Gel” é derivado das soluções precursoras onde as partículas de interesse no recobrimento são incorporadas e assumem uma condição de suspensão coloidal. O processo de deposição via Sol-Gel possui a vantagem de capacitar a formação de camada de recobrimento com cristais de tamanhos bem pequenos e elevada resistência mecânica, possibilitando assim a formação de filmes extremamente homogêneos [124,125].

Este método tem seu mecanismo funcional para materiais inorgânicos a partir de soluções contendo compostos metálicos, sais, etc..., como fontes de cátions, a água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Nesta solução, os compostos metálicos sofrem hidrólise e policondensação formando então pequenos núcleos poliméricos (Sol) que vão se interligando às partículas coloidais formando assim um gel. Após secagem, o gel pode se transformar em uma estrutura vítrea ou cerâmica [126].

Os filmes formados pelo processo Sol-Gel são viáveis para recobrir superfícies com grandes dimensões. As vantagens dos recobrimentos de filmes finos obtidos por este método em relação aos outros métodos estão na baixa temperatura de processo, na obtenção de filmes finos de 10 Å até alguns micrômetros de espessura e no baixo custo.

Brendel e colaboradores [127], utilizando nitrato de cálcio e fenildiclorofosfina como reagentes e acetona como solvente, obtiveram uma solução viscosa que após secagem se transformou em um polímero sólido. Pela calcinação deste polímero o resultado foi a formação de HA. Já no trabalho de Russel e colaboradores [128], a solução precursora de HÁ foi obtida da composição de hidrogeno fosfato n-butil, nitrato de cálcio tetra-hidratado e metaxietanol . Breme e colaboradores [129], partiram de uma solução precursora composta de CaO, e trimetilfosfato ou trietilfosfato para a formação de HA.

Por se tratar de uma técnica recente em revestimentos, dados sobre aderência , espessura e densificação de camadas depositadas via Sol-Gel são escassos na literatura.

### **2.9.3.3. O processo Biomimético de deposição.**

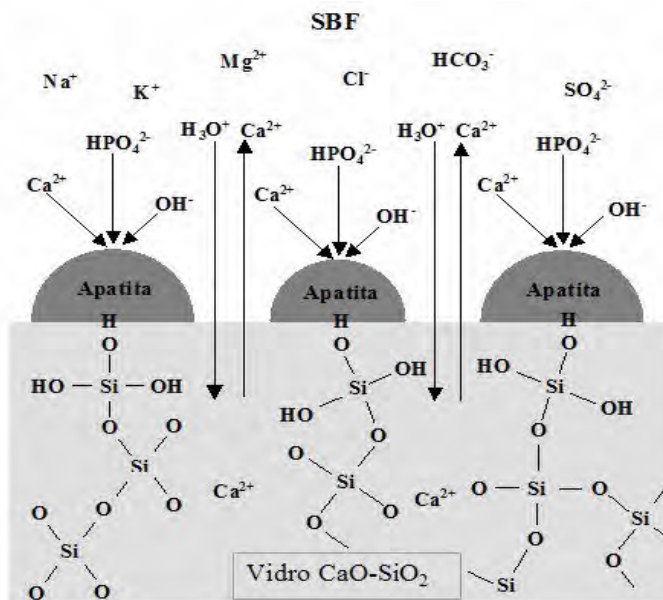
Atualmente muitos estudos sobre tratamento químico para melhorar a superfície de implantes para sua aplicação biológica estão sendo realizados. Um grande avanço foi conseguido no tratamento de superfície de implantes de titânio com soluções de NaOH ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> altamente concentrada, para produzir uma camada de hidrogel de TiO<sub>2</sub> bioativo, a qual pode induzir a precipitação do fosfatos de cálcio utilizando-se uma solução de calcificação supersaturada (SCS).

Em 1990, Vossen e Kern [130] desenvolveram um procedimento que permite recobrir praticamente qualquer substrato com uma camada uniforme de HA biológica com até 15 µm de espessura. O procedimento originalmente foi empregado sobre Ti-cp, ligas de Ti-6Al-4V, aço inoxidável SUS 316 (JIS – Assoc. Japonesa de Padrões), Pt e Cu, além da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, vidro de sílica, polimetacrilato de metila, polietileno e posteriormente foi aplicado com êxito a poli(etilenotereftalato), poli(etersulfona), poliamida 6, poli(tetrafluoretileno) e poli(alcoolvinílico), sendo que, a única limitação aparente é a natureza do substrato que deve ser estável no meio utilizado e não liberar substâncias inibidoras da nucleação de HA.

O método de Abe et. al. [131] consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética (SBF - Simulated Body Fluid) de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo. Conjuntamente com o substrato coloca-se uma placa de vidro de composição, MgO 4,6%, CaO 44,7%, SiO<sub>2</sub> 34,0%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 16,2%, CaF<sub>2</sub> 0,5% em peso, denominado vidro G bioativo. Este é colocado a uma distância de aproximadamente 0,5 mm do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias a 36,5°C forma-se sobre o substrato uma camada contínua e homogênea de 1µm de espessura composta por cristalitos de HA biológica muito finos e de aparência fibrosa. Através da re-imersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vez mais concentrada do que a primeira obtém-se um aumento na espessura da camada de até 15 µm. A caracterização do recobrimento demonstrou que se tratava de uma hidroxiapatita carbonatada, CO<sub>3</sub>-HA, de baixa cristalinidade, muito

semelhante a da HA biológica presente no tecido ósseo natural. Abe et. al. [131] propuseram o seguinte mecanismo de recobrimento:

(a) Os íons silicatos presentes no vidro G dissolvem-se e adsorvem sobre o substrato; (b) Ocorre a nucleação de HA sobre os íons silicatos adsorvidos; (c) Os núcleos de HA crescem às custas do SBF supersaturado com relação a HA, produzindo-se o recobrimento do substrato (1  $\mu\text{m}$  de espessura); e (d) A espessura da camada aumenta (até 15  $\mu\text{m}$ ) devido a solução SBF 1,5 vezes mais concentrada. Este mecanismo, conforme esquematizado na figura 25 [130], parece concordar com estudos sobre a formação de HA sobre sílica gel no qual se atribui um papel fundamental na formação de HA aos grupos silanois (SiOH) presentes na superfície do gel [130, 133].



**Figura 25.** Mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros a base de CaO-SiO<sub>2</sub> e vitro-cerâmicas [132].

Após a descoberta de Abe et. al. [131] muitos estudos foram realizados utilizando o processo biomimético na busca de um recobrimento de HA com característica mais próximo possível da HA biológica [134-138].

Wen et. al. [135], estudaram duas novas etapas de pré-tratamento químico para incorporação de Ca-P. Para isso, adicionaram os substratos em uma mistura de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seguido de um tratamento em solução de NaOH diluída a temperatura de 140 °C sob agitação e imersão em SCS. Eles demonstraram que o tratamento feito com as duas soluções deixou a superfície do Ti-6Al-4V suficientemente bioativa para induzir o recobrimento de apatita, mas insuficiente para produzir um recobrimento com camada uniforme após 2 semanas de imersão em SCS.

Um novo processo de nucleação utilizando uma simples solução de silicato de sódio foi proposto por Miyaji et. al. [136]. Este tratamento facilitaria o recobrimento de qualquer tipo de material e de formas mais complexas. Neste trabalho foi estudado o efeito da concentração da solução de silicato de sódio, mostrando que o aumento da concentração desta solução ocasiona a formação de apatita de forma mais efetiva.

Barreré et. al. [137], modificaram a solução SBF adicionando íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e estudaram a influência desses íons na deposição da apatita. Eles concluíram que ambos atuaram como inibidores de crescimento de cristais. Na presença de  $\text{Mg}^{2+}$  o depósito de apatita foi composto de cristais de HA deficiente em Cálcio e a adição de  $\text{HCO}_3^-$  levou à formação de HA carbonatada.

A influência do pH e da concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  sobre o processo de precipitação de HA foi avaliada por Feng et. al. [138], os quais demonstraram a necessidade da supersaturação da solução, próxima da concentração crítica do fosfato octacálcico, e com um valor de pH próximo a 7,4.

Pham et. al. [139], estimularam a superfície do titânio para promover a nucleação da HA através da incorporação de íons sódio utilizando uma energia entre 18-22 keV para um depósito com uma espessura de aproximadamente 100 nm. A camada de titanato de sódio formada sobre a superfície foi devida à reação do íon sódio com o titânio na presença de oxigênio. Este tratamento mostrou-se muito efetivo para nucleação e crescimento da HA utilizando o método biomimético. Um outro tipo de modificação de superfície muito parecido com o anterior foi estudado por Shi et. al. [140], que utilizaram a técnica de plasma spray para o depósito de uma camada de Ti sobre o substrato de Ti-6Al-4V. Após o depósito da camada, o substrato recebeu um tratamento em uma solução de NaOH, obtendo sobre a superfície uma camada do hidrogel à base de titanato de sódio.

Vercik [132] verificou a influência da deposição de  $\text{TiO}_2$  pelo processo "plasma spray" na superfície de Ti cp e Ti6Al4V na condição final de camada de HA depositada posteriormente pelo método biomimético. Os ensaios de adesão utilizados, técnica de "scratch" e de "flexão em três pontos", apontaram que os recobrimentos com a camada intermediária de  $\text{TiO}_2$  apresentaram, comparativamente aos recobrimentos diretos na superfície metálica, uma maior adesão.

### 3. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.

Já há mais de uma década que os resultados na qualidade da osseointegração e nos índices de sucesso dos implantes orais com tratamento na sua superfície ativa não têm sido mais questionados quanto a sua superioridade em relação aos implantes com superfície caracterizada meramente pelo resultado do processo de usinagem.

É fato que ao longo dos últimos 20 anos, diversos tipos de tratamentos de superfícies e processos de aumento de área superficial foram apresentados ao mercado como inovações evolutivas no “design” dos implantes. Alguns serviram de marco na mudança de mentalidade sobre a importância da superfície tratada e desapareceram do cenário mercadológico como é o caso do depósito de hidroxiapatita ou titânio metálico pelo processo de aspersão térmica (plasma-spray dos implantes alemães IMZ) e do jateamento com óxido de alumínio, esfera de vidro ou areia (este último renascendo recentemente nos implantes suíços ITI). Outros vêm perdurando até os dias de hoje servindo como diferencial tecnológico do produto como é o caso dos implantes com superfície atacada quimicamente (sendo o implante NOBEL-PHARMA o mais inovador neste sentido com o tratamento denominado Ti-Unite).

De uma forma ou de outra, o mais importante é que o posicionamento do descobridor da osseointegração do titânio, professor Per-Ingvar Branemark, quanto à não necessidade do tratamento de superfície pelo fato que o titânio por si só já garante o sucesso funcional do produto, vem caindo por terra. A exigência cada vez maior da condição de ativar o dispositivo recém implantado com carga mecânica imediata faz uma grande diferença no sentido de se ter superfícies bioativas e com elevada área de superfície.

A questão da contaminação na superfície final pelo processo de tratamento tem sido realçada inclusive de forma normativa (ISO 10993) e vem se tornando um desafio na busca de processos alternativos menos contaminadores para modificação de biosuperfícies.

A ferramenta laser veio em bom momento auxiliar na modificação de biosuperfícies aumentando a área de superfície através do fenômeno da ablação, não contaminando as mesmas pela ausência da necessidade do contato físico matéria-matéria (é só pura transferência de energia eletromagnética se transformando em energia térmica) e ainda podendo gerar compostos meta-estáveis na superfície irradiada, os quais contribuem na adesão com caráter químico de camadas bioativas depositadas (apatitas).

Neste cenário, correlacionar condições paramétricas do feixe de laser aplicado sobre superfícies de Ti cp e Ti6Al4V, materiais mais usuais na fabricação de implantes, com as características físico-químicas obtidas, como textura e compostos formados na superfície, e capacidade de adesão de camada de apatita depositada a posteriori, se torna um propósito científico interessante representando assim os objetivos do presente estudo.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS.**

### **4.1 Preparação das amostras.**

Para irradiação por feixe de laser e posteriores análises topográfica, química e cristalográfica, as amostras têm área de exposição fixada em 5mm x 5mm, o que induz uma inclinação máxima do feixe com a superfície de menos de  $2^{\circ}$ , o que se considera aceitável com relação a não afetar o resultado da ação do feixe sobre a superfície de ponto para ponto.

Para o ensaio de flexão em três pontos, as amostras possuem área dimensional de 25mm de comprimento por 5mm de largura e com 0,89mm e 1,5mm de espessura para os corpos de prova de Ti cp e Ti6Al4V respectivamente, para a irradiação por laser e posterior depósito de hidroxiapatita. Todas os corpos de prova tiveram como matéria prima original metais fornecidos por distribuidor comercial no País na forma de chapa. As placas foram cortadas mecanicamente com área aproximada de 25 mm<sup>2</sup> e 1,5 mm de espessura. Os corpos de prova foram então lixados até lixa #600 e polidos em alumina com granulometria de 1µm, em uma das suas superfícies. Esta superfície após limpeza, passa direto para a aplicação do laser, simulando a condição usual da superfície comercial dos implantes orais.

### **4.2 O equipamento laser utilizado.**

O equipamento utilizado foi um Digilaser DML 100/Violin 10 - Nd:YVO<sub>4</sub> da empresa ADITEK localizada no município de Cravinhos (SP), possuindo as características de Potência Média (PM), Potência de Pico (PP) e Largura de Pulso (LP) em função da Frequência de Pulso ou taxa de repetitividade (FP) conforme curvas fornecidas pelo fabricante e apresentadas na Figura 26.

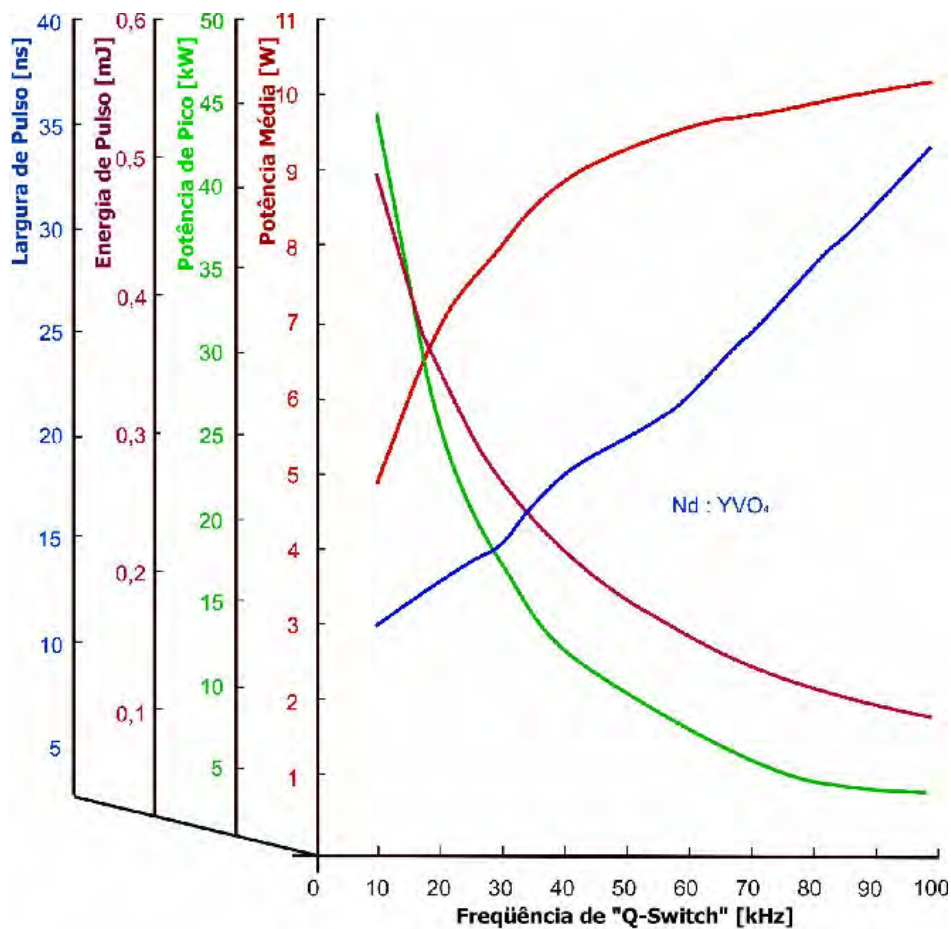


Figura 26. Parâmetros de desempenho do sistema Digilaser DML 100/Violin 10 - Nd:YVO4.

#### 4.3 Ensaios de irradiação por laser.

Os ensaios de irradiação por feixe de laser foram realizados em atmosfera ambiente e tiveram como variáveis os parâmetros de velocidade de varredura (definindo o tempo disponível de exposição para cada ponto do corpo de prova), largura de pulso (definindo o tempo efetivo de exposição por pulso do feixe para cada ponto do corpo de prova) e frequência do pulso (definindo a quantidade de pulsos sobre um mesmo ponto do corpo de prova por unidade de tempo). A potência, comprimento de onda, foco, número de passes e distância entre varreduras foram mantidas constantes. Após um estudo piloto apresentado anteriormente em relatório anual da pós-graduação [141], estas variáveis estabeleceram 9 condições paramétricas do feixe de laser aplicado sendo observadas na Tabela 15.

**Tabela 15.** Parâmetros de configuração do feixe de laser.

<b>Parâmetros Definitivos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Potência (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Veloc. de Varred. (mm/s)	300	300	300	500	500	500	100	100	100
Espaço entre Varred. (mm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Número de Passos	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Frequência de Pulso (kHz)	35	15	5	35	15	5	35	15	5
Área de Exposição (mm <sup>2</sup> )	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Potência de Pico (kW) *	14,5	34	50	14,5	34	50	14,5	34	50
Largura de Pulso (ns) *	17	12,5	10	17	12,5	10	17	12,5	10
Potência Média (W) *	8,6	6,5	3,8	8,6	6,5	3,8	8,6	6,5	3,8
Energia de Pulso (mJ) *	0,24	0,41	0,56	0,24	0,41	0,56	0,24	0,41	0,56

(\*) Dados obtidos das curvas fornecidas pelo fabricante do equipamento (Figura26).

#### **4.4 Caracterização da superfície irradiada por laser: química, cristalográfica, topográfica e de energia.**

##### **4.4.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (WDXRF).**

A análise química quantitativa dos metais utilizados na fabricação dos corpos de prova para a irradiação por laser é apresentada na Tabela 21 no próximo capítulo juntamente com as especificações normativas ASTM F67 e F136 dos referidos Ti cp e Ti6Al4V utilizados respectivamente.

##### **4.4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).**

As imagens obtidas por MEV das superfícies irradiadas por laser podem ser vistas nas Figuras 30 e 31 do próximo capítulo. As amostras não foram recobertas, a não ser as superfícies irradiadas nas condições 6 e 7 para a análise por EDS quando foram recobertas com carbono. Os espectros da análise por EDS podem ser vistos na Figura 32 do próximo capítulo.

##### **4.4.3 Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) .**

O termo microanálise origina-se da capacidade de realização de análises químicas elementares em volumes muito pequenos, da ordem de um micrômetro cúbico. Uma das principais técnicas utilizadas para microanálises é a Espectrometria por Dispersão de Energia de raios X (EDS).

O EDS possibilita a observação do espectro inteiro de raio X de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa e semi-quantitativa rápida dos constituintes principais. Para a análise de elementos leves, o EDS tem condições de detectar raios X de elementos de número atômico até 5. Entretanto a resolução superior do WDS torna-o

mais adequado para trabalhos nesta região da tabela periódica pois os elementos mais pesados ( $Z > 20$ ) produzem raios X das famílias L ou M que freqüentemente interferem com as linhas K dos elementos leves [142].

#### 4.4.4 Difração de raios X (DRX).

O ensaio de difração de raios-X para as amostras das 9 condições do feixe de laser (vide Tabela 15) foi realizado no intervalo de  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $70^\circ$  para o Ti cp e entre  $25^\circ$  e  $65^\circ$  para a liga Ti6Al4V, cujos os 9 difratogramas de cada um destes materiais estão mostrados nas Figuras 31 e 32 do próximo capítulo.

As fases cristalinas dos corpos de prova irradiados nas 9 condições paramétricas do feixe de laser aplicado, foram investigadas em um difratômetro Seifert XRD 3000 TT (passo =  $0,01^\circ$ ; tempo por passo = 6s) .

Para as amostras recobertas com depósitos de Apatita nas 4 condições (vide item 4.5 adiante neste capítulo), o ensaio de difração de raios-X foi realizado no intervalo de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $60^\circ$  para o Ti cp e para a liga Ti6Al4V, cujos os 4 difratogramas de cada um destes materiais estão mostrados nas Figuras 52 e 56 do próximo capítulo. As fases cristalinas dos depósitos nas 4 condições paramétricas do feixe de laser aplicado ao substrato, foram investigadas em um difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance (passo =  $0,05^\circ$ ; tempo por passo = 5s) .

A identificação das fases foi obtida por meio das fichas PDF2 (ICDD) utilizando o programa Crystallographica Search Match [143] pelo qual se compara os espectros das fases cristalinas com o espectro experimental. O ajuste destas fases em cada difratograma experimental foi realizado utilizando-se o programa PowderCell [144] cujo método é o de ajuste dos perfis experimentais aos perfis calculados a partir das estruturas cristalinas obtidas do banco de dados estruturais ICSD.

As fases consideradas para o processo de ajuste de perfil nos difratogramas das superfícies irradiadas foram: TiO, Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>6</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,  $\alpha$ Ti,  $\beta$ Ti, TiN, TiV, TiH, TiPO<sub>4</sub>, AlTi<sub>3</sub>, AlVO<sub>3</sub> e AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

As fases consideradas para o processo de ajuste nos difratogramas das superfícies recobertas, além das fases consideradas para o ajuste do substrato irradiado por laser e citado no parágrafo anterior foram: Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, CaO, CaO<sub>2</sub>, CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Na(OH), NaTiO<sub>2</sub>.

As fases consideradas nos referidos ajustes estão listadas na Tabela 16.

**Table 16.** Estruturas cristalinas das fases identificadas para ajuste nas superfícies irradiadas e/ou depositadas dos corpos de prova .

Fase	Sistema cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros da célula (Å)	Número ICSD
$\alpha$ -Ti	hexagonal	P 63/m m c	a = b = 2,9506 c = 4,679	44390
$\beta$ -Ti	cúbico	I m -3 m	a = b = c = 3,3111	44391
TiO	cúbico	F m -3 m	a = b = c = 4,1766	28955
Ti <sub>2</sub> O	trigonal/romboédrico	P -3m1	a = b = 2,9593 c = 9,5334	24081
Ti <sub>3</sub> O	trigonal/romboédrico	P -3 1 c	a = b = 5,1411 c = 4,8454	24082
Ti <sub>6</sub> O	trigonal/romboédrico	P -3 1 c	a = b = 5,13 c = 9,48	20042
TiO <sub>2</sub>	tetragonal (Rutilo)	P 42/m n m	a = b = 4,593 c = 2,959	36412
	tetragonal (Anatásio)	I 41/a m d z	a = b = 3,7867 c = 9,5149	96946
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	monoclínico	C 1 2/m 1	a = 9,7568 b = 3,80077 c = 9,4389	75194
	ortorrômbico	C m c m	a = 3,798 b = 9,846 c = 9,988	50984
TiN	cúbico	F m -3 m	a = b = c = 4,2442	105128
TiV	cúbico	I m -3 m	a = b = c = 3,159	106177
TiH	tetragonal	P 42/n s	a = b = 4,21 c = 4,60	56181
TiPO <sub>4</sub>	ortorrômbico	C m c m	a = 5,303 b = 7,902 c = 6,349	82283
AlTi <sub>3</sub>	hexagonal	P 63/m m c	a = b = 5,78 c = 4,647	58188
AlVO <sub>3</sub>	cúbico	F d -3 m s	a = b = c = 8,422	49647
AlV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	cúbico	F d -3 m s	a = b = c = 8,192	60413
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	hexagonal	P 63/m	a = b = 9,4218 c = 6,8813	99358
CaO	cúbico	F m -3 m	a = b = c = 4,8152	51409
CaO <sub>2</sub>	tetragonal	F 4/m m m	a = b = 5,01 c = 5,92	20275
CaP <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	monoclínico	P 1 21/a 1	a = 16,960 b = 7,7144 c = 6,9963	65653
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	trigonal/romboédrico	R 3 c h	a = b = 10,4352 c = 37,4029	97500
Ca(OH) <sub>2</sub>	trigonal/romboédrico	P -3 m 1	a = b = 3,582 c = 4,904	51411
Na <sub>2</sub> O	cúbico	F m -3 m	a = b = c = 5,55	60435
Na(OH)	ortorrômbico	P b c m	a = 5,303 b = 7,902 c = 6,349	73597
NaTiO <sub>2</sub>	trigonal/romboédrico	R -3 m h	a = b = 3,02 c = 16,2	43439

**Observação:** A opção pela utilização do método de ajuste do perfil das fases cristalinas ao perfil do difratograma experimental e não pelo método de refinamento de Rietveld é justificada pelos seguintes argumentos:

i) O objetivo da análise é identificar as fases que compõem a camada superficial, principalmente com respeito à fase Apatita;

ii) Os dados experimentais obtidos não apresentaram a significância estatística necessária à determinação cristalográfica da camada superficial pelo método de refinamento, seja após a irradiação por laser ou após recobrimento pelo método biomimético. Por esta camada não ser espessa o suficiente para evitar as distorções na intensidade do sinal e deslocamento dos picos causados pela rugosidade superficial existente, a qualidade dos difratogramas experimentais não permite obter a análise por refinamento propriamente dito;

iii) O método de ajuste de perfil oferece resultados em caráter qualitativo e quantitativo adequados ao propósito deste trabalho.

#### **4.4.5 Rugosidade.**

##### **a) Microscopia de força atômica.**

O objetivo de se utilizar esta técnica é correlacionar o perfil quantitativo de rugosidade com o perfil de imagem da superfície irradiada com laser, verificando o efeito em micro-dimensões das condições paramétricas utilizadas para o feixe. Foram varridas áreas de  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ , localizadas na região central das placas. As imagens por simulação fotográfica da rugosidade e ondulação podem ser vistas no Anexo B e os perfis de rugosidade e ondulação no Anexo D para o Ti cp e Ti6Al4V respectivamente.

Os valores do parâmetro Ra (rugosidade média de perfil) para cada superfície irradiada do Ti cp e Ti6Al4V estão apresentando no Anexo C.

##### **b) Rugosimetria de Ponteira.**

Foram varridas áreas de  $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ , localizadas na região central das placas. Adotou-se o espaçamento de  $1\mu\text{m}$  na direção de varredura (x) e  $1\mu\text{m}$  na direção transversal (y). A velocidade de varredura adotada foi de  $1000 \mu\text{m/s}$ . As imagens por simulação fotográfica da rugosidade e ondulação podem ser vistas no Anexo B e os perfis de rugosidade e ondulação no Anexo D para o Ti cp e Ti6Al4V respectivamente.

Os valores do parâmetro Ra (rugosidade média de perfil) para cada superfície irradiada do Ti cp e Ti6Al4V estão apresentando no Anexo C.

### c) Rugosimetria a Laser.

Foram varridas áreas de 1mmx1mm, localizadas na região central das placas. As imagens por simulação fotográfica da rugosidade e ondulação podem ser vistas no próximo capítulo nas Figuras 37 e 38 e os perfis de rugosidade e ondulação no Anexo D para o Ti cp e Ti6Al4V respectivamente.

Os valores do parâmetro Ra (rugosidade média de perfil) para cada superfície irradiada do Ti cp e Ti6Al4V estão apresentando no Anexo C.

### 4.4.6 Tensão Superficial.

A análise da Tensão Superficial nas superfícies irradiadas do Ti cp e Ti6Al4V por laser foi obtida via medida do ângulo de contato, o qual pode variar de 0° a 180° onde menor que 90° caracteriza-se como “molhável” e maior que 90° como “não-molhável”, em gota de soro fisiológico depositada sobre as mesmas, para as nove condições de ajuste com os parâmetros definitivos do feixe laser da tabela 15.

A condição de equilíbrio da energia interfacial é dada por:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} \cos \theta \quad (10)$$

onde:  $\gamma_{sl}$  = energia interfacial da interface sólido-líquido;  
 $\gamma_{lv}$  = energia interfacial da interface líquido-vapor;  
 $\gamma_{sv}$  = energia interfacial da interface sólido-vapor; e  
 $\theta$  = ângulo de contato.

As medidas foram feitas no equipamento CAM-MICRO do Departamento de Engenharia Química da UNICAMP.

Desde que a molhabilidade seja dependente das condições físico-químicas da superfície do material, a utilização desta técnica é procedente para a verificação das condições de molhabilidade oferecida pela superfície irradiada com laser nas diversas condições paramétricas do feixe aplicado.

Os valores obtidos dos ângulos de contato para o Ti cp e Ti6Al4V são apresentados na Tabela 24 do próximo capítulo.

### 4.5 Recobrimento de apatita pelo método biomimético.

Os corpos de prova de Ti cp e Ti6Al4V, com dimensões de 25,0 mm x 5,0 mm x 0,89mm e 25,0 mm x 5,0 mm x 1,50mm respectivamente, utilizados para recobrimento de apatitas foram obtidos da empresa TITANEWS. Os corpos de prova, anteriormente ao

recobrimento de apatita, foram irradiados nas condições paramétricas 4, 6, 7 e 9 do laser, conforme Tabela 15.

Obtidas as modificações específicas pela irradiação do feixe de laser, os corpos de prova foram submetidos a um tratamento em uma solução de NaOH (5,0 M) por 24 horas a 60 °C e secas em estufa por 3 horas a 60 °C, objetivando a obtenção de uma superfície com atividade iônica adequada para induzir a deposição do filme de apatita. Após a secagem as amostras foram imersas em 50 ml de solução 1,5 SBF, pH 7,25, durante 6 dias a 37 °C (vide Tabela 17). As soluções foram trocadas a cada 2 dias para manter a quantidade de íons em solução.

**Tabela 17.** Concentrações iônicas das soluções utilizadas para o recobrimento de HA.

(mmol.dm <sup>-3</sup> )	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>PLASMA SANGUÍNEO</b>	142,0	5,0	2,5	1,5	27,0	103,0	1,0	0,5
<b>SBF</b>	142,0	5,0	2,5	1,5	4,2	148,0	1,0	0,5
<b>1,5SBF</b>	213,0	7,5	3,8	2,3	6,3	223,0	1,5	0,75

#### 4.6 Tratamento térmico dos recobrimentos de apatita.

Após o período utilizado para o recobrimento dos corpos de prova, os mesmos foram submetidos a tratamento térmico à temperatura de 600 °C sob atmosfera e pressão normal. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/minuto, em um patamar de 1 hora e a taxa de resfriamento foi utilizada a taxa normal do forno.

#### 4.7 Caracterização do Recobrimento de apatita.

As superfícies das amostras irradiadas de Ti cp e liga Ti-6Al-4V, após tratamento alcalino, recobrimento pelo método biomimético e calcinação à 600 °C, foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDS) e ensaio de flexão em três pontos.

##### 4.7.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).

O espectro do infravermelho (FTIR) se estende do limite superior de energia da faixa de micro-ondas até o começo da região visível do espectro da radiação luminosa (vide espectro da Figura 6), em uma faixa de comprimento de onda de 1 µm a 10<sup>3</sup> µm [54], onde a banda espectral mais utilizada para FTIR está entre 2,5 µm e 50 µm [145].

#### 4.7.2 Ensaio de flexão em três pontos.

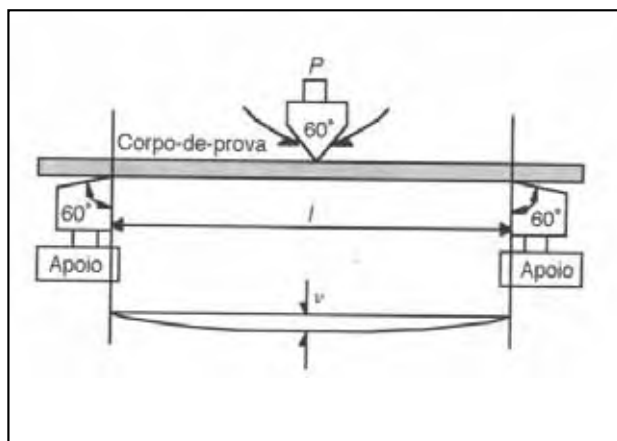
Alguns métodos são normalizados para ensaio voltado a verificação da capacidade de retenção de camadas depositadas sobre superfícies. Para camadas extremamente finas, ou seja, menores que 20  $\mu\text{m}$ , não há método padrão estabelecido. Para camadas acima deste valor uma série de normas tem padronização internacional, conforme apresentada na Tabela 18.

**Tabela 18.** Normas internacionais para ensaio de adesão de camada.

ASTM B905-00	Standard Test Methods for Assessing the Adhesion of Metallic and Inorganic Coatings by the Mechanized Tape Test
ASTM C1624-05	Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing
ASTM C633-01	Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings
ASTM D6677-01	Standard Test Method for Evaluating Adhesion by Knife
ASTM F1044-05	Standard Test Method for Shear Testing of Calcium Phosphate Coatings and Metallic Coatings
ASTM F1147-05	Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metal Coatings
ASTM F1160-05	Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings
ASTM G171-03	Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus
DIN EN 1071-3:2005	Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test
DIN EN 13144:2003	Metallic and other inorganic coatings - Method for quantitative measurement of adhesion by tensile test
DIN EN 13507:2001	Thermal spraying - Pre-treatment of surfaces of metallic parts and components for thermal spraying; English version of DIN EN 13507
DIN EN 1966:2003	Structural adhesives - Characterization of a surface by measuring adhesion by means of the three point bending method
GB/T 5210-1985	Determination of adhesion of coats--Pull-off test
ISO 13779-4:2002	Implants for surgery - Hydroxyapatite - Part 4: Determination of coating adhesion strength
ISO 20502:2005	Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing

O ensaio de flexão consistiu na aplicação de uma carga mecânica no centro dos corpos de prova, apoiados em dois pontos. A tensão aplicada foi de 200 MPa e 500 MPa para o Ti cp e Ti6Al4V respectivamente, previamente estabelecida dentro do regime elástico para cada material e em cinco unidades de cada uma das condições 4, 6, 7 e 9 do feixe de laser aplicado. A velocidade de aplicação da carga foi de 0,1 mm/min e o equipamento

utilizado foi um MTS 810 da Faculdade de Odontologia da UNESP-Araraquara. O esquema da aplicação da carga pode ser visto na Figura 27.



**Figura 27.** Desenho esquemático para ensaio de flexão em três pontos.

Os demais ensaios já foram descritos anteriormente neste capítulo, estando dentro do escopo da Tabela 19.

**Tabela 19.** Métodos, equipamentos e instituições das análises feitas.

MÉTODO	EQUIPAMENTO	INSTITUIÇÃO
WDXRF	WD RIGAKU	CQMA/IPEN
MEV e EDS	Phillips XL-30	CCTM/IPEN
DRX	Seifert XRD 3000 TT	CEMES-França
	X Bruker-AXS modelo D8 Advance	CCTM/IPEN
XPS	Kratos Analytical XSAM HS	CCDM/UFSCar
MFA	NANOSCOPE IIIa – DIGITAL Instr.	DEMA/UFSCar
Rugosímetros	Taylor Hobson Talyscan 150	IPRJ/UERJ
	UBM Microfocus Expert IV	LTM/FEM/UFU
Tensão Superficial	CAM-MICRO	DEQ/UNICAMP
FTIR	FT-IR Spectrometer-Spectrum 6X Perkin Elmer	DEMA/UFSCar
Ensaio de Flexão em três pontos	MTS 810	FO/UNESP-Araraquara

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Todos os resultados apresentados neste capítulo, mesmo os adversos às expectativas do autor ou às informações constantes na literatura, estão atrelados à discussão e ao esforço de se apontar causas possíveis a estas ocorrências com o único intuito de sugerir estudos mais dirigidos, refinados e específicos sobre tais fenômenos.

### 5.1 Ensaios de irradiação por laser.

O projeto do equipamento utilizado (Digilaser DML 100-Violin 10-Nd:YVO4) é direcionado comercialmente para processo de gravação em superfície, com diâmetro nominal do feixe em 30  $\mu\text{m}$  na distância focal e profundidade limite de ablação menor que 1mm em estrutura metálica [146]. O processo de irradiação foi conduzido com o posicionamento dos corpos de prova (CP) no mesmo local da mesa e na distância focal do feixe, sendo assim considerado de boa reprodutibilidade quanto as variáveis relacionadas à interface equipamento:CP.

#### 5.1.1 Estudo piloto

Um ensaio preliminar, considerado piloto para a definição das condições paramétricas do feixe de laser a serem utilizadas no propósito deste estudo e conforme já citado no capítulo anterior [141], foi realizado no processo de irradiação da superfície do Ti cp e Ti6Al4V em atmosfera normal com o equipamento ajustado segundo a variação dos seguintes parâmetros em 11 diferentes condições:

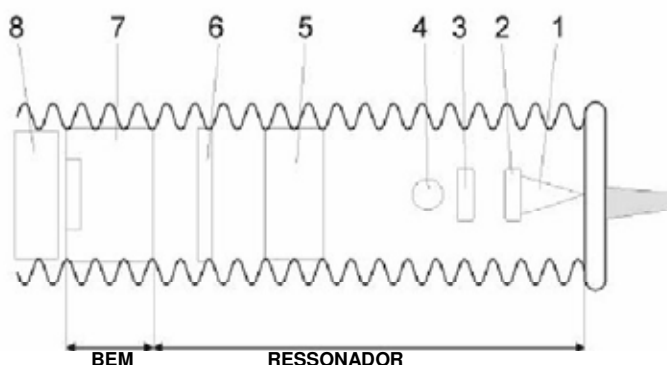
- (a) Potência do equipamento: 90 a 100 %
- (b) Velocidade de varredura: 80 a 300 mm/s
- (c) Espaço entre varreduras: 0,01 a 0,02 mm
- (d) Passo: único
- (e) Freqüência de pulso: 20 a 35 kHz
- (f) Área média de exposição: 25 mm<sup>2</sup>

Em função dos resultados obtidos na superfície irradiada quanto a observação do fenômeno de ablação, ou seja fusão e/ou vaporização com transporte de matéria, garantindo assim a ocorrência posterior do processo de solidificação rápida, nove condições paramétricas foram estabelecidas para o feixe de laser aplicado, fixadas com base na variação da velocidade de varredura e freqüência de pulso. Estas condições paramétricas tiveram como variáveis principais a velocidade de varredura, freqüência de pulso do feixe e largura de pulso, todas com valores em cada condição para viabilizar a correlação físico-química da superfície resultante da irradiação. A correlação pretendida segue a linha adotada por Kloosterman [94] em sua tese de doutorado sobre modificação a laser de

superfície de titânio, ou seja: caracterização morfológica e microestrutural da superfície irradiada em função da condição paramétrica do feixe de laser aplicado, com determinação das propriedades mecânicas resultantes, sendo estas no caso do pesquisador citado relacionadas com nitretação e injeção de partículas cerâmicas, e no caso do presente estudo relacionadas com a adesão de camada cerâmica depositada por processo biomimético sobre a superfície modificada por laser.

O feixe de laser aplicado nas superfícies dos corpos de prova é do tipo pulsado com potência máxima de 10 Watts, a qual foi mantida constante para as nove condições paramétricas fixadas. A área de exposição à irradiação nas amostras foi fixada em 5mm x 5mm, o que induz uma inclinação máxima do feixe com a superfície de cerca de 2,50, o que se considera aceitável com relação a não alterar significativamente a quantidade e taxa de transferência de energia absorvida pela superfície de ponto para ponto em cada condição paramétrica.

O equipamento utilizado, um Digilaser DML 100/Violin 10 W - Nd:YVO<sub>4</sub>, possui distância focal da lente objetiva à superfície a ser irradiada de 160 mm. Os componentes do canhão do laser podem ser vistos no desenho da Figura 28 [146].

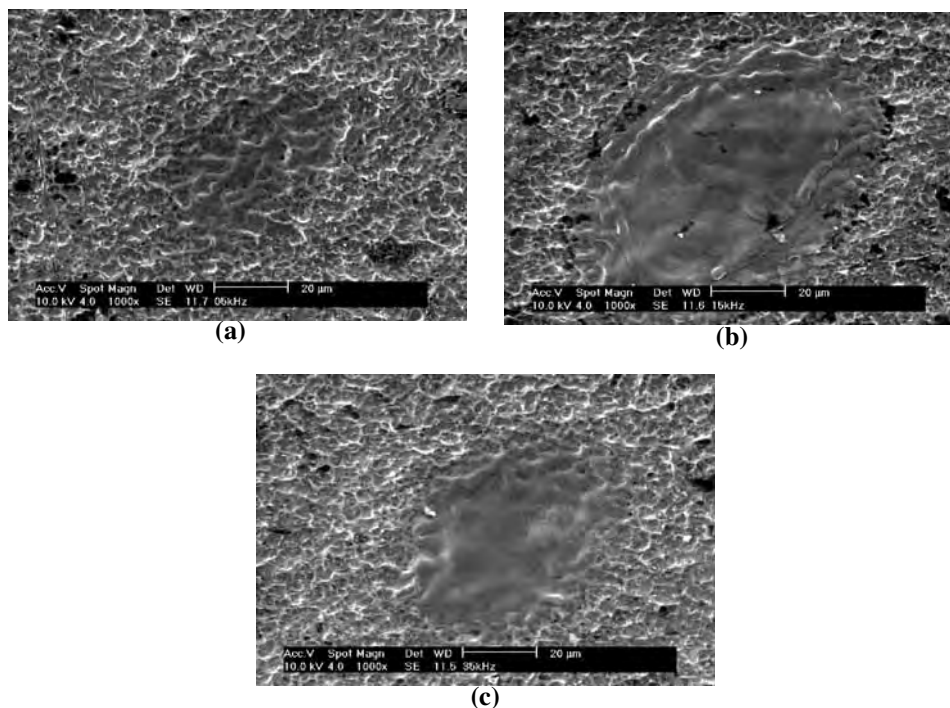


**Figura 28.** Componentes do canhão do laser.

- onde:
- 1 – saída de luz por fibra ótica;
  - 2 – lente de refocagem;
  - 3 – espelho traseiro;
  - 4 – cristal;
  - 5 – Q-switch (ativo para o modelo utilizado por permitir variar a frequência);
  - 6 – espelho frontal;
  - 7 – módulo expansor do feixe BEM (colima e aumenta o diâmetro do feixe);
  - 8 – diodo vermelho orientador (delineia os limites da área de irradiação).

Nesta distância focal, o feixe de laser possui nominalmente 30  $\mu\text{m}$  de diâmetro mínimo e 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro máximo [146]. Esta informação do fabricante do equipamento é

importante devido ao fato que a distância entre linhas de varredura do feixe nas superfícies dos corpos de prova foi fixada para todas as nove condições paramétricas em 0,01 mm, ou seja 10  $\mu\text{m}$ . Isto leva a uma superposição entre varreduras de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Com o objetivo de comprovar esta informação fez-se um teste dando-se um único disparo do feixe parado sobre uma superfície de Ti cp pelo menor período permitido pelo equipamento procurando se aproximar de uma largura de pulso nas três freqüências de pulso utilizadas (vide Tabela 15 do capítulo 4) e o resultado é apresentado na Figura 29.



**Figura 29.** Diâmetro e forma do “spot” do feixe de laser nas freqüências de pulso: (a) 5 kHz com  $\varnothing_{\text{maior}} \cong 50\mu\text{m}$  e  $\varnothing_{\text{menor}} \cong 35\mu\text{m}$ , (b) 15 kHz com  $\varnothing_{\text{maior}} \cong 60\mu\text{m}$  e  $\varnothing_{\text{menor}} \cong 40\mu\text{m}$  e (c) 35 kHz (1000 X) com  $\varnothing_{\text{maior}} \cong 65\mu\text{m}$  e  $\varnothing_{\text{menor}} \cong 45\mu\text{m}$ .

Observa-se que nas três freqüências de pulso os “spots” possuem a forma de uma elipse (devido ao desvio do feixe) onde o menor diâmetro certamente é maior que 30  $\mu\text{m}$ , sugerindo ser em torno de 40  $\mu\text{m}$ , e o diâmetro maior é cerca de 60  $\mu\text{m}$ . Estes valores são acima do especificado pelo fabricante (30  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ ), o que garante que toda a área foi no mínimo varrida duas vezes pelo feixe de laser. Isto leva a uma superfície irradiada com ocorrência do fenômeno da ablação se repetindo em todos os pontos por onde o feixe de laser passou. A comprovação disto pode ser visto nas Figuras 30 e 31 para o corpos de prova de Ti cp e Ti6Al4V irradiados nas nove condições do feixe de laser respectivamente.

O fato de se utilizar um único passo de varredura do feixe e distância entre varreduras na mesma direção é devido a buscar simular um procedimento satisfatório e consistente com o princípio de funcionalidade e produtividade para produção em escala

sobre superfícies de implantes. Já a fixação em 100% da intensidade do feixe, condição limite após estudo piloto, ( $127 \text{ kW/mm}^2$ ) objetivou eliminar a influência desta variável no resultado final sobre a superfície irradiada de cada condição paramétrica do feixe de laser.

Com relação à energia do feixe de laser transferida para a superfície do titânio durante o processo, para cada condição paramétrica estabelecida (tabela 15) tem-se uma quantidade específica que é também dependente da velocidade de varredura aplicada ao feixe. A partir das curvas apresentadas pelo fabricante do equipamento, obtém-se os valores da energia de pulso, largura de pulso, potência de pulso e potência média em função das frequências de pulso estabelecidas neste trabalho (tabela 15).

A interação laser-titânio somente conduz a efeitos térmicos, porém durante o trem de pulsos, a superfície pode se fundir e até vaporizar criando um estado de plasma, o que define o fenômeno denominado de ablação o qual é caracterizado pela ocorrência de transporte de energia e massa de local para local na superfície irradiada. Como resultado, o mecanismo de difusão de átomos próximo à área irradiada (especialmente oxigênio e nitrogênio devido a atmosfera ambiente) ocorrerá para o titânio sob ablação. O processo de fusão e solidificação rápidas leva a um estado de não-equilíbrio [56,57]; as reações químicas ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico, as quais dependem da temperatura (correlação do tipo Arrhenius) e de outros fatores como comprimento de onda, intensidade, polarização, tempo de irradiação e atmosfera.

Apesar do elevado número de variáveis influenciando o controle de fases e morfologia geradas na superfície irradiada pelo feixe de laser, a fluência do feixe (Tabela 18) sugere ser um fator interessante de correlação com a resposta do processo por representar a energia acumulada por unidade de área irradiada, como segue:

$$F = \frac{E_p f}{DV} \quad (11)$$

Onde F é a fluência,  $E_p$  é a energia do pulso,  $f$  a taxa de repetição, D o diâmetro do feixe e V a velocidade de varredura.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das diversas superfícies irradiadas (Figuras 30 e 31) mostram claramente que a ação da condição paramétrica do feixe na superfície 7 foi a mais severa gerando uma topografia mais acidentada nesta superfície independente da liga metálica constituinte do corpo de prova. A condição de menor severidade sugere ser a representada pela superfície 6. Isto é coerente com o valor da fluência em cada uma das condições, onde para a condição 6 obteve-se o menor valor ( $0,187 \text{ J/mm}^2$ ) e para a condição 7 o mais alto ( $2,80 \text{ J/mm}^2$ ) entre todas as nove condições de irradiação (Tabela 20).

**Tabela 20.** Valores da fluência do feixe de laser para cada condição paramétrica.

CONDIÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Energia de pulso (mJ)	0,24	0,41	0,56	0,24	0,41	0,56	0,24	0,41	0,56
Largura de pulso (ns)	17	12,5	10	17	12,5	10	17	12,5	10
Potência pico ( $10^4$ J/s)	1,41	3,28	5,6	1,41	3,28	5,6	1,41	3,28	5,6
Potência média (J/s)	8,5	6	3,8	8,5	6	3,8	8,5	6	3,8
Fluência ( $J/mm^2$ )	0,933	0,683	0,311	0,56	0,41	0,187	2,80	2,05	0,933

Considerando que a quantidade de perda de energia na transferência seja proporcional à quantidade irradiada na superfície, a correlação dos valores da fluência com as imagens das superfícies irradiadas é alta (observar adiante neste capítulo as Figuras 30 e 31), isto é, maior a fluência mais acidentada é a condição topográfica da superfície irradiada. As imagens resultantes dos rugosímetros também têm boa correlação com a fluência como serão vistas adiante. Porém, é conveniente ressaltar que o perfil topográfico pode variar sob o mesmo valor da fluência. Isto acontece em função da combinação das variáveis velocidade de varredura e taxa de repetição, como é o caso das superfícies irradiadas nas condições paramétricas 1 e 9 do feixe de laser que apresentam o mesmo valor de fluência de  $0,933 J/mm^2$  (Tabela 20, Figuras 30 e 31).

### 5.2 Análise química por WDXRF das superfícies do Ti cp e Ti6Al4V.

Os resultados da análise por espectrometria de fluorescência de raios X sobre os metais utilizados na confecção dos corpos de prova, juntamente com as especificações normativas para aplicações cirúrgicas ASTM F67 e F136 dos referidos Ti cp e Ti6Al4V utilizados respectivamente, estão apresentados na Tabela 21. Os valores obtidos nas concentrações dos elementos que compõem as análises químicas obtidas por WDXRF sugerem estar de acordo com as exigências normativas de referência.

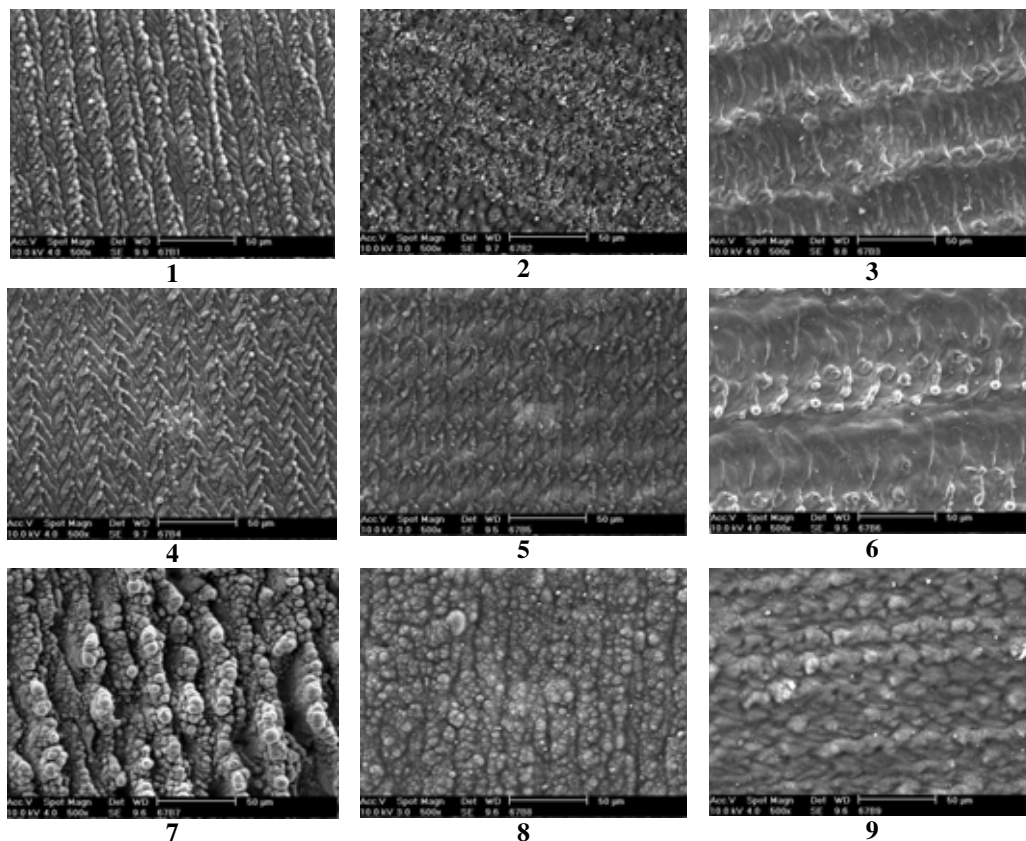
**Tabela 21.** Composição química do Ti cp e Ti6Al4V utilizados e especificações ASTM.

MATERIAL	N (%m/m)	C (%m/m)	H (%m/m)	Fe (%m/m)	O (%m/m)	Al (%m/m)	V (%m/m)	As ( $\mu g/g$ )	Mn ( $\mu g/g$ )	Ti (%m/m)
Ti cp	0,031	0,08	0,009	0,23	0,18	0,001	-----	<10	<10	Balanço
ASTM F67	0,03max	0,10max	0,015max	0,30max	0,25max	-----	-----	-----	-----	Balanço
Ti6Al4V	0,044	0,08	0,01	0,20	0,10	5,8	3,7	<10	<10	Balanço
ASTM F136	0,05max	0,08max	0,012max	0,25max	0,13max	5,5-6,5	3,5-4,5	-----	-----	Balanço

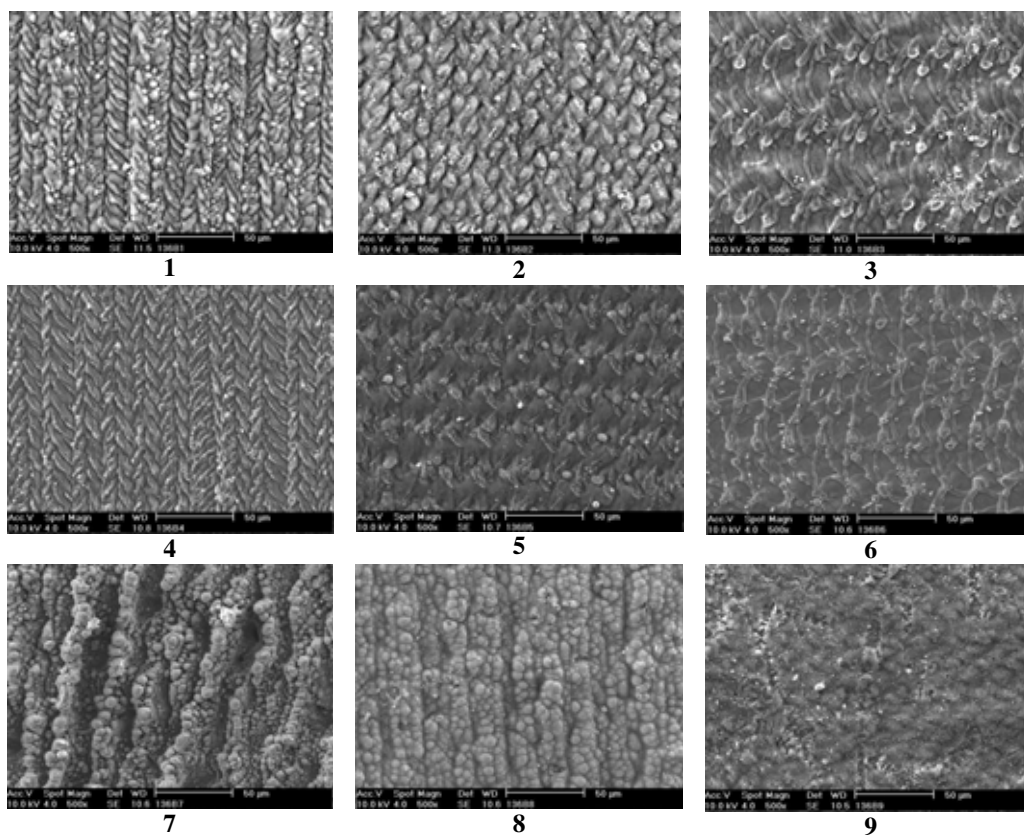
### 5.3 Características das superfícies irradiadas por MEV e EDS.

As imagens topográficas das superfícies irradiadas por laser utilizando-se MEV (Figuras 30 e 31) mostraram-se compatíveis quanto às características observadas e quanto

aos parâmetros “frequência do feixe” e “velocidade de varredura”, onde o valor maior do primeiro e menor do último parâmetro levam a uma superfície mais atacada e o inverso sugere ser válido para uma superfície menos atacada, validando esta correlação também com a fluência (vide Tabela 20).

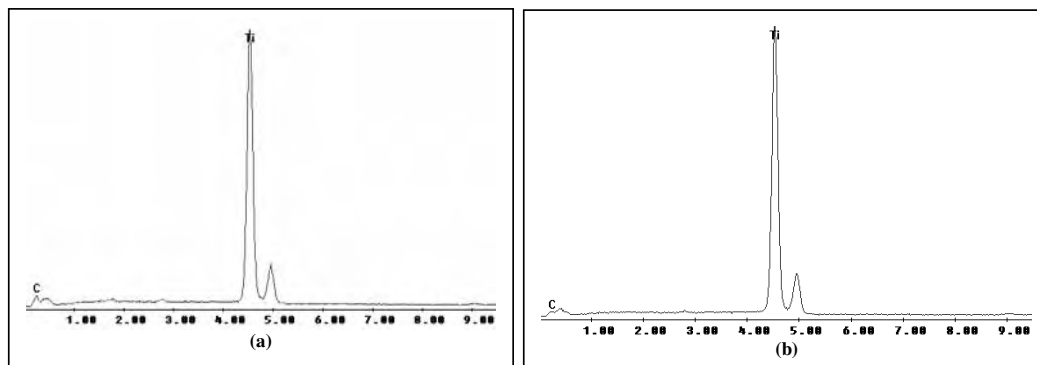


**Figura 30.** MEV das superfícies Ti cp após irradiadas nas 9 condições com laser (500X).



**Figura 31.** MEV das superfícies Ti6Al4V após irradiadas nas 9 condições com laser(500X).

Após irradiação por laser, os corpos de prova das condições paramétricas 6 e 7 do feixe de laser foram analisadas por EDS para o Ti cp e mostraram ausência de contaminação, conforme apresentado na Figura 32. As análises químicas do substrato Ti cp grau II e TiAl64V por WDXRF antes da irradiação por laser apresentadas na Tabela 21, corrobora com a afirmação de que o processo de modificação de superfície por feixe de laser é um processo limpo. Vale ressaltar que as condições 6 e 7 de irradiação são consideradas extremas no global das condições, sendo a condição 6 a menos agressiva e a condição 7 a mais agressiva, isto é, de menor e maior fluência respectivamente (vide Tabela 20).



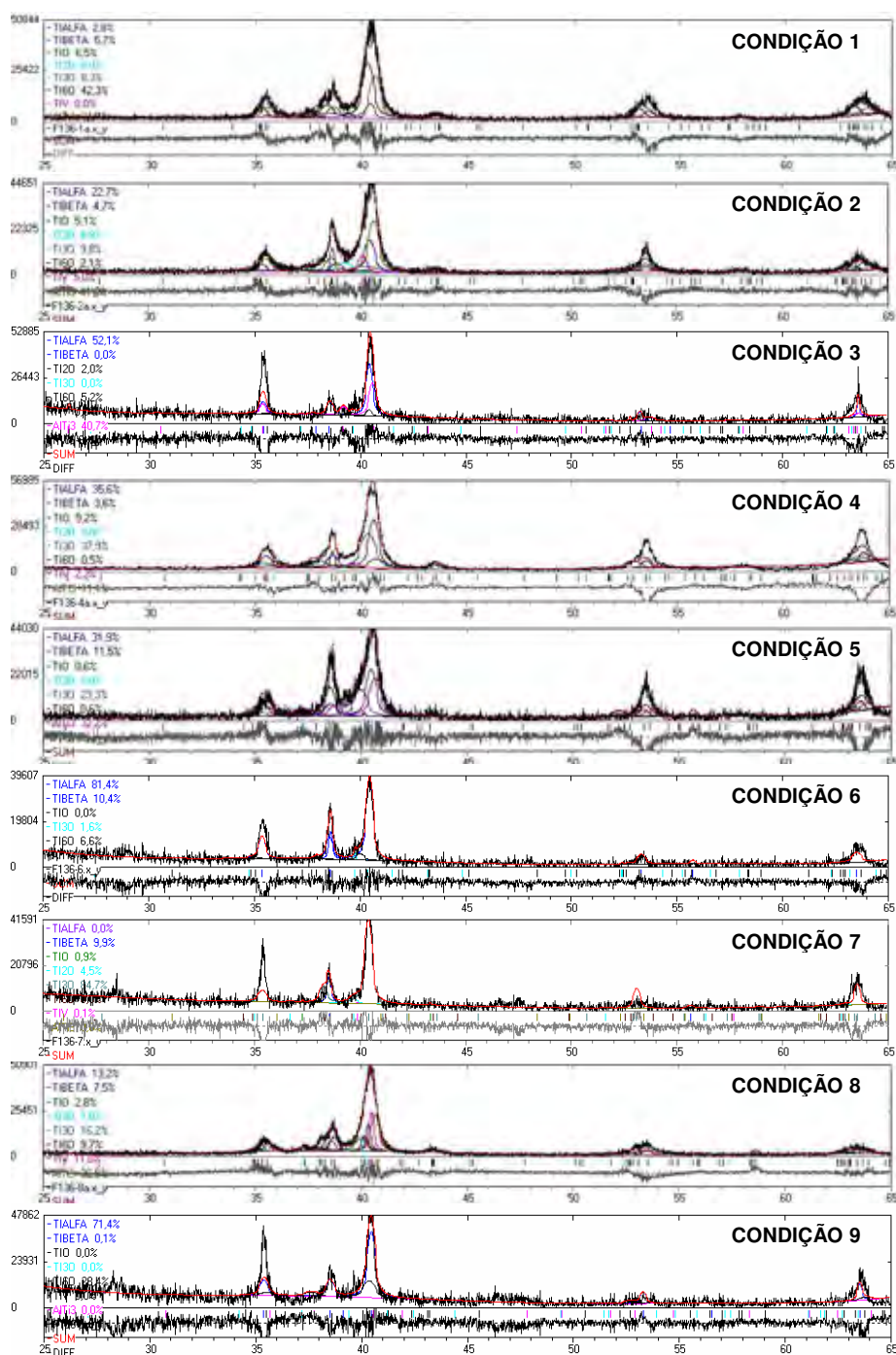
**Figura32.** Espectros de EDS do Ti cp irradiado por laser nas condições: (a) 6 e (b) 7.

#### 5.4. Características cristalográficas das superfícies irradiadas.

As Figuras 33 e 34 ilustram os gráficos finais após o ajuste de perfil para todas as 9 amostras de Ti cp e Ti6Al4V respectivamente. As posições de Bragg características das fases consideradas no ajuste estão presentes. Pode ser observado nos padrões DRX (Figuras 33 e 34), que dependendo dos parâmetros do feixe de laser, diferentes fases são formadas na superfície irradiada do Ti cp e Ti6Al4V. Em todas as amostras, os picos estão ligeiramente alterados de suas posições padrões devido à distorção da rede, tensão residual e topografia acidentada na superfície desenvolvidas durante o processo de fusão e resfriamento rápido ocasionado pela ablação por laser que provoca a ocorrência de reações fora do equilíbrio. Entretanto, embora a incerteza na discrepância do ajuste seja em alguns casos elevada, pode-se estabelecer que as porcentagens obtidas para as fases cristalinas identificadas estão em boa aproximação e de acordo com autores [147,148,149]. Variando-se a velocidade de varredura, a taxa de repetição e a energia do pulso, alterando assim a fluência, a energia global liberada na superfície pode variar. Assim, o montante dos átomos difusos no processo de tratamento de superfície dependerá da taxa de repetição do feixe aplicado [150,151].

A presença de  $Ti_6O$  e  $Ti_3O$  na maioria das 9 condições de irradiação (Figura 33 e 34) é devido ao oxigênio ordenado na fase hexagonal  $\alpha$ -Ti e pode ser explicado pela difusão do oxigênio na rede inicial  $\alpha$ -Ti. Alguns pesquisadores [148,149] mostraram que com a maior fluência acumulada, ocorre o maior o grau de oxidação, i.e., com uma alta difusão do oxigênio mais captação de oxigênio pela fase fundida. Observa-se que pela grande solubilidade na sua estrutura metálica (até cerca de 40% de oxigênio atômico), o titânio na fase  $\alpha$  possibilita a formação de óxidos com uma relação O/Ti no intervalo de 0-2 [42]. Esta propriedade do titânio leva a uma grande quantidade de tipos de óxidos como já apontado pelo diagrama de fases Ti-O da Figura 5 no item 2.7.2 do capítulo Revisão Bibliográfica. Os





**Figura 34.** Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser nas 9 condições do feixe aplicado em Ti6Al4V.

Os difratogramas ajustados com as referentes posições de Bragg para as fases obtidas nas 9 condições de irradiação para Ti cp e Ti6Al4V, podem ser vistos com mais detalhes no Anexo A.

As Figuras 35 e 36 e Tabelas 22 e 23 mostram a variação da porcentagem das fases obtidas em função da velocidade de varredura, frequência e energia de pulso do feixe de laser aplicado, obtidas pelo método de ajuste completo de perfil [144] nos espectros de DRX das superfícies irradiadas (Cu  $K_{\alpha}$ ) do Ti cp e Ti6Al4V respectivamente, conforme descrito no item 4.4.4 do capítulo Materiais e Métodos. Os resultados são agrupados em função destes parâmetros do feixe de laser, onde os quadros da esquerda para a direita correspondem às amostras tratadas com velocidades de varreduras 100, 300 e 500 mm/s respectivamente, e os quadros de cima para baixo apresentam o tratamento com energias de pulso de 0,24; 0,41 e 0,56 mJ respectivamente.

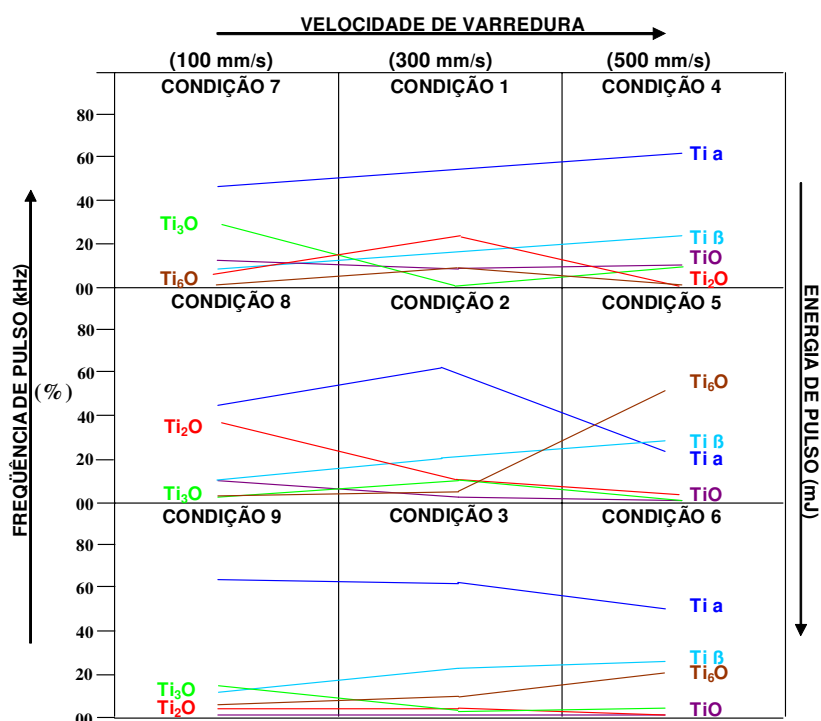


Figura 35. Fases obtidas pela análise nas superfícies irradiadas do Ti cp.

Tabela 22. Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies irradiadas do Ti cp.

FASES (%área)	CONDIÇÕES PARAMÉTRICAS								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha$ Ti (hexagonal)	47,4	56,6	61,6	59,9	19,3	49,4	43,7	40,2	62,2
$\beta$ Ti (cúbico)	11,2	19,7	22,6	17,0	26,0	25,6	5,7	11,4	13,4
TiO (romboédrico)	7,3	0,3	-----	8,7	-----	-----	13,4	8,4	-----
Ti <sub>2</sub> O (romboédrico)	25,7	9,7	4,4	-----	2,8	-----	5,3	36,5	4,5
Ti <sub>3</sub> O (romboédrico)	-----	9,5	2,2	13,2	-----	4,9	30,6	1,3	13,7
Ti <sub>6</sub> O (romboédrico)	8,3	4,2	9,2	1,2	51,9	20,1	1,2	2,2	6,2

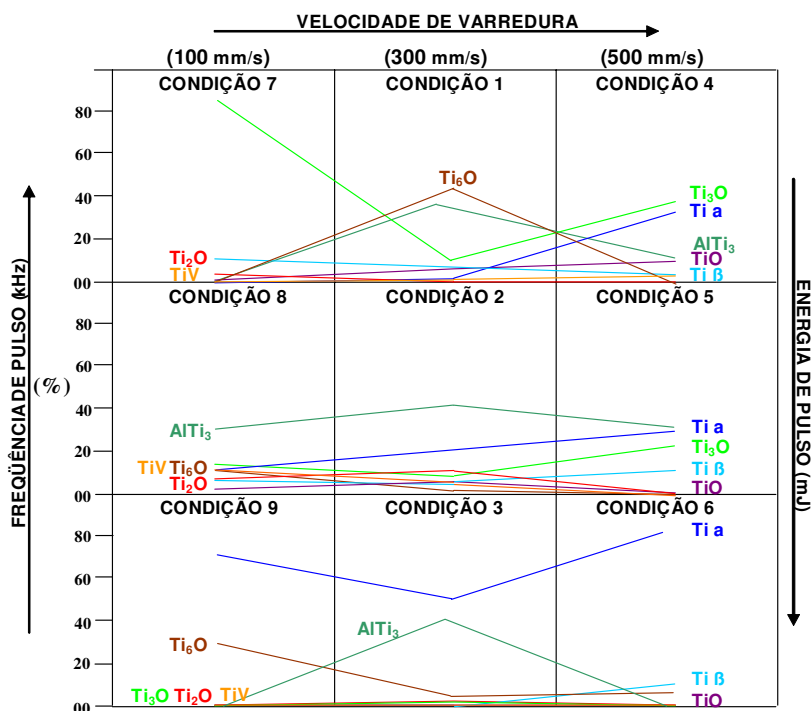


Figura 36. Fases obtidas pela análise nas superfícies irradiadas do Ti6Al4V.

Tabela 23. Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies irradiadas do Ti6Al4V.

FASES (%área)	CONDIÇÕES PARAMÉTRICAS								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha$ Ti (hexagonal)	2,8	22,7	52,1	35,6	31,9	81,4	-----	13,2	71,4
$\beta$ Ti (cúbico)	5,7	4,7	-----	3,6	11,5	10,4	9,9	7,5	0,1
TiO (romboédrico)	6,5	5,1	-----	9,2	0,6	-----	0,9	2,8	-----
Ti <sub>2</sub> O (romboédrico)	-----	8,8	2,0	-----	-----	-----	4,5	7,0	-----
Ti <sub>3</sub> O (romboédrico)	8,3	9,8	-----	37,9	23,3	1,6	84,7	16,2	-----
Ti <sub>6</sub> O (romboédrico)	42,3	2,1	5,2	0,5	0,6	6,6	0,0	9,7	28,4
TiV (cúbico)	-----	5,0	-----	2,2	-----	-----	0,1	11,0	-----
AlTi <sub>3</sub> (hexagonal)	34,3	41,8	40,7	11,1	32,2	-----	-----	32,5	-----

Pelo método de ajuste de perfil e as tendências apresentadas pelas fases conforme mostrado na Figura 35 para o Ti cp, pode-se observar o seguinte:

(a) Em alta frequência/baixa energia de pulso a fase  $\alpha$ Ti sugere ser diretamente proporcional à velocidade de varredura do feixe de laser aplicado;

(b) Independente da frequência e energia de pulso do feixe aplicado, a fase  $\beta$ Ti sugere ser diretamente proporcional à velocidade de varredura do mesmo;

(c) A fase TiO sugere ser constante independente da velocidade de varredura, mas aumentando proporcionalmente com a frequência de pulso (ou diminuindo com a energia de pulso);

(d) A fase  $Ti_2O$  não sugere nenhuma correlação com os parâmetros do feixe de laser aplicado, a menos da sua não significativa presença na superfície irradiada à 500 mm/s;

(e)  $Ti_3O$  e  $Ti_6O$  não mostraram nenhuma lógica de correlação com os referidos parâmetros do feixe de laser aplicado.

Para os corpos de prova de Ti6Al4V irradiados, observa-se que:

(a) Independente da frequência e energia de pulso do feixe aplicado, as fases  $\alpha Ti$  e  $\beta Ti$  sugerem ser diretamente proporcionais à velocidade de varredura do mesmo;

(b) A presença da fase  $TiO$  só é significativa em velocidade de varredura de 500 mm/s e frequência de pulso de 35 kHz;

(c)  $Ti_2O$ ,  $Ti_3O$  e  $TiV$  sugerem ter presença significativa na superfície irradiada somente em velocidades de varredura de 100 mm/s e frequência de pulso acima de 15 kHz;

(d) A fase  $Ti_6O$  não mostrou nenhuma lógica de correlação com os referidos parâmetros do feixe de laser aplicado.

### **5.5. Rugosidade das superfícies irradiadas.**

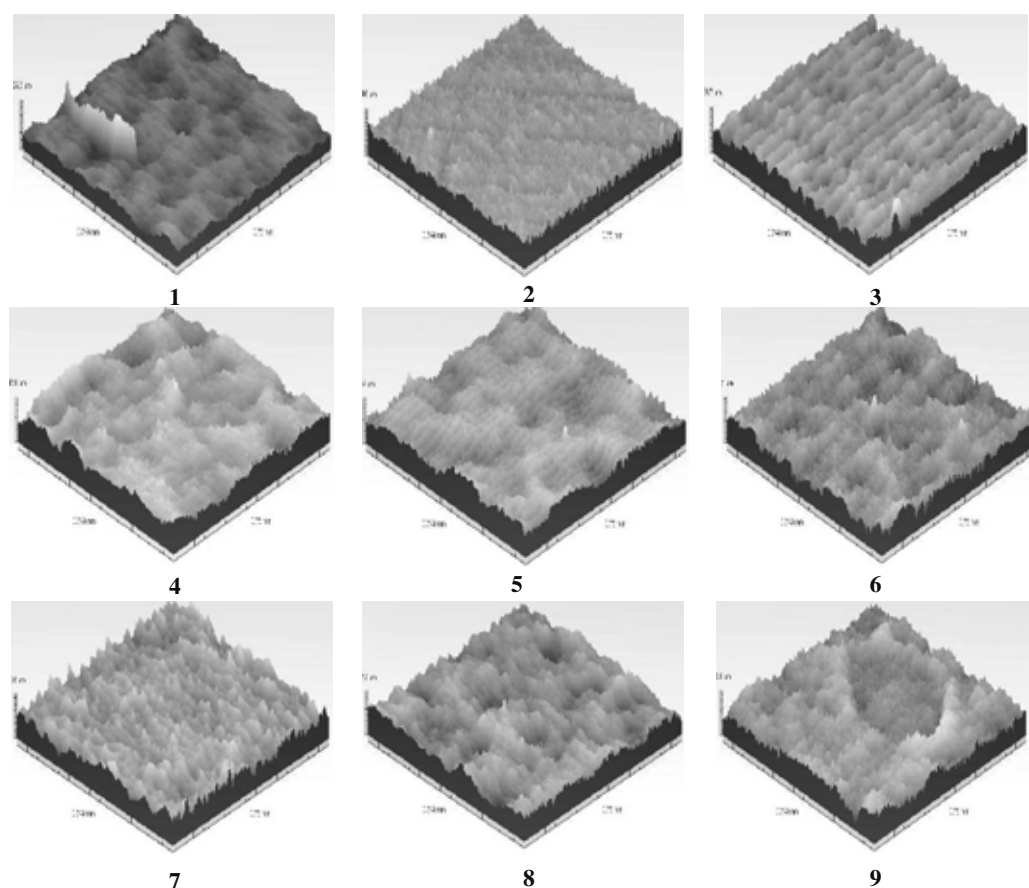
Quanto ao estudo da rugosidade, foram utilizados dois tipos de rugosímetros, um de ponteira e outro a laser, e também microscópio de força atômica. As imagens obtidas através destas técnicas são consideradas tão válidas quanto as imagens obtidas por MEV que também não foge do caráter digital.

Em publicação no ano 2000, Wennerberg et al [152] sugerem que para topografias rugosas do tipo encontradas nas superfícies ativas de implantes o rugosímetro a laser se apresenta como a ferramenta mais apropriada para este tipo de análise. Comparativamente, pode-se sugerir que o rugosímetro a laser (MICROFOCUS) é mais sensível que o rugosímetro de ponteira (TAYLOR HOBSON) para medições em superfícies com o tipo de topografia oferecida pelo feixe de laser nas condições experimentais deste trabalho. Assim, considera-se que em rugosidades limites micrométricas, isto é, distância entre o pico mais alto e vale mais profundo, os valores obtidos pelo rugosímetro a laser (Microfocus Expert IV) são mais confiáveis que os do rugosímetro de ponteira (TAYLOR HOBSON).

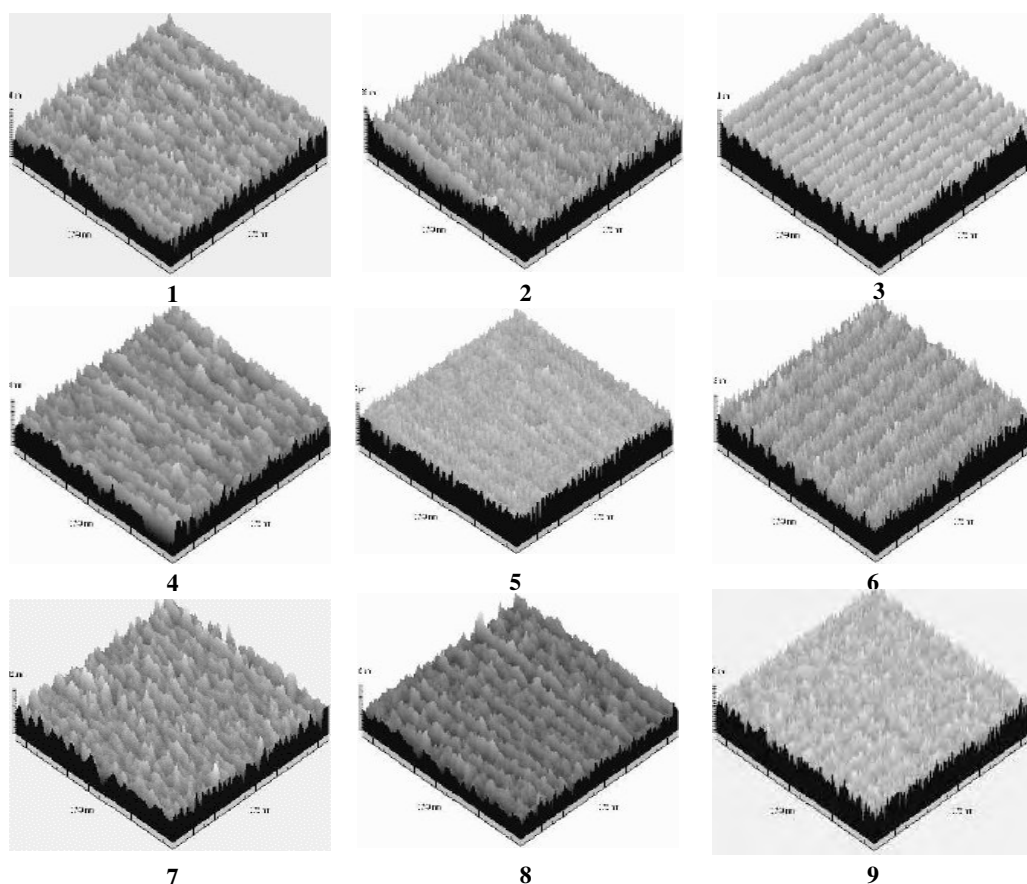
As imagens obtidas pelo rugosímetro a laser (UBM Microfocus Expert IV) estão expostas nas Figuras 37 e 38 para o Ti cp e Ti6Al4V respectivamente.

As imagens obtidas por meio do rugosímetro de ponteira (Taylor Hobson Talyscan 150) e microscópio de força atômica (NANOSCOPE IIIa) são apresentadas no Anexo B. Na condição 7, a imagem por microscopia de força atômica não foi viabilizada pelo equipamento para a amostra Ti6Al4V e apesar de obtida nesta condição para o Ti cp, as medidas de rugosidades foram impossíveis de obtenção em função das cotas topográficas ultrapassarem 5  $\mu m$ , sendo isto um limite técnico do equipamento.

Um único trabalho [86] foi localizado na literatura referente ao estudo da topografia resultante da irradiação por um único pulso de laser Nd:YAG (1064nm) em superfície de Ti cp por meio de MEV e rugosímetro. Apesar do método utilizado neste trabalho variar a intensidade do feixe de laser como forma de comparação topográfica, o resultado na limitação da intensidade do feixe em 108 W/cm<sup>2</sup> para evitar a vaporização e deslocamento da fase líquida fora da zona irradiada está de acordo com o observado neste trabalho quando se observa as imagens nas Figuras 37 e 38, onde a intensidade do feixe aplicado em todas as 9 condições foi de  $1,27 \times 10^5$  W/mm<sup>2</sup>. GYÖRGY et al. [72], em estudo sobre a influência da atmosfera na topografia de Ti cp sob irradiação de laser pulsado de Nd:YAG com intensidade de  $3 \times 10^5$  W/mm<sup>2</sup> e frequência de pulso em 30 kHz, obtiveram uma superfície irradiada ao ar sob pressão normal extremamente parecida à obtida neste trabalho para as condições com frequência de pulso semelhante.



**Figura 37.** Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser das superfícies do Ti cp irradiadas com laser.



**Figura 38.** Rugosidade pelo Microfocus Expert IV a laser das superfícies do Ti6Al4V irradiadas com laser.

Os valores das rugosidades das superfícies irradiadas nas 9 condições paramétricas do feixe de laser aplicado são calculados através do parâmetro de rugosidade  $R_a$ , isto é, rugosidade de perfil.  $R_a$  é a altura a partir da “linha zero” que divide em áreas iguais os “picos” e “vales revertidos em picos” em uma determinada direção e distância. Foram efetuadas medidas na direção longitudinal e transversal da varredura do feixe de laser, sendo  $R_{aL}$  = na direção da varredura do feixe,  $R_{aT}$  = na direção transversal da varredura do feixe e  $R_{aM} = (R_{aL} + R_{aT})/2$ ).

Os valores de  $R_{aL}$ ,  $R_{aT}$  e  $R_{aM}$  para os rugosímetros e microscópio de força atômica utilizados neste trabalho estão apresentados no Anexo C.

Os valores de rugosidade média da superfície para cada condição de irradiação por laser, medidos por cada técnica podem ser observados comparativamente na Tabela 24 e 25 para o Ti cp e Ti6Al4V respectivamente, onde a discordância entre os métodos é mais acentuada para as condições paramétricas 3 e 6 do feixe, principalmente devido ao método de medida pelo Microfocus Expert IV a laser.

**Tabela 24.** Valores de  $Ra_M$  (rugosidade média de perfil) obtidos pelos 3 métodos para as superfícies do Ti cp irradiadas por laser.

CONDIÇÃO	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NANOSCOPE: $Ra_M(\mu m)$	0,607	0,577	0,746	0,699	0,794	0,788	-----	0,913	0,855
TAYLOR: $Ra_M(\mu m)$	0,621	0,418	0,958	0,507	0,561	0,682	1,650	0,514	0,625
MICROFOCUS: $Ra_M(\mu m)$	0,741	0,502	1,704	0,684	0,798	1,180	1,976	0,674	0,824

**Tabela 25.** Valores de  $Ra_M$  (rugosidade média de perfil) obtidos pelos 3 métodos para as superfícies do Ti6Al4V irradiadas por laser.

CONDIÇÃO	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NANOSCOPE: $Ra_M(\mu m)$	0,607	0,505	0,655	0,699	0,794	0,568	-----	0,913	0,855
TAYLOR: $Ra_M(\mu m)$	0,707	0,752	0,614	0,746	0,845	0,816	1,750	0,855	1,203
MICROFOCUS: $Ra_M(\mu m)$	0,618	0,402	0,901	0,359	0,708	0,763	2,030	0,760	0,475

Considerando que a varredura do feixe de laser nas superfícies irradiadas teve direção específica, observa-se pelos três métodos utilizados (MFA, rugosimetria de ponteira e rugosimetria a laser) diferenças nos perfis da rugosidade na direção da varredura do feixe e transversalmente a esta. Os gráficos com estes perfis, medidos pelos três equipamentos nas amostras irradiadas de Ti cp e Ti6Al4V nas 9 condições paramétricas do feixe aplicado estão apresentados no Anexo D.

Qualitativamente pode-se observar que por meio da técnica de:

(a) MFA:

- Há limitação de medida em acidentes de relevo acima de  $5 \mu m$ ;
- As distâncias percorridas pelo sensor na medição de perfis de rugosidade são micrométricas (abaixo de  $100 \mu m$ ), não permitindo análise de homogeneidade ou reprodutibilidade no perfil em distâncias maiores.

(b) Rugosimetria de ponteira:

- Vales com profundidade acentuada e larguras estreitas têm suas coordenadas limitadas pelas dimensões da ponteira do equipamento

(c) Rugosimetria a laser:

- Considera-se o de melhor confiabilidade, com certa restrição na difusividade e espalhamento no sinal do feixe de luz decorrente do grau de rugosidade da superfície analisada (principalmente para as condições 3 e 7). Como já citado anteriormente, é indicado na literatura como o mais adequado para medições em superfícies tratadas em implantes [152].

### 5.6 Molhabilidade das superfícies irradiadas.

Quanto a molhabilidade das superfícies irradiadas por laser do Ti cp e Ti6Al4V nas 9 condições paramétricas do feixe aplicado, a Tabela 26 apresenta os ângulos de contato medidos, conforme método descrito no item 4.4.5 do capítulo anterior.

**Tabela 26.** Ângulos de contato de molhabilidade da superfície irradiada nas nove condições paramétricas do Ti cp e Ti6Al4V .

CONDIÇÃO DE IRRADIAÇÃO	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ÂNGULO DE CONTATO	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°(a)	0°	0°

(a): Condição do feixe de laser com melhor espalhamento na superfície.

Pode-se observar pela Tabela 26 que independente dos dois materiais estudados e das nove condições paramétricas do feixe de laser aplicado, todas as superfícies irradiadas apresentaram total molhabilidade acusando baixa tensão superficial e conseqüentemente, apesar da elevada taxa de energia transferida pelo processo laser de modificação de superfície, esta não foi retida em níveis que pudessem afetar a molhabilidade e desta forma não interferindo no processo de adesão celular à superfície conforme citado na literatura [45-48], onde a teoria que prevalece é a de que a energia de superfície tem um efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são adsorvidas durante o processo de adesão celular à superfície do implante.

### 5.7 Características do recobrimento de apatita das superfícies irradiadas.

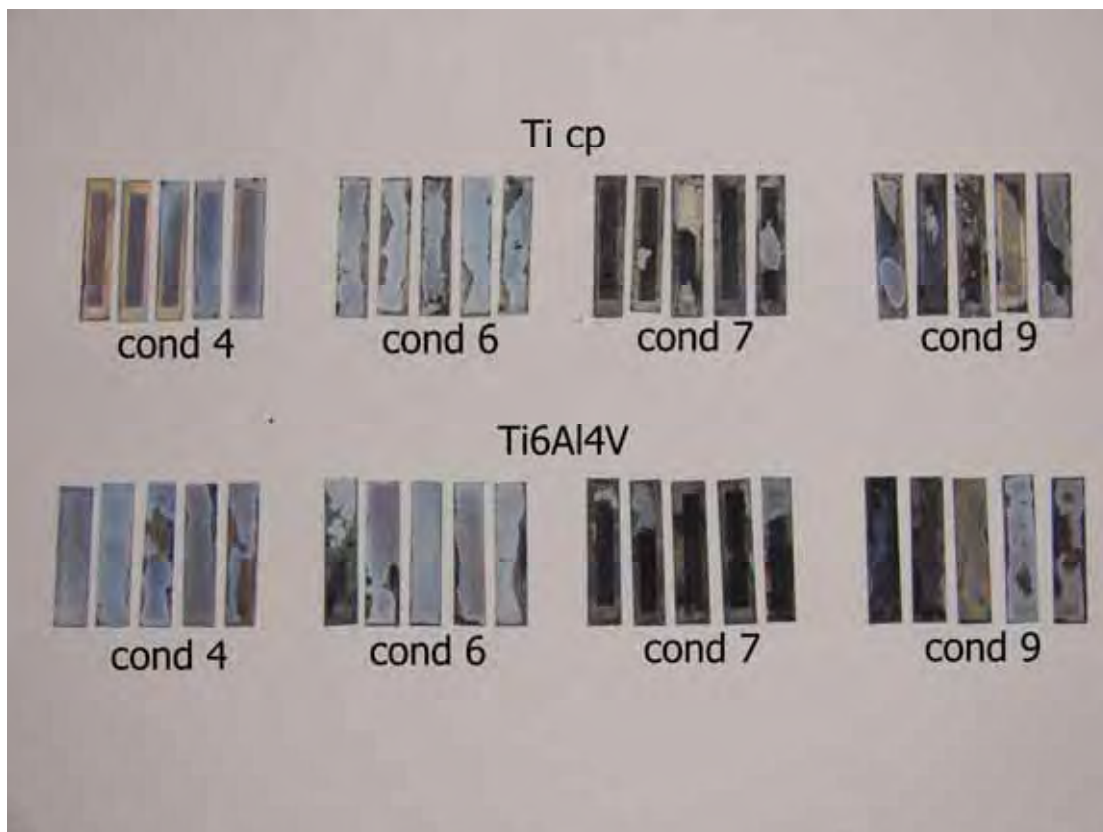
As superfícies irradiadas do Ti cp e Ti6Al4V nas condições paramétricas 4,6,7 e 9 do feixe de laser aplicado foram escolhidas para recobrimento pelo processo biomimético, conforme descrito no capítulo Materiais e Métodos, por serem extremas dentro da faixa de valores utilizados para o feixe de laser aplicado, com as seguintes combinações das características do mesmo conforme Tabela 27:

**Tabela 27.** Características relativas entre as condições paramétricas do feixe de laser aplicado nas superfícies a serem recobertas.

Parâmetros Definitivos	4	6	7	9
Velocidade de Varredura	Máxima	Máxima	Mínima	Mínima
Freqüência de Pulso	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima
Potência de Pico	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
Largura de Pulso	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima
Potência Média	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima
Energia de Pulso	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima

### 5.7.1. Características topográficas da camada de recobrimento com apatita.

Os recobrimentos obtidos pelo método biomimético para cada uma das 4 condições do feixe de laser aplicado nas superfícies dos substratos de Ti cp e Ti6Al4V irradiados foram efetivos, mas não homogêneos conforme pode ser visto na Figura 39.

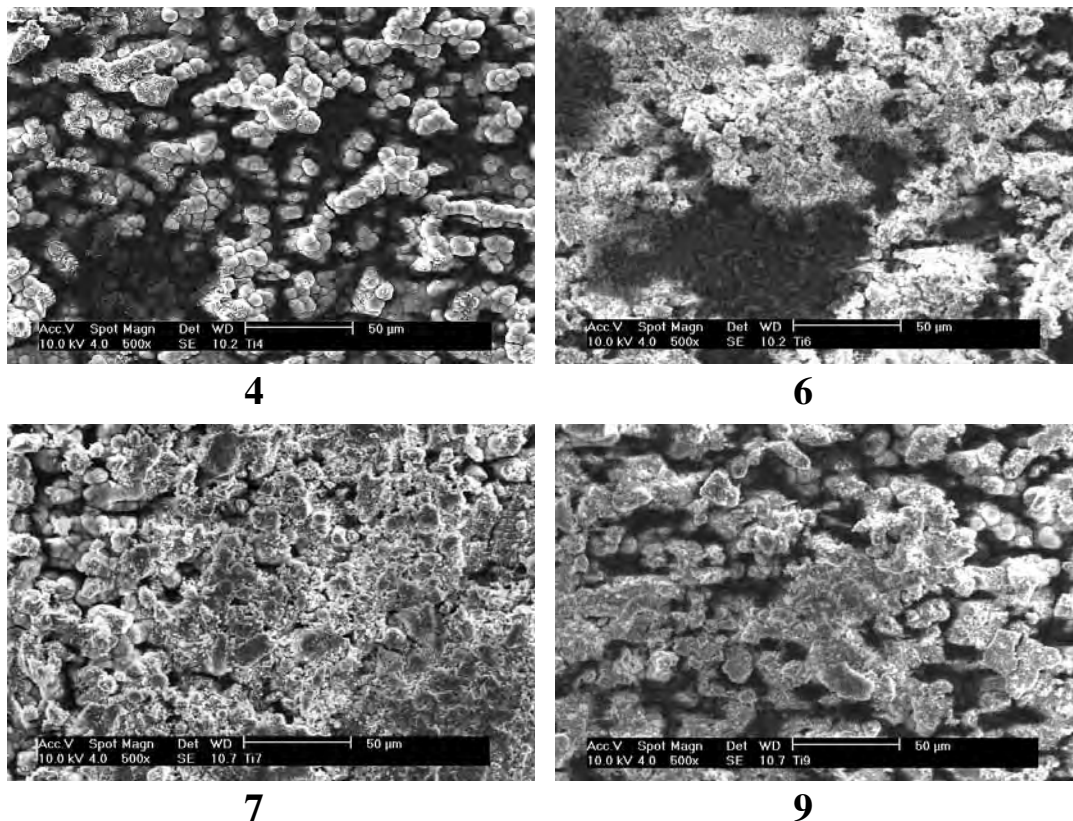


**Figura 39.** Corpos de prova calcinados antes do ensaio de flexão irradiados com laser e recobertos com apatita pelo método biomimético.

Todos os corpos de prova tratados por laser nas condições paramétricas 4, 6, 7 e 9 (vide Tabela 27) do feixe de laser, recobertos pelo método biomimético e calcinados conforme descrito no item 4.5 do capítulo anterior, Materiais e Métodos, apresentaram suas superfícies totalmente depositadas. Porém a homogeneidade na espessura deste recobrimento de ponto para ponto na superfície ocorreu somente nas condições 4 e 6, onde a primeira sugere ser mais adequada ao depósito.

As características topográficas dos recobrimentos nos corpos de prova do ensaio de flexão de Ti cp e Ti6Al4V podem ser observadas na Figura 40 e 44 respectivamente. A análise química semi-quantitativa (EDS) dos elementos da camada de recobrimento dos corpos de prova de Ti cp e Ti6Al4V está apresentada nas Figuras 41 e 45 respectivamente.

As análises das imagens obtidas por MEV para o Ti cp e Ti6Al4V (Figuras 40 e 44), mostraram a existência de camada cerâmica em todas as 4 condições paramétricas do feixe de laser escolhidas para o recobrimento. Detalhes com aumentos diferentes podem ser vistos nas imagens do Anexo E.



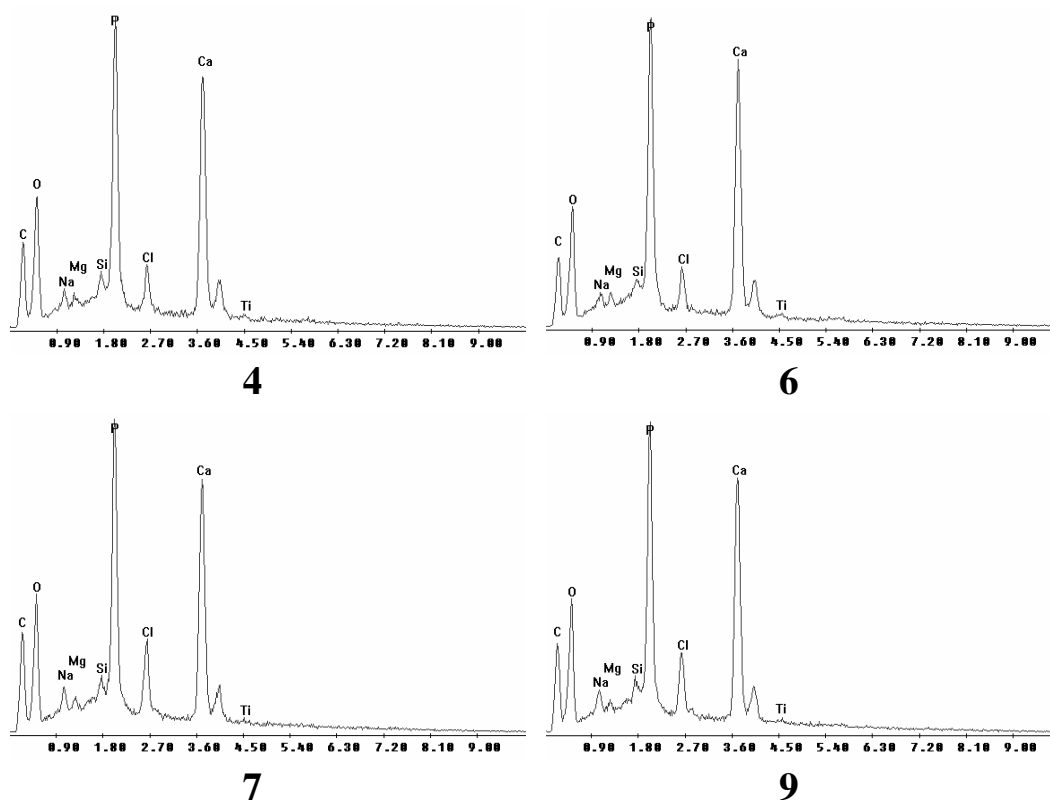
**Figura 40.** MEV das superfícies Ti cp após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com apatita e calcinadas (500X).

O aspecto topográfico do recobrimento nos corpos de prova de Ti cp (Figura 40), sugere acompanhar a topografia original da superfície irradiada com laser (Figura 30). Neste sentido, observa-se que quanto mais acidentada for a topografia, mais dificuldade o processo de recobrimento tem para oferecer homogeneidade na camada depositada. Isto se dá não só pelo caráter da irregularidade topográfica, mas também pelo caráter físico-químico proveniente das diferentes taxas de troca de calor com o ambiente durante o processo de solidificação nos pontos de pico e vale na superfície. Com base na discussão feita até então, pode-se pensar que quanto maior a diferença entre as cotas de picos e vales na superfície, maior será a diferença nas composições e percentuais das diferentes de fases formadas nestes pontos.

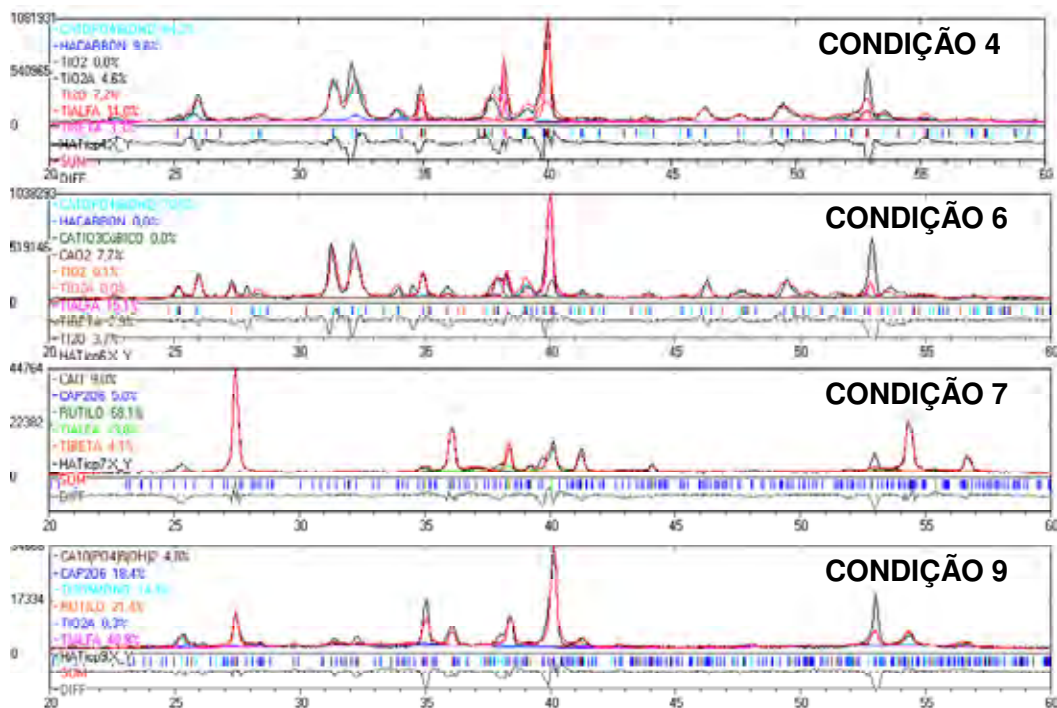
Pela análise química semi-quantitativa obtida por meio da técnica de EDS (Figura 41) da camada depositada nos corpos de prova de Ti cp pode-se observar a possível formação de apatitas nas 4 condições.

Entretanto os difratogramas dos corpos de prova de Ti cp recobertos (Figura 42) quando ajustados pelo perfil sugerem formação de fases diferentes em cada condição superficial do substrato. As fases com seus respectivos percentuais obtidas nestas amostras estão lançados na Tabela 28.

Os difratogramas ajustados com as referentes posições de Bragg para as fases obtidas nas 4 condições de recobrimento das amostras de Ti cp e Ti6Al4V, podem ser vistos com mais detalhes no Anexo F.



**Figura 41.** Espectros de EDS das superfícies Ti cp após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com apatita e calcinadas (500X).



**Figura 42.** Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti cp.

**Tabela 28.** Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies recobertas do Ti cp.

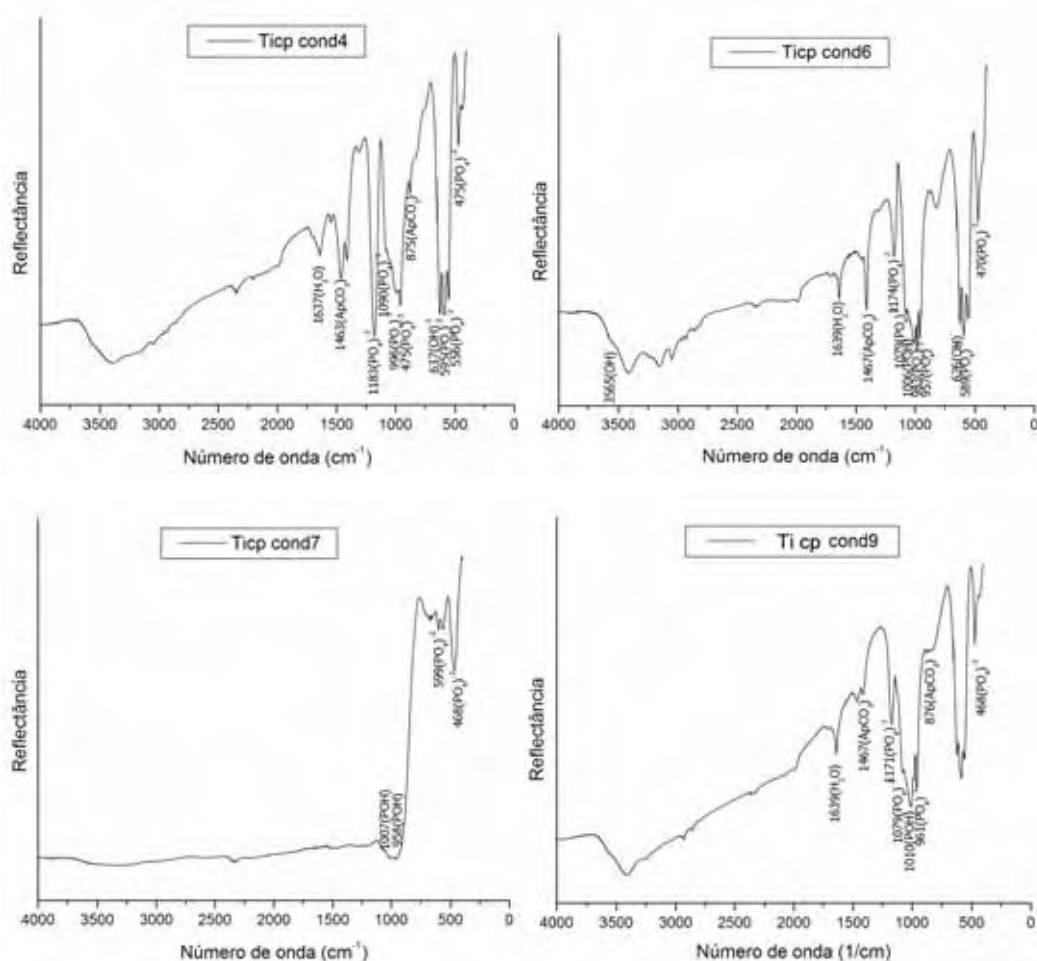
FASES (%área)	CONDIÇÕES PARAMÉTRICAS			
	4	6	7	9
$\alpha$ Ti (hexagonal)	11,0	15,1	13,8	40,9
$\beta$ Ti (cúbico)	3,3	2,9	4,1	-----
Ti <sub>2</sub> O (romboédrico)	7,2	3,7	-----	-----
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (monoclínico)	-----	-----	-----	14,3
Anatásio ( TiO <sub>2</sub> tetragonal)	4,6	-----	-----	-----
Rutilo ( TiO <sub>2</sub> tetragonal)	-----	0,1	68,1	-----
HA (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> hexagonal)	74,0	70,5	-----	4,8
CaO <sub>2</sub> (tetragonal)	-----	7,7	-----	-----
CaO (cúbico)	-----	-----	9,0	-----
CaP <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (monoclínico)	-----	-----	5,0	18,4

Pelo ajuste de perfil, com respeito à fase apatita foi observado que a sua ocorrência majoritária no depósito se deu somente nas condições 4 e 6 e na condição 9 observou-se menor percentual de apatita.

Esta observação se reproduziu nos resultados obtidos pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) conforme Figura 43.

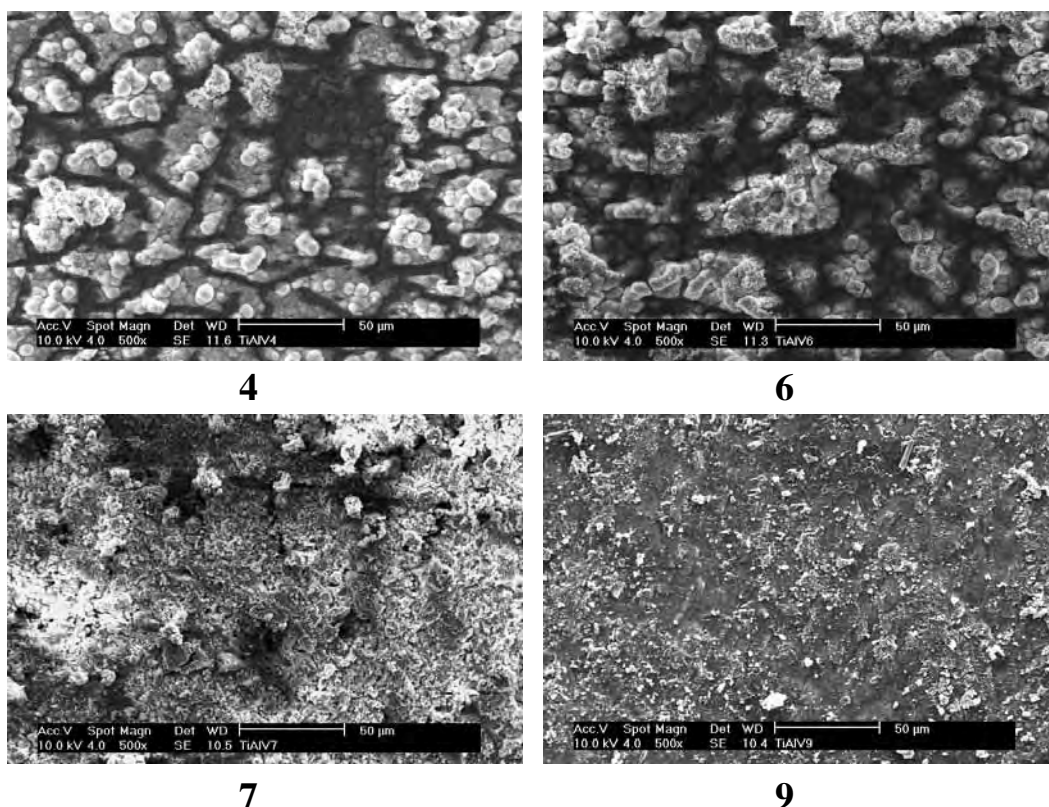
De um modo geral, todos os espectros de infravermelho dos corpos de prova recobertos apresentaram as bandas dos grupos fosfatos PO e PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> na faixa de 960 a 440 cm<sup>-1</sup> aproximadamente. Porém, somente as condições 4, 6 e 9 para Ti cp apresentaram as bandas referentes a apatita carbonatada (ApCO<sub>3</sub>) por volta de 1465 cm<sup>-1</sup> e 875 cm<sup>-1</sup>. Esta

substituição do íon  $\text{OH}^-$  ou do íon  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  é caracterizada por formação de bandas em  $1547$  e  $1415\text{ cm}^{-1}$ ,  $1465$  e  $868\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [153]. Isto foi observado nas condições 4, 6 e 9 para Ti cp. Como também se observou nos espectros destas condições a formação de bandas por volta de  $3570\text{ cm}^{-1}$  e  $630\text{ cm}^{-1}$  indicando a existência de  $\text{OH}^-$  referente à hidroxiapatita, as substituições do íon  $\text{OH}^-$  ou do íon  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  foram parciais e assim revelando a existência daquela molécula em sua forma cristalina natural [154]. Tal dedução está de acordo com o obtido pelo método de ajuste de perfil nos difratogramas das condições citadas neste parágrafo.



**Figura 43.** Espectros de FTIR das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti cp.

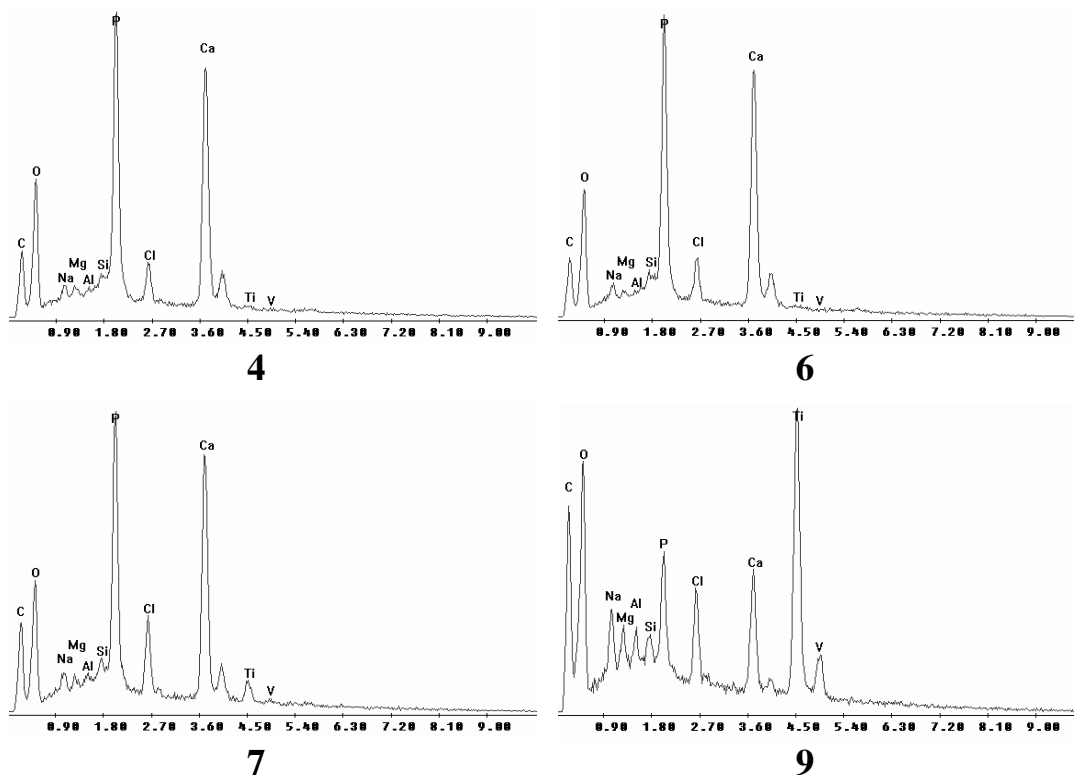
O mesmo raciocínio sobre o aspecto topográfico do recobrimento nos corpos de prova de Ti cp pode ser aplicado aos corpos de prova de Ti6Al4V (Figura 44), sugerindo que o depósito também acompanha a topografia original da superfície irradiada com laser.



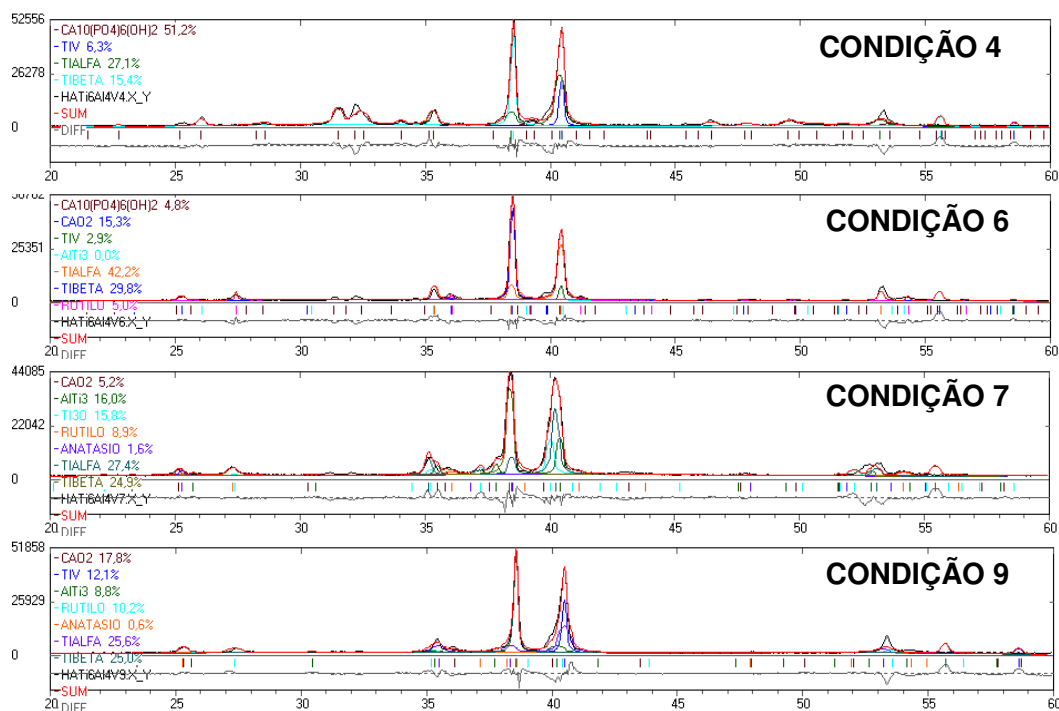
**Figura 44.** MEV das superfícies Ti6Al4V após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com apatita e calcinadas (500X).

Pela análise química semi-quantitativa obtida por meio da técnica de EDS (Figura 45) da camada depositada nos corpos de prova de Ti6Al4V observa-se a possível formação de apatitas nas 4 condições. O que deve ser ressaltado é que na condição 9 o pico referente ao titânio se sobressai sugerindo que a camada depositada é muito fina ou que em determinadas regiões da superfície o recobrimento não ocorreu.

Entretanto os difratogramas dos corpos de prova de Ti6Al4V recobertos (Figura 46) quando ajustados pelo perfil sugerem formação de fases diferentes em cada condição superficial do substrato. As fases com seus respectivos percentuais obtidas nestas amostras estão lançados na Tabela 29.



**Figura 45.** Espectros de EDS das superfícies Ti6Al4V após irradiadas nas 4 condições paramétricas do feixe de laser, recobertas com apatita e calcinadas (500X).



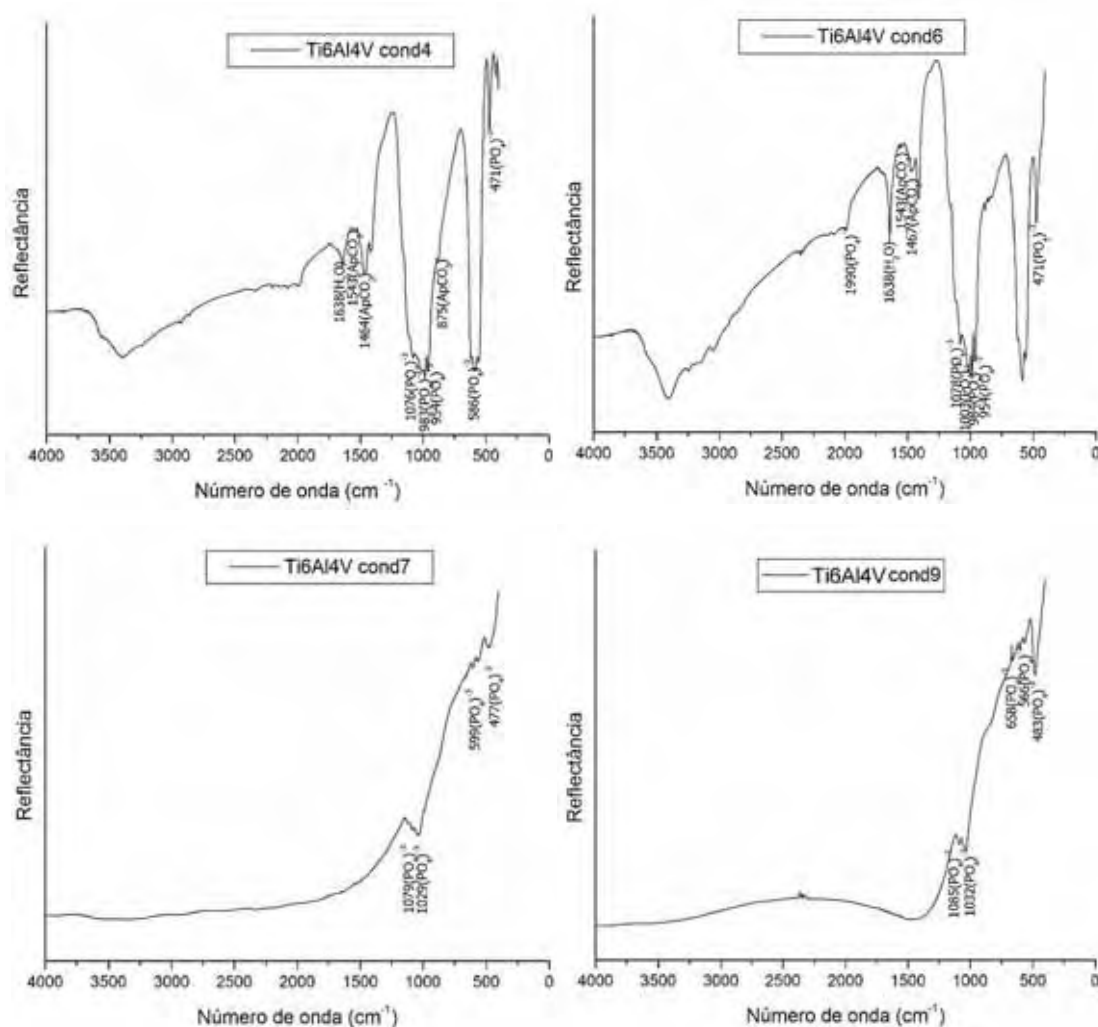
**Figura 46.** Espectros de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V.

**Tabela 29.** Fases obtidas pelo ajuste de perfil nas superfícies recobertas do Ti6Al4V.

FASES (%área)	CONDIÇÕES PARAMÉTRICAS			
	4	6	7	9
$\alpha$ Ti (hexagonal)	27,1	42,2	27,4	25,6
$\beta$ Ti (cúbico)	15,4	29,8	24,9	25,0
Ti <sub>3</sub> O (romboédrico)	-----	-----	15,8	-----
Anatásio (TiO <sub>2</sub> tetragonal)	-----	-----	1,6	0,6
Rutilo (TiO <sub>2</sub> tetragonal)	-----	5,0	8,9	10,2
HA (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> hexagonal)	51,2	4,8	-----	-----
CaO <sub>2</sub> (tetragonal)	-----	15,3	5,2	17,8
TiV (cúbico)	6,3	2,9	-----	12,1
AlTi <sub>3</sub> (hexagonal)	-----	-----	16,0	8,8

Com respeito à fase apatita, pelo ajuste de perfil foi observado que a sua ocorrência como depósito se deu somente nas condições 4 e 6 do feixe de laser na superfície dos substratos. Esta observação se reproduziu nos resultados obtidos pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) conforme Figura 47 para Ti6Al4V.

De um modo geral, todos os espectros de infravermelho dos corpos de prova recobertos apresentaram a banda dos grupos fosfatos PO e PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> entre 960 a 440 cm<sup>-1</sup> aproximadamente. Porém, somente as condições 4 e 6 para Ti6Al4V apresentaram as bandas referentes a apatita carbonatada (ApCO<sub>3</sub>) por volta de 1465 cm<sup>-1</sup> e 875 cm<sup>-1</sup>. Esta substituição do íon OH<sup>-</sup> ou do íon PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> por CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> é caracterizada por formação de bandas em 1547 e 1415 cm<sup>-1</sup>, 1465 e 868 cm<sup>-1</sup> respectivamente [153]. Isto foi observado nas condições 4 e 6 para Ti6Al4V. Como também se observou nos espectros destas condições a formação de bandas por volta de 3570 cm<sup>-1</sup> e 630 cm<sup>-1</sup> indicando a existência de OH<sup>-</sup> referente à hidroxiapatita, as substituições do íon OH<sup>-</sup> ou do íon PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> por CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> foram parciais e assim revelando a existência daquela molécula em sua forma cristalina natural [154]. Tal dedução está de acordo com o obtido pelo método de ajuste de perfil nos difratogramas das condições citadas neste parágrafo.



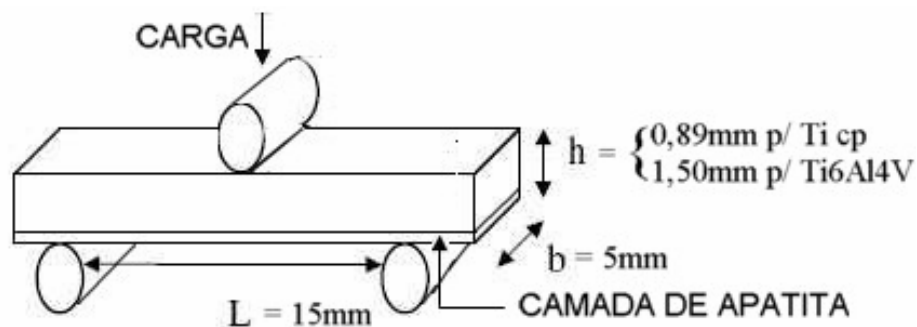
**Figura 47.** Espectros de FTIR das superfícies recobertas pelo método biomimético nas condições 4,6,7 e 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V.

### 5.7.2 Ensaio de flexão nos corpos de prova recobertos com apatita.

Para o caso de depósito de hidroxiapatita para recobrimento de produto implantável, as normas ASTM F1044-05, ASTM F1147-05, ASTM F1160-05 e ISO 13779-4, conforme listadas na Tabela 18 no capítulo Materiais e Métodos, se apresentam específicas para a avaliação da resistência de adesão. A dificuldade de aplicação destas normas em superfícies irradiadas por laser e recobertas com apatitas está no método comum de todas em se utilizar uma cola, que pode penetrar nos poros da camada mascarando assim o resultado do ensaio, seja ele de dobramento, flexão ou cisalhamento [155]; muitas vezes sendo testada a cola e não o depósito.

Neste sentido, foi adotado o método de ensaio de flexão em três pontos onde a camada de recobrimento pode ser colocada em um estado de tensão dentro do limite

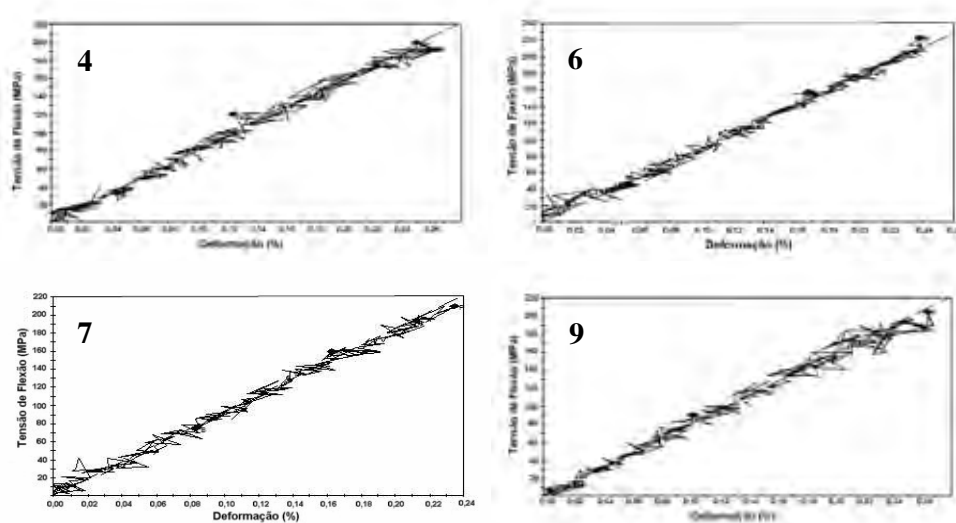
elástico do substrato. Assim, o ensaio adotado para a verificação da capacidade de adesão da camada tratada termicamente após depósito por processo biomimético sobre superfícies de Ti cp e Ti6Al4V irradiadas por laser, foi realizado conforme esquema da Figura 48.



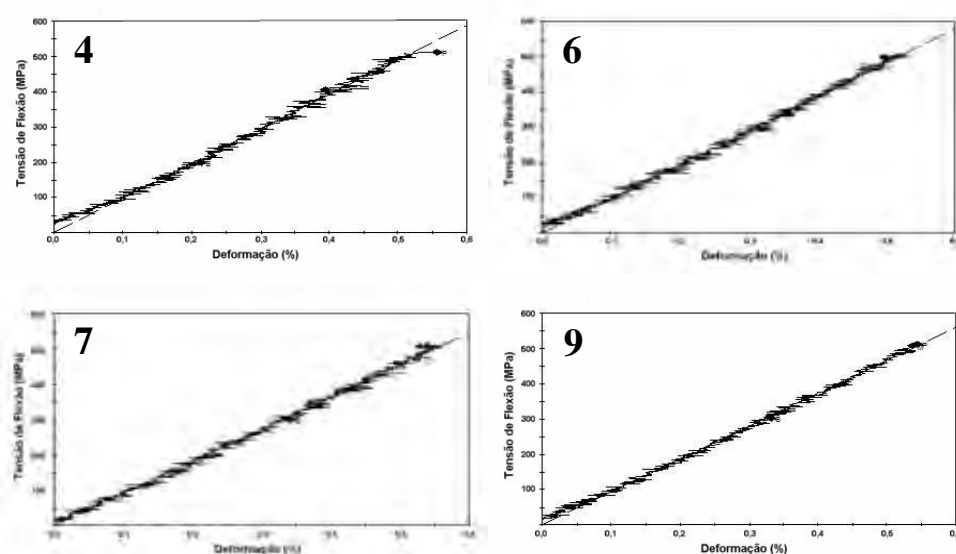
**Figura 48.** Condições estabelecidas para o ensaio de flexão em três pontos.

De acordo com ensaios preliminares de flexão, a carga aplicada foi tal que levou a uma tensão limite de 200 MPa nos corpos de prova de Ti cp e 500 MPa nos corpos de prova de Ti6Al4V dentro do regime elástico para ambos os materiais.

As curvas tensão-deformação representativas de cada uma das quatro condições do laser em Ti cp e Ti6Al4V são apresentadas nas Figuras 49 e 50 respectivamente.



**Figura 49.** Curvas tensão de flexão-deformação para as 4 condições do Ti cp.



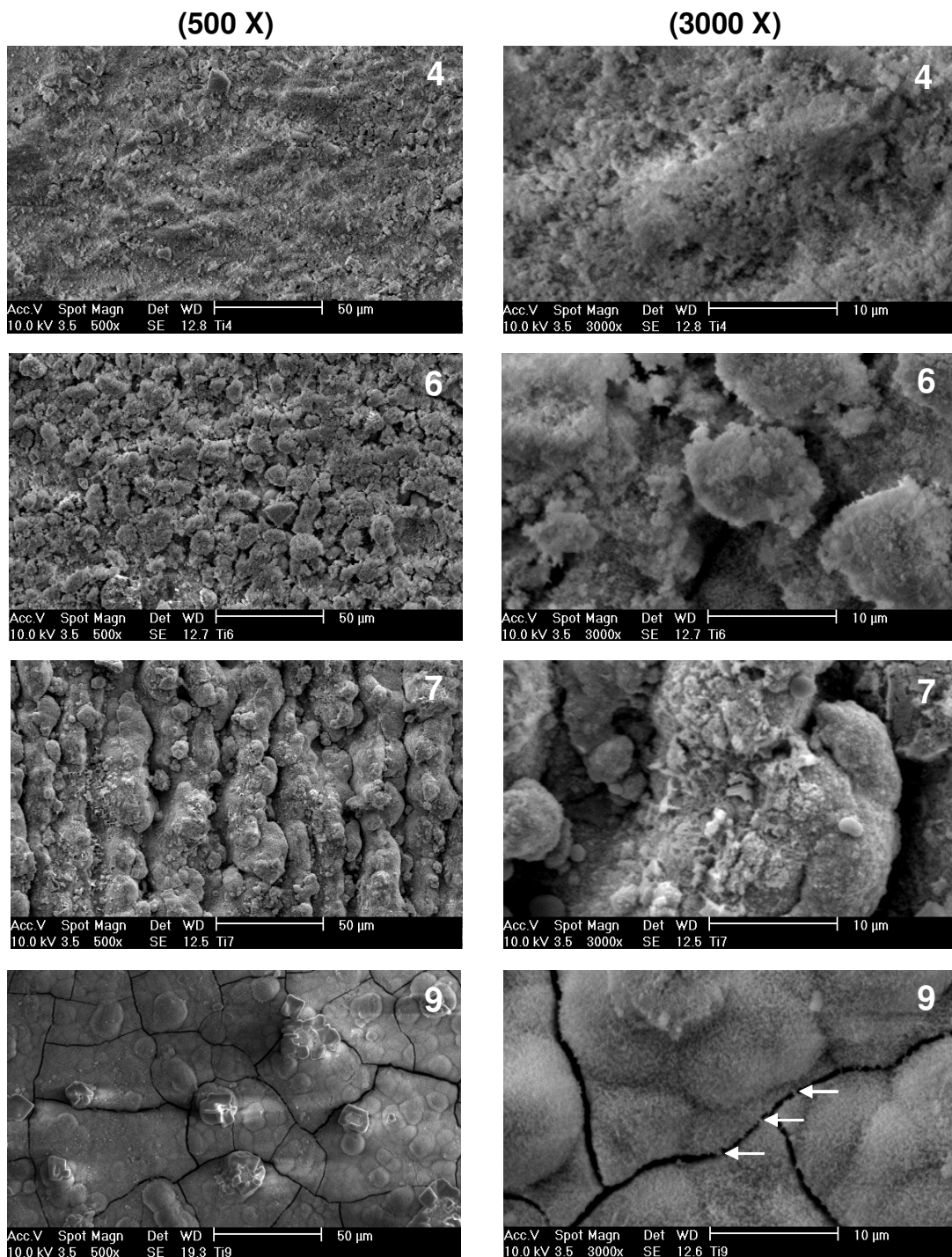
**Figura 50.** Curvas tensão de flexão-deformação para as 4 condições do Ti6Al4V.

A região central dos corpos de prova flexionados, conforme o método descrito e esquema das Figuras 27 e 48, concentra o estado mais crítico de tensão durante o ensaio e define-se como a região de maior probabilidade de ocorrência do descolamento da camada depositada. Após o ensaio, 2 corpos de prova de cada condição e material foram analisados por MEV, onde não se observou sinais de descolamento ou fratura na camada devido ao esforço do ensaio mecânico. As imagens por MEV da região dos corpos de prova analisados para Ti cp e Ti6Al4V podem ser vistas nas Figuras 51 e 52 respectivamente.

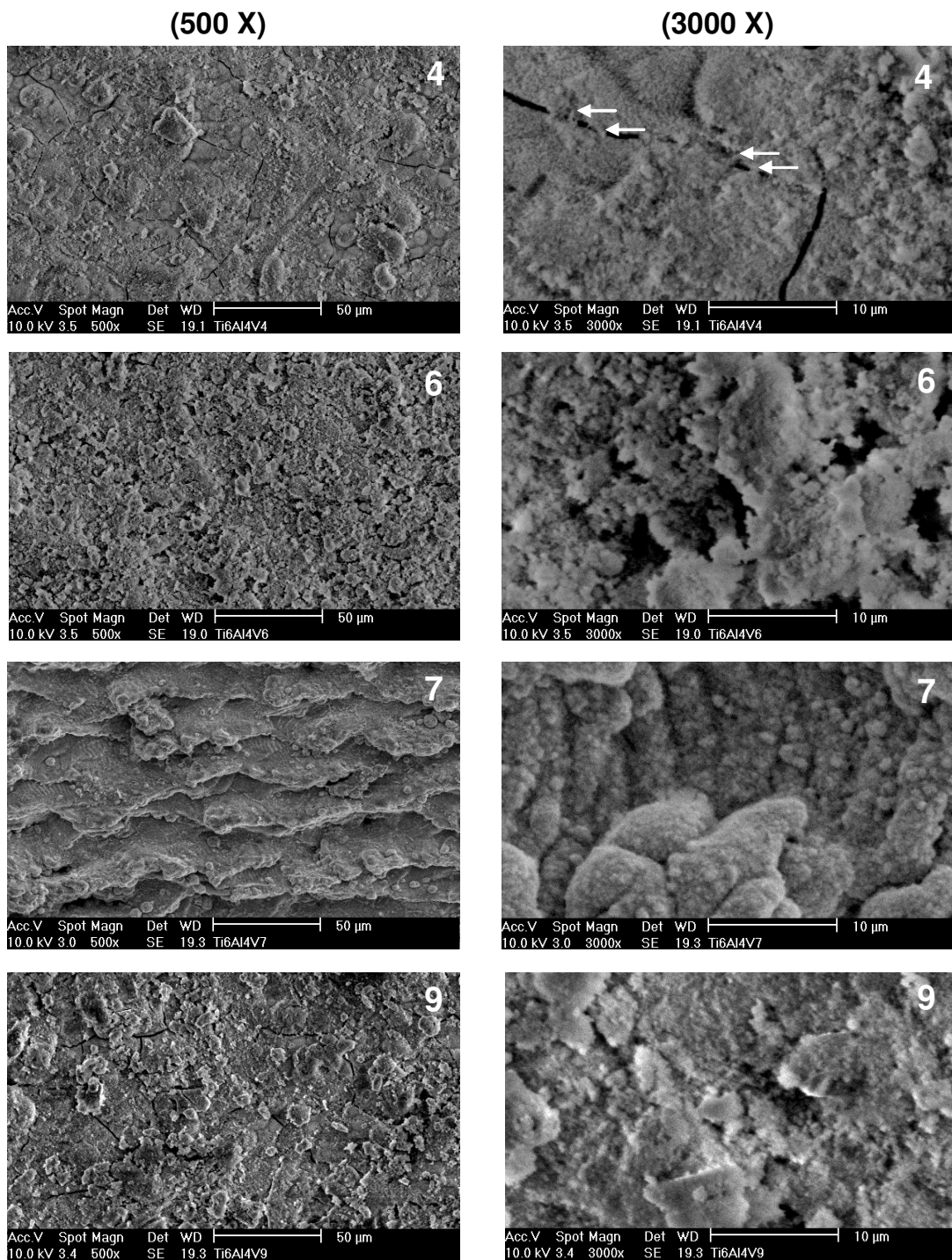
Observa-se nas imagens apresentadas nas Figuras 51 e 52 que trincas ocorrem nas superfícies e são decorrentes do tratamento térmico e não do ensaio mecânico de flexão. Isto é deduzido pela ocorrência de pontes de depósitos sobre as trincas conforme apontado por flechas naquelas figuras.

As Figuras 53 e 54 mostram a região de contato da superfície com um dos apoios inferiores (Figura 48) do ensaio mecânico de flexão (vide flechas). Observa-se a ocorrência de certo esmagamento da camada, porém sem arrancamento ou descolamento da mesma.

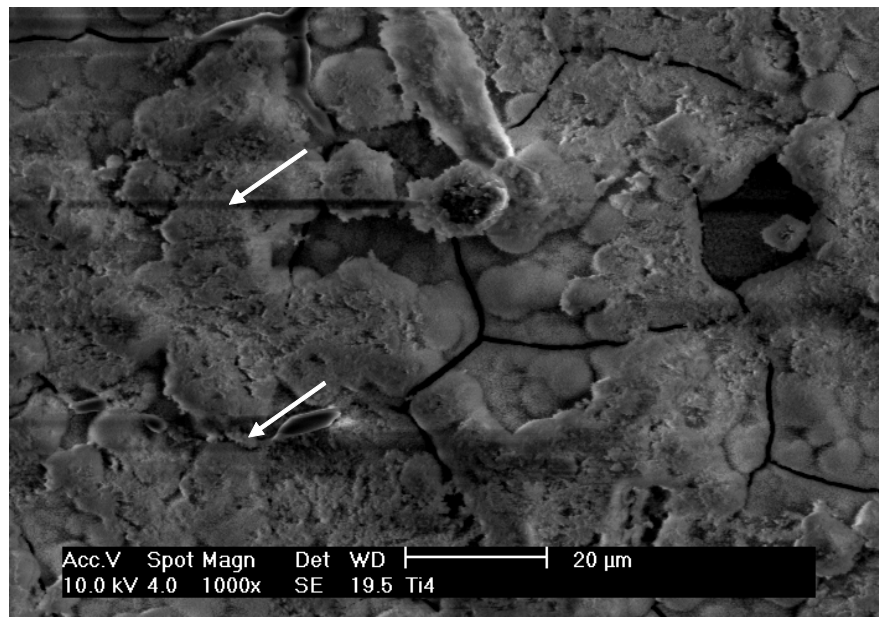
Uma outra ocorrência importante de ser salientada está na interface das regiões bem depositadas com aquelas pouco depositadas dos corpos de prova. Também nestas regiões é nítido o não descolamento da camada depositada sobre o corpo de prova ensaiado mecanicamente por flexão, conforme mostrado na Figura 54.



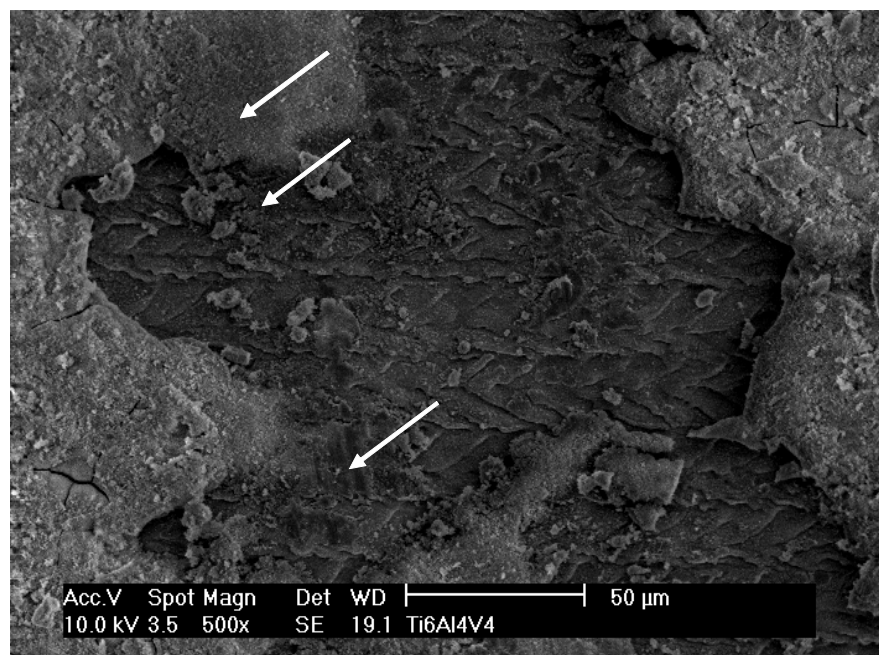
**Figura 51.** Micrografias mostrando o aspecto após ensaio de flexão das camadas depositadas na região central dos corpos de prova de Ti cp nas 4 condições.



**Figura 52.** Micrografias mostrando o aspecto após ensaio de flexão das camadas depositadas na região central dos corpos de prova de Ti6Al4V nas 4 condições.

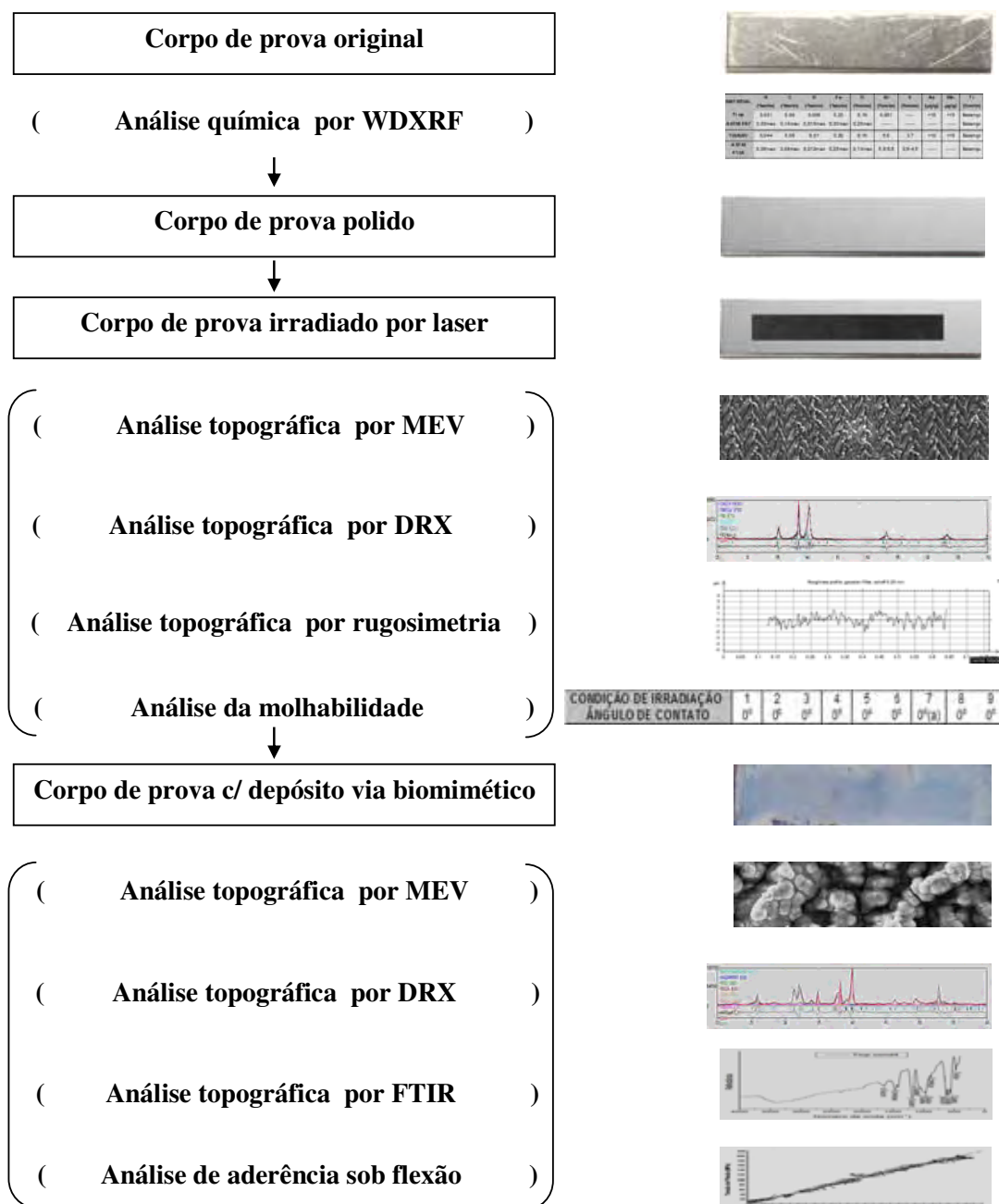


**Figura 53.** Superfície da camada depositada marcada pelo contato com o apoio após ensaio de flexão no corpo de prova de Ti cp da condição 4.



**Figura 54.** Interface entre superfície com camada depositada e superfície não depositada após ensaio de flexão no corpo de prova de Ti6Al4V da condição 4.

Como fechamento deste capítulo e sintetizando todo o escopo do processo de modificação de superfície realizado neste trabalho sobre o Ti cp e Ti6Al4V, a Figura 55 apresenta todo o seqüencial dos processamentos e análises realizadas.



**Figura 55.** Seqüencial dos processamentos e análises das modificações de superfície realizadas em Ti cp e Ti6Al4V.

## 6 CONCLUSÕES.

### Sobre o processo laser como modificador de superfície

O laser de Nd:YVO<sub>4</sub>, na faixa de fluência utilizada neste trabalho:

- como modificador de superfície é um processo limpo, reproduzível e de fácil trabalhabilidade para irradiar áreas em dimensões compatíveis com a de implantes dentais;
- modificou as superfícies de Ti cp e Ti6Al4V sempre com a ocorrência do fenômeno de ablação, formando compostos que variaram em presença e porcentagem de acordo com o valor da velocidade de varredura e frequência de pulso do feixe aplicado;
- sob atmosfera normal na superfície do Ti cp e Ti6Al4V, formou compostos metaestáveis como TiO, Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O e Ti<sub>6</sub>O sugerindo que o fenômeno da ablação gerando um estado de plasma isola a superfície do corpo de prova do ambiente durante a irradiação;
- leva à uma relação inversamente proporcional da porcentagem da fase α do titânio metálico na superfície irradiada com a fluência para o Ti cp e Ti6Al4V;
- leva à uma relação inversamente proporcional da porcentagem da fase AlTi<sub>3</sub> na superfície irradiada com a fluência para o Ti6Al4V;
- as superfícies irradiadas para todas as condições paramétricas do feixe aplicado apresentaram boa molhabilidade, sendo a condição 7 é a melhor,
- demonstrou que a propriedade fluência do feixe do laser por si só não define as características finais da superfície irradiada, dependendo também da magnitude da velocidade de varredura e da frequência de pulso do feixe.

### Sobre o processo biomimético como recobridor de superfície

As superfícies dos corpos de prova de irradiados a laser nas condições 4, 6, 7 e 9:

- tiveram a necessidade de sofrer ataque químico com Na(OH), para formar Na<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>11</sub> ou Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> e promover a atividade iônica adequada, viabilizando a deposição de apatita via processo biomimético nos corpos de prova de Ti cp e Ti6Al4V;
- permitiram a deposição de filme biocerâmico em toda a extensão de suas áreas superficiais nas amostras de Ti cp e Ti6Al4V, porém sem homogeneidade na espessura;
- mostraram que a maior velocidade de varredura e maior frequência de pulso utilizada para o feixe de laser viabiliza o filme biocerâmico depositado pelo método biomimético com maior porcentagem de apatita (condição 4 para Ti cp e Ti6Al4V) ;
- sugeriram que a ausência do composto Ti<sub>2</sub>O favorece a deposição do filme biocerâmico contendo apatita (condições 4 e 6 para Ti cp e Ti6Al4V);
- foram recobertas com camada aderida quimicamente de tal forma a suportar as tensões originadas no ensaio de flexão dentro do limite elástico do Ti cp e Ti6Al4V, sem rompimento ou descolamento do substrato metálico.

## **7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.**

Durante o presente estudo identificou-se alguns pontos de interesse futuro como listados a seguir:

- Utilizar faixa mais ampla de frequência e de velocidade de varredura do feixe de laser de Nd:YVO<sub>4</sub> sobre a superfície de Ti cp e Ti6Al4V com o intuito de confirmar tendências nas formações dos compostos meta-estáveis obtidos no presente trabalho;
- Correlacionar as condições de depósito de apatita por meio da técnica sol-gel com as condições obtidas pela técnica biomimética sobre as superfícies irradiadas com feixe de laser Nd:YVO<sub>4</sub> nas condições paramétricas utilizadas no presente estudo;
- Repetir o estudo aqui realizado para novas ligas biocompatíveis de titânio.

## 8 REFERÊNCIAS.

- 1 BRANEMARK, P. I. Osseointegration and its experimental background. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 50, p. 399-410, 1983.
- 2 DRISKELL, T. D. Early history of calcium phosphate materials and coatings. In: HOROWITZ, E. ; PARR, J. E. (Ed.). **Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants**. Philadelphia: ASTM STP 1196, American Society for Testing and Materials, 1994.
- 3 RATNER, D. Biomaterials science: an interdisciplinary endeavor. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. (Ed.). **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 1.
- 4 WILLIAMS, D. F. **Concise encyclopedia of medical and dental materials**. Oxford: Pergamon Press, 1991.
- 5 VALLET-REGI, M. **Biomateriales para sustición y reparación de tejidos**. Disponível em: <<http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/Biomateriales.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2006.
- 6 BYRNE, J. E.; LOVASKO, J. H.; LASKIN, D. M. Corrosion of metal fracture fixation appliances. **Journal of Oral Surgery**, v. 31, n. 8, p. 639-647, 1973.
- 7 MELETIS, E.; GIBBS, C. LIAN, K. A new dynamic corrosion test for dental materials. **Dentistry Materials**, v. 5, p. 411-418, 1989.
- 8 ASM International Handbook Committee. **Metals Handbook: corrosion**. Metals Park: ASM, 1987. v. 13.
- 9 WILLIAMS, D. F. **Biocompatibility of clinical implant materials**. Boca Raton: CRC Press, 1981.
- 10 DUCHEYNE, P. Titanium and calcium phosphate ceramic dental implants, surfaces, coatings and interfaces. **Journal Oral Implantology**, v. 14, n. 3, p. 325-340, 1988.
- 11 RUPP, F.; GEIS-GERSTORFER, J.; GECKLER, K. E. Dental implant materials surface modification and interface phenomena. **Advanced Materials**, v. 8, n. 3, p. 254-257, 1996.
- 12 VAN NOORT, R. Titanium: the implant material of today. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 3801-3811, 1987.
- 13 GRABOWSKY, K. S.; GOSSET, C. R.; YOUNG, F. A.; KELLER, J. C. Cell adhesion to ion implanted titanium. **Materials Research Society Symposium Procedures**, v. 110, p. 697-701, 1989.
- 14 ORR, R. D.; DEBRUIJN, J. D.; DAVIES, J. E. Scanning electron microscopy of the bone interface with titanium, titanium alloy and hydroxyapatite. **Cells Materials**, v. 2, p. 241-251, 1992.
- 15 HAN, C. H.; JOHANSSON, C. B.; WENNEBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Quantitative and qualitative investigations of surface enlarged titanium and titanium alloy implants. **Clinical Oral Implants Research**, v. 9, n. 1, p. 1-10, 1998.

- 16 KELLER, J. C.; STANFORD, C. M.; WIGHTMAN, J. P.; DRAUGHN, R. A.; ZAHARIAS, R. Characterization of titanium implant surfaces. III. **Journal Biomedical Materials Research**, v. 28, n. 8, p. 939-946, 1994.
- 17 KIM, K. J.; ITOH, T.; KOTAKE, S. Effects of recombinant human bone morphogenetic protein-2 on human bone marrow cells cultured with various biomaterials. **Journal Biomedical Materials Research**, v. 35, n. 3, p. 279-285, 1997.
- 18 BOUVIER, M.; MARTIN, J. M.; EXBRAYAT, P.; RIGOLLET, E.; LE MOGNE, T.; TRÉHEUX, D.; MAGLOIRE, H. Ultrastructural study of calvaria-released osteoblasts cultured in contact with titanium-based substrates. **Cells Materials**, v. 4, p. 135-142, 1994.
- 19 COOPER, L. F.; MASUDA, T.; YLIHEIKKILA, P. K.; FELTON, D. A. Generalizations regarding the process and phenomenon of osseointegration: In vitro studies. Part II. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, v. 13, n. 2, p. 163-174, 1998.
- 20 LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement: a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.
- 21 BREME, J. Titanium and titanium alloys the biomaterials of preference. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM**, 6., 1988, Cannes. Cannes: Plenary Lecture, 1988.
- 22 AZEVEDO, C. R. F. Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos. **Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 535, p. 445-447, 2003.
- 23 ASM International Handbook Committee. **Metals handbook: mechanical testing**. Metals Park: ASM, 1973. v. 8, p. 264.
- 24 VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. **Handbook of ternary alloy phase diagrams**. Metals Park: ASM, 1997. v. 4, p. 4389.
- 25 DONACHIE, M. J. **Titanium: a technical guide**. Metals Park: ASM, 1987. 496 p.
- 26 WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. 61. ed. Boca Raton: CRC Press, 1981.
- 27 LEMONS J.; FREEZE H. Metallic biomaterials for surgical implant devices. **BONEZone**. Chagrin Falls: Knowledge Enterprises, 2002. p. 5-9.
- 28 KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B. Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering. **Journal of Biomaterials Applied**, v. 20, p. 5-50, 2005.
- 29 **INT apresenta pesquisas sobre implantes ortopédicos à base de biomateriais**. Disponível em: [http://agenciact.mct.gov.br/index.php?action=/content/view&cod\\_objeto=25287](http://agenciact.mct.gov.br/index.php?action=/content/view&cod_objeto=25287)>. Acesso em: 03 abr. 2007.
- 30 ALMEIDA SOARES, G. **Fórum de biotecnologia biomateriais**. Rio de Janeiro: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos / Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- 31 SEMINÁRIO ABIMO-APEX, ABIMO/SINAEMO, 2006. São Paulo: Sindicato das Indústrias de Artefatos e Equipamentos Médico-Odontológicos, 2006.

- 32 GADELHA, C. A. G. **Estudo de competitividade por cadeias integradas**: impactos das zonas de livre comércio. Campinas: Escola Nacional de Saúde Pública - ENSP/FIOCRUZ, Convênio MDIC/MCT/FECAMP-NEIT-IE-UNICAMP, 2002.
- 33 PINTO, R. Entrevistadores: Francisco J. C. Braga. São Paulo: CONSULMAT Ltda, 23 mar. 2006.
- 34 CHU, P. K.; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG N. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 36, p. 143-206, 2002.
- 35 KLOKKEVOLD, P. R.; NISHIMURA, R. D.; ADACHI, M.; CAPUTO, A. Osseointegration enhanced by chemical etching of the titanium surface: a torque removal study in the rabbit. **Clinical Oral Implants Research**, v. 8, n. 6, p. 442-447, 1997.
- 36 PULEO, D. A.; NANCI, A. Understanding and controlling the bone-implant interface. **Biomaterials**, v. 20, n. 23-24, p. 2311-2321, 1999.
- 37 KILPADI, D. V.; WEIMER, J. J.; LEMONS, J. E. Effect of passivation and dry heatsterilization on surface energy and topography of unalloyed titanium implants. **Colloids and Surfaces A**: physicochemical and engineering aspects, v. 135, p. 89-101, 1998.
- 38 SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. Underlying mechanisms at the bone-biomaterial interface. **Journal of Cell Biochemistry**, v. 56, n. 3, p. 340-347, 1994.
- 39 TABORELLI, M.; JOBIN, M.; FRANCOIS, P.; VAUDAUX, P.; TONETTI, M.; SZMUKLER-MONCLER, S.; SIMPSON, J. P.; DESCOUTS, P. Influence of surface treatments developed for oral implants on the physical and biological properties of titanium (I): surface characterization. **Clinical Oral Implants Research**, v. 8, n. 3, p. 208-216, 1997.
- 40 LEE, J. D. **Química inorgânica**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996. 452 p.
- 41 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide reports. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5/8, p. 53-229, 2003.
- 42 MURRAY, J. L. **Binary alloy phase diagrams**: alloy phase diagrams. Ohio: ASM International, 1992. (Astm International Handbook Committee, v. 3, cap. 2).
- 43 DOUNDOULAKIS, J. H. Surface analysis of titanium after sterilization: role of implant-tissue interface and bioadhesion. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 58, n. 4, p. 471, 1987.
- 44 DEN BRABER, E. T.; DE RUIJTER, J. E.; SMITS, H. T. J., GINSEL, L. A.; VON RECUM, A. F.; JANSEN, J. A. Effect of parallel surface microgrooves and surface energy on cell growth. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 4, p. 511-518, 1995.
- 45 BAIER, R. E.; MEYER, A. E. Implant surface preparation. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, v. 3, n. 1, p. 9-20, 1988.
- 46 LAWRENCE, J.; CHEW, H. R.; CHONG, C. K.; HAO, L. Laser modification of the wettability characteristics of a 316L stainless steel bio-metal and the effects thereof on human fibroblast cell response. **Lasers in Engineering**, v. 15, n. 1-2, p. 75, 2005.
- 47 LAWRENCE, J.; HAO, L.; PHUA, Y. F.; CHIAN, K. S.; LIM, G. C.; ZHENG, H. Y. Enhanced human osteoblast cell adhesion and proliferation on 316 LS stainless steel by means of CO<sub>2</sub> laser surface treatment. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 73, n. 1, p. 148, 2005.

- 48 LAWRENCE, J.; HAO, L.; CHEW, H. R. On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p. 5581-5589, 2006.
- 49 WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T.; ANDERSSON, B. Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, v. 8, n. 6, p. 622-633, 1993.
- 50 HELSINGEN, A. L.; LYBERG, T. Comparative surface analysis and clinical performance studies of Branemark implants and related clones. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, v. 9, n. 1, p. 422-430, 1994.
- 51 BUSER, D.; NYDEGGER, T.; OXLAND, T.; COCHRAN, D. L.; SCHENK, R. K.; HIRT, H. P.; SNÉTIVY, D.; NOLTE, L. P. Interface shear strength of titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a biomechanical study in the maxilla of miniature pigs. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 45, n. 2, p. 75-83, 1999.
- 52 WENNERBERG, A.; HALLGREN, C.; JOHANSSON, C.; DANELLI, S. A histomorphometric evaluation of screw-shaped implants each prepared with two surface roughnesses. **Clinical Oral Implants Research**, v. 99, n. 1, p. 11-19, 1998.
- 53 LI, D. H.; LIU, B. L.; HAN, Y.; XU, K. W. Effects of a modified sandblastig surface treatment on topographic and chemical properties of titanium surface. **Implant Dentistry**, v. 10, n. 1, p. 59-64, 2001.
- 54 BERRETA, J. R. **Investigação do processo de endurecimento de materiais via laser**. 1995. 108 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear de Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Laser e Aplicação, São Paulo, 1995.
- 55 WETTER, N. U.; DE ROSSI, W. **ICS Lectures**: on industrial applications of lasers. Viena : Unido Publication, 2000.
- 56 SANTOS, R. B. **Microfuração com laser pulsado**. 2001. 56 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Laser e Aplicação, São Paulo, 2001.
- 57 HECHT, J. The neodimium laser: a tutorial on the most widely used solid state laser. **Laser & Applications**, v. 2, n. 11, p. 57-62, 1983.
- 58 YEO, C. Y.; TAM, S. C.; JANA, S. L.; MICHAEL, W. S. A technical review of laser drilling of aerospace materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 42, n. 1, p. 15-49, 1994.
- 59 KAR, A.; MAZUNDER, J. Two-dimensional model for material damage due to melting and vaporization during laser irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 8, p. 3884-3891, 1990.
- 60 MILLER, J. C. **Laser ablation**: principles and applications. Berlin: Spring-Verlag, 1994. (Spring Series in Materials Science, v. 28).
- 61 GANESH, R. K.; FAGHRI, A. A generalized thermal modeling for laser drilling process-I: Mathematical modeling and numerical methodology. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, n. 14, p. 3351-3360, 1997.

- 62 MALDONADO, E. P. **Interação da luz laser com tecidos biológicos**: aplicações. São Paulo: IPEN/FO-USP, 2003. Apostila do curso de mestrado profissionalizante IPEN/FO-USP.
- 63 SHEN, Z. H.; ZHANG, S. Y.; LU, J.; NI, X. W. Mathematical modeling of laser induced heating and melting in solids. **Optics & Laser Technology**, v. 33, p. 533-537, 2001.
- 64 ZHANG, Y.; FAGHRI, A. Vaporization, melting and heat conduction in the laser drilling process. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 42, p. 1775-1790, 1999.
- 65 HERMANN, J. Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 12, p. 10188-10198, 2002.
- 66 KOC, A. 3-D analysis of temperature distribution in the material during pulsed laser and material interaction. **Heat and Mass Transfer**, v. 40, p. 697-706, 2004.
- 67 OROS, C. Investigations involving shock wave generation and shock pressure measurement in direct ablation regime and confined ablation regime. **Shock Waves**, v. 11, n. 5, p. 393-397, 2002.
- 68 BELLANTONE, R.; HAHN, Y. Gas dynamics resulting from laser vaporization of metals in one dimension. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 3, p. 1436-1446, 1994.
- 69 KHAN, O. U.; YILBAS, B. S. Laser heating of sheet metal and thermal stress development. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155-156, p. 2045-2050, 2004.
- 70 ARSHED, G. M.; SHUJA, S. Z.; YILBAS, B. S.; BUDAIR, M. O. Numerical investigation of a transient free jet resembling a laser-produced vapor jet. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 47, p. 1037-1052, 2004.
- 71 GYÖRGY, E.; MIHAILESCU, I. N.; SERRA, P.; PÉREZ DEL PINO, A.; MORENZA, J. L. Single pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology. **Surface and Coating Technology**, v. 154, n. 1, p. 63-70, 2002.
- 72 GYÖRGY, E.; PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Influence of the ambient gas in laser structuring of the titanium surface. **Surface and Coating Technology**, v. 187, n. 216, p. 245-249, 2004.
- 73 GAGGL, A.; SCHULTES, G.; MÜLLER, W. D.; KÄRCHER, H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces: a comparative study. **Biomaterials**, v. 21, n. 10, p. 1067-1073, 2000.
- 74 KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 49, n. 6, p. 832-837, 1983.
- 75 KASEMO, B.; LAUSMAA, J. Metal selection and surface characteristics, In: BRANEMARK, P.-I.; ZARB, G. A.; ALBREKTSSON, T. (Ed.). **Tissue**: integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry. Chicago: Quintessence. 1987. cap. 4, p. 99-116.
- 76 BEREZNAI, M.; PELSÖCZI, I.; TÓTH, Z.; TURZÓ, K.; RADNAI, M.; BOR, Z.; FAZEKAS, A. Surface modifications induced by ns and sub-os excimer laser pulses on titanium implant material. **Biomaterials**, v. 24, p. 4197-4203, 2003.

- 77 MAN, H. C.; CUI, Z. D.; YANG, X. J. Analysis of laser gas nitrid titanium by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 199, n. 1/4, p. 293-302, 2002.
- 78 GYÖRGY, E.; MIHAILESCU, I. N.; SERRA, P.; PÉREZ DEL PINO, A.; MORENZA, J. L. Crown-like structure development exposed to multipulse Nd: YAG laser irradiation. **Applied Physics A**, v. 74, n. 6, p. 755-759, 2002.
- 79 GYÖRGY, E.; PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd: YAG laser irradiation. **Applied Physics A**, v. 78, n. 5, p. 765-770, 2004.
- 80 DEPPE, H.; WARMUTH, S.; HEINRICH, A. Laser-assisted three-dimensional surface modifications of titanium implants: preliminary data. **Laser Medical Science**, v. 19, n. 4, p. 229-233, 2005.
- 81 PETŐ, G.; KARACS, A.; PÁSZTI, Z.; GUCZI, L.; DIVINYI, T.; JOÓB, A. Surface treatment of screw shaped titanium dental implants by high intensity laser pulses. **Applied Surface Science**, v. 186, n. 1/4, p. 7-13, 2002.
- 82 RONOLD, H. J.; LYGSTADAAS, S. P.; ELLINGSEN, J. E. Analysing the optimal value for titanium implant roughness in bone attachment using a tensile test. **Biomaterials**, v. 24, n. 25, p. 4559-4564, 2003.
- 83 MUSTAFA, K.; WENNERBERG, A.; WROBLEWSKI, J.; HULTENBY, K.; LOPEZ, B. S.; ARVIDSON, K. Determining optimal surface roughness of TiO<sub>2</sub> blasted titanium implant material for attachment, proliferation and differentiation of cells derived from human mandibular alveolar bone. **Clinical Oral Implant Research**, v. 12, n. 5, p. 515-525, 2001.
- 84 CHO, S-A.; JUNG S-K. A removal torque of the laser-treated titanium implants in rabbit tibia. **Biomaterials**, v. 24, n. 26, p. 4859-4863, 2003.
- 85 MÜLLER, M.; HENNIG, F. F.; HOTHORN, T.; STANGL, R. Bone-implant interface shear modulus and ultimate stress in a transcortical rabbit model of open-pore Ti6Al4V implants. **Journal of Biomechanics**, v. 39, n. 11, p. 2123-2132, 2006..
- 86 GÖTZ, H. E.; MULLER, M.; EMMEL, H.; HOLZWARH, U.; ERBEN, R. G.; STANGL, R. Effect of surface finish on the osseointegration of laser-treated titanium alloy implants. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4057-4064, 2004.
- 87 KARACS, A.; FANCSALY, A. J.; DIVINYI, T.; PETŐ, G.; KOVÁCH, G. Morphological and animal study of titanium dental implant surface induced by blasting and high intensity pulsed Nd-glass laser. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, n. 3, p. 431-435, 2003.
- 88 HALLGREN, C.; REIMERS, H.; CHAKAROV, D.; GOLD, J.; WENNERBERG, A. An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. **Biomaterials**, v. 24, n. 5, p. 701-710, 2003.
- 89 HAO, L.; LAWRENCE, J. Effects of CO<sub>2</sub> laser irradiation on the wettability and human skin fibroblast cell response of magnesia partially stabilized zirconia. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, p. 627-639, 2003.
- 90 CUSTÓDIO, L. de B. G. N. **Novas superfícies para implantes dentais obtidas por nitretação em plasma**. 2001. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia - Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

- 91 SOVAK, G.; WEISS, A.; GOTMAN, I. Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 82B, n. 2, p. 290-296, 2000.
- 92 DINCA, V. C.; SOARE, S.; BARBALAT, A.; DINU, C. Z.; MOLDOVAN, A.; STOICA, I.; VASSU, T.; PURISSE, A.; SCARISOAREANU, N.; BIRJEGA, R.; CRACIUN, V.; DESTEFANO, V. F.; DINESCU, M. Nickel-titanium alloy: Cytotoxicity evaluation on microorganism culture. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 13, p. 8-25, 2006.
- 93 GYÖRGY, E.; PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 186, n. 114, p. 130-134, 2002.
- 94 KLOOSTERMAN, A. B. **Surface modification of titanium with lasers**, 1998. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade de Groningen, Holanda, 1998.
- 95 DICIONÁRIO livre de geociências. Disponível em : <[www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php?title=Apatita](http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php?title=Apatita)>. Acesso em: 29 mar. 2007.
- 96 MACHADO, F. B. **Apatita**. Rio Claro, UNESP. Disponível em : <[www.rc.unesp.br/museudpm/banco/fosfatos/apatita.html](http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/fosfatos/apatita.html)>. Acesso em: 29 mar. 2007.
- 97 PARK, J. B. **Biomaterials science and engineering**. New York: Plenum Press, 1984. 326 p.
- 98 KANAZAWA, T. **Inorganic phosphate materials**. 2nd ed. Tokio: Kodansha, 1989. 288 p.
- 99 ELLIOT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier, 1994. 389 p.
- 100 KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.
- 101 LE GEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials:calcium phosphates. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 395, p. 81-98. 2002.
- 102 AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokio: Takayama Press System Center, 1999. p. 214.
- 103 VALLET-REGÍ, M.; CALBET-GONZÁLEZ, J. M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1/2, p. 1-31, 2004.
- 104 BHASKAR, S. N.; BRADY, J. M.; GETTER, I.; GROWER, M. F.; DRISKELL, T. Biodegradable ceramic implants in bone: electron and light microscopical analysis. **Oral Surgery, Oral Medicine and Oral Pathology**, v. 32, n. 2, p. 336, 1971.
- 105 ALEXANDER, H.; PARSONS, J. R.; RICCI, J. L.; BAJPAI, P. K.; WEISS, A. B. Calcium-based ceramics and composites in bone reconstruction. In: WILLIAMS, D. F. (Ed). **CRC critical reviews in biocompatibility**. Boca Raton: CRC Press, 1988. v. 4, 107 p.
- 106 DRIESSENS, F. C. M.; VERBEECK R. M. H. **CRC Biominerals**. Boca Raton: CRC Press, 1990.

107 KLEIN, C. P. A. T.; PATKA, P.; VAN DER LUBBE, H. B. M.; WOLKE, J. G. C.; DE GROOT, K. Plasma-sprayd coatings of tetracalcium phosphate on titanium alloy: an interface study. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 53, 1991.

108 MCINTYRE, J. P.; SHACKLFORD, J. F.; CHAPMAN, M. W.; POOL, R. R. Characterization of biocerâmico composite for repair of large bone defects. **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 9, p. 1499, 1991.

109 PEROOS, S.; DU, Z.; DE LEEUW, N. H. A computer modelling study of the uptake, structure and distribution of carbonate defects in hydroxy-apatite. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 2150–2161, 2006.

110 LEVENTOURI, T. H. Synthetic and biological hydroxyapatites: crystal structure questions. **Biomaterials**, v. 27, p. 3339–3342, 2006.

111 PASTERIS, J. D.; WOPENKA, B.; FREEMAN, J.; ROGERS, K. D.; VALSAMI-JONES, E.; VAN DER HOUWEN, J. A. M. **GSA Annual Meeting**, November 5-8, 2001. Paper n. 158-0. Disponível em: [http://gsa.confex.com/gsa/2001AM/finalprogram/abstract\\_23719.htm](http://gsa.confex.com/gsa/2001AM/finalprogram/abstract_23719.htm). Acesso em: 29 mar. 2007.

112 JARCHO, M. Retrospective analysis of hydroxyapatite development for oral implant applications. **Dental Clinics of North America**, v. 36, n. 1, p. 19-26, 1992.

113 AKAO, M.; AOKI, H.; KATO, K. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic application. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 3, p. 809-812, 1981.

114 STANDARD Reference Material, SRM 2910 Calcium Hydroxylapatite {Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>}. **NIST Materials Science & Engineering Laboratory** - Polymers Division. Ficha de caracterização cristalográfica do material. Software.

115 MARKOVIC, M.; FOWLER, B. O.; BROWN, W. E. Octacalcium phosphate carboxylates 2: Characterization and Structural Considerations. **Chemistry Materials**, v. 5, p. 1406-1416, 1993.

116 GEE, A.; DEITZ, V. R. Determination of phosphate by differential spectrophotometry; **Analytical Chemistry**, v. 25, p. 1320-1324, 1953.

117 MARKOVIC, M.; FOWLER, B. O.; TUNG, M. S. Preparation and comprehensive characterization of calcium hydroxyapatite reference material. **Journal of Research NIST**, v. 109, n. 6, p. 553-568, 2004.

118 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

119 GEE, A.; DEITZ, V. R. Pyrophosphate formation upon ignition of precipitated basic calcium phosphates. **Journal of American Chemistry Society**, v. 77, p. 2961-2965, 1955.

120 MARKOVIC, M.; FOWLER, B. O.; TUNG, M. S.; LAGERGREN, E. S. Composition and solubility product of a synthetic calcium hydroxyapatite-chemical and thermal determination of Ca/P ratio and statistical analysis of chemical and solubility data. In: AMJAD, Z. (Ed). **Proceedings of American Chemistry Society Symposium**: mineral scale formation and inhibition. New York: Plenum Press, 1995. p. 271-282.

121 MARKOVIC, M.; FOWLER, B. O.; TUNG, M. S. Preparation and characterization of monoclinic calcium hydroxyapatite. In Press.

- 122 HERMAN, H. Plasma spray coatings. **Scientific American**, v. 259, n. 3, p. 112-117, 1988.
- 123 CONNOR, L. P.; O'BRIEN, R. L. **Welding Handbook**. 8th ed. Miami: American Welding Society, 1991. v. 2.
- 124 BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990. 881 p.
- 125 ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G.; SHEN, J.; MA, J. J. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. **Journal Materials Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.
- 126 TURNER, C. W. Sol-gel process: principles and applications. **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 9, p. 1487-1490, 1991.
- 127 BRENDEL, T.; ENGEL, A.; RUSSEL, C. Hydroxyapatite coatings by polymeric route. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 3, n. 3, p. 175-179, 1992.
- 128 RUSSEL, S. W.; LUPTAK, K. A.; TRES, S. C. T. A.; ALFORD, T. L.; PIZZICONI, V. B. Chemical and structural evolution of Sol-Gel derived hydroxyapatite thin films under rapid thermal processing. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p. 837-842, 1996.
- 129 BREME, J.; ZHOU, Y.; GROH, L. Development of a titanium alloy suitable for optimized with hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 16, n. 4, p. 239-244, 1995.
- 130 VOSSSEN, J. L.; KERN, W. **Thin film processes**. New York: Academic Press, 1990.
- 131 ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilising a biological process. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 1, n. 4, p. 233-238, 1990.
- 132 VERCİK, L. C. O. **Estudo da deposição de hidroxiapatita sobre superfícies de Ti Cp e liga Ti-6Al-4V, sem e com modificação por plasma-spray, empregados como biomateriais para implantes**. 2004. 148 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 133 TANAHASHI, M.; YAO, T.; KOKUBO, T.; MINODA, M.; MIYAMOTO, T.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on organic polymers by biomimetic process: improvement in its adhesion to substrate by glow-discharge treatment. **Journal of Biomedical Material Research**, v. 29, n. 3, p. 349-357, 1995.
- 134 KOKUBO, T. Formation of biologically active bone-like apatite on metals and polymers by a biomimetic process. **Thermochimica Acta**, v. 280, p. 479-490, 1996.
- 135 WEN, H. B.; WIJN, J. R.; LIU, Q.; DE GROOT, K. A simple method to prepare calcium phosphate coatings on Ti6Al4V. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, n. 12, p. 765-770, 1997.
- 136 MIYAJI, F.; KIM, H. M.; HANDA, S.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Bonelike apatite on polymers: novel nucleation process using sodium silicate solution. **Biomaterials**, v. 20, n. 10, p. 913-919, 1999.
- 137 BARRERÉ, F.; LAYROLLE, P.; VAN BLITTERSWIJK, C. A.; DE GROOT, K. Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti6Al4V: a crystal growth of octacalcium phosphate and inhibition by  $Mg^{2+}$  and  $HCO_3^-$ . **Bone**, v. 25, n. 2, p. 107S-111S, 1999.

- 138 FENG, Q. L.; CUI, F. Z.; WANG, H.; KIM, T. N.; KIM, J. O. Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 210, n. 4, p. 735-740, 2000.
- 139 PHAM, M. T.; MAITZ, M. F.; MATZ, W.; REUTHER, H.; RICHTER, H.; STEINER, G. Promoted hydroxyapatite nucleation on titanium ion-implanted with sodium. **Thin Solid Films**, v. 379, n. 1/2, p. 50-56, 2000.
- 140 SHI, J.; DING, C.; WU, Y. Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification, **Surface and Coating Technology**, v. 137, n. 1, p. 97-103, 2001.
- 141 BRAGA, F. J. C. **Relatório Anual de Pós-Graduação IQ-UNESP 2003-2004**; 2004.
- 142 CHINAGLIA, C. R. **Introdução à microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. São Carlos: Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, UFSCar, 1999. p. 1-31.
- 143 Crystallographica Search Match versão 2,1,1,1. Oxford Cryosystems, 2004. Software.
- 144 KRAUS, W.; NOLZE, G. Powder Cell for Windows versão 2.4. Federal Institute for Materials Research and Testing, Rudower Chaussee 5, Berlin GE, 2000. Software.
- 145 WILLIARD, H. H.; MERRIT, L. L.; DEAN, J. **Análise instrumental**. 2nd ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. 986 p.
- 146 LASERVALL NORTH AMÉRICA, Manual Geral: Violin 1,2 e 3; 2003. Software.
- 147 PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 197-198, p. 887-890, 2002.
- 148 PÉREZ DEL PINO, A.; SERRA, P.; MORENZA, J. L. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air. **The Solid Films**, v. 415, n. 1, p. 201-205, 2002.
- 149 LEGEROS, R. Z.; PARSONS, J. R.; DACULSI, G.; DRESSENS, F.; LEE, D.; LIU, S. T.; METSGER, S.; PETERSON, D. E.; WALKER, E. M. Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics. In: DUCHEYNE, P.; LEMONS, J. E. (Ed.). **Bioceramics: materials characteristics versus in vivo behavior**. New York: Academy of Sciences, 1988. p. 268.
- 150 LANGLADE, C.; VANNES, A. B.; KRAFFT, J. M.; MARTIN, J. R. Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments. **Surface and Coating Technology**, v. 100-101, n. 1/3, p. 383-387, 1998.
- 151 SICARD, E.; BOULMER-LEBORGNE, C.; SAUVAGE, T. Excimer laser induced surface nitriding of aluminium alloy. **Applied Surface Science**, v. 127-129, p. 726-730, 1998.
- 152 WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, v.15, n. 3, p. 331-344, 2000.
- 153 LEGEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 395, p. 81-89, 2002.

154 STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; BROZEK, A.; TRYBALSKA, B.; CICHOCINSKA, M.; SZARAWARA, E. FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluids. **Journal of Molecular Structure**, v. 511-512, n. 1, p. 287-294, 1999.

155 ARIAS, J. L.; MAYOR, M. B.; POU, J.; LENG, Y.; LEÓN, B.; PEREZ-AMOR, M. Micro e and nano-testing of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition. **Biomaterials**, v. 24, n. 20, p. 3403-3408, 2003.

## 9 GLOSSÁRIO.

**IMPLANTE ORAL:** dispositivo artificial substituto da raiz fixado de modo intra-ósseo.

**PROCESSO BIOMIMÉTICO:** processo que simula o processo biológico.

**WDXRF:** método de análise química por espectrometria de fluorescência de raios X.

**MEV:** método de análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura.

**EDS:** método de análise química por espectrometria por dispersão de energia.

**DRX:** método de análise cristalográfica por difração de raios X.

**MFA:** método de análise de imagem por microscopia de força atômica

**FTIR:** método de análise química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

**RUGOSIMETRIA:** método de determinação quantitativa do grau da micro-irregularidade topográfica de uma superfície.

**MOLHABILIDADE:** propriedade de uma superfície em ser recoberta por filme de líquido, dependente da energia livre desta superfície e medida pelo ângulo formado pela tangente à gota do líquido com a linha da superfície.

**FEIXE DE LASER:** conjunto de ondas eletromagnéticas de alta intensidade, monocromaticidade, coerência espacial e temporal, direcionalidade e comprimento de onda entre o ultravioleta e o infravermelho.

**IN VITRO:** ensaio biológico realizado em ambiente laboratorial.

**IN VIVO:** ensaio biológico realizado no organismo vivo.

**Ti cp:** titânio na forma metálica com pureza comercial dentro dos requisitos exigidos pela norma ASTM F67.

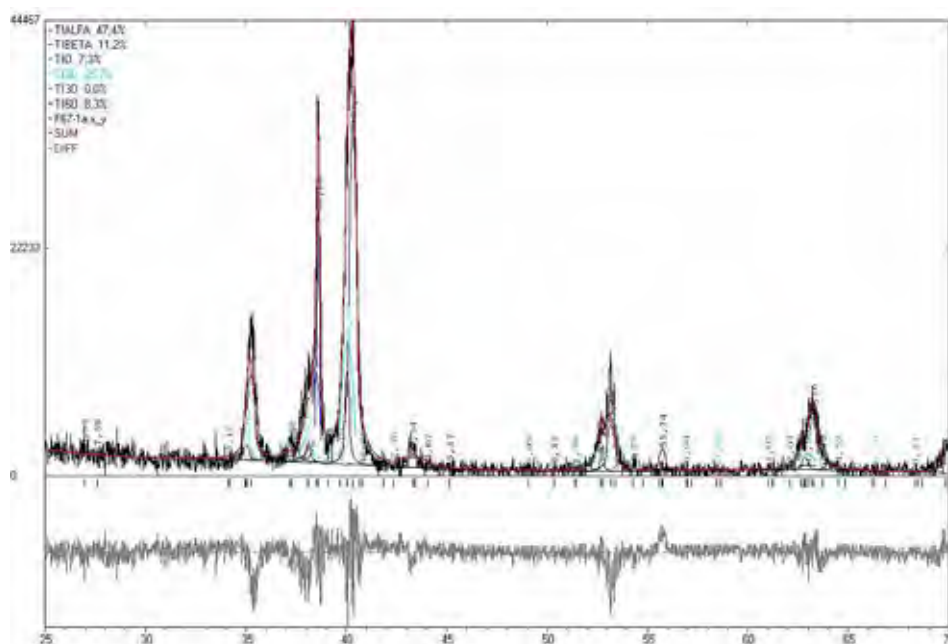
**Ti6Al4V:** liga metálica de titânio contendo 6% de alumínio e 4% de vanádio, com composição química dentro dos requisitos exigidos pela norma ASTM F136.

**TAXA DE REABSORÇÃO:** taxa de degradação e metabolização do material pelo organismo vivo.

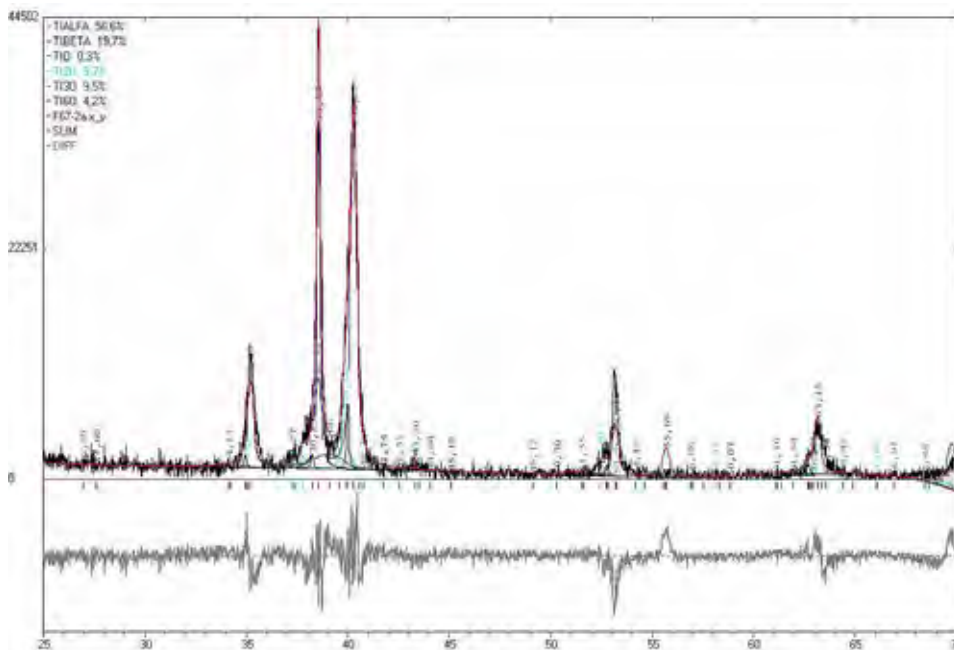
**Ra:** parâmetro da rugosidade representando a rugosidade de perfil, rugosidade em determinada seção e direção da superfície.

## 10 APÊNDICES.

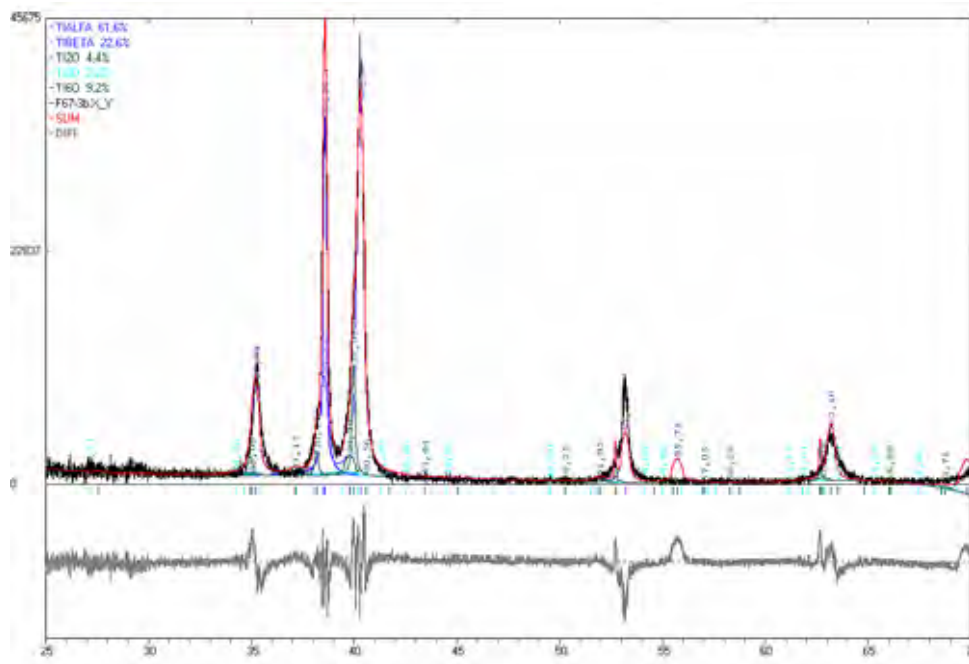
## 10.1 Apêndice A: Espectros de DRX após ajuste de perfil das superfícies irradiadas.



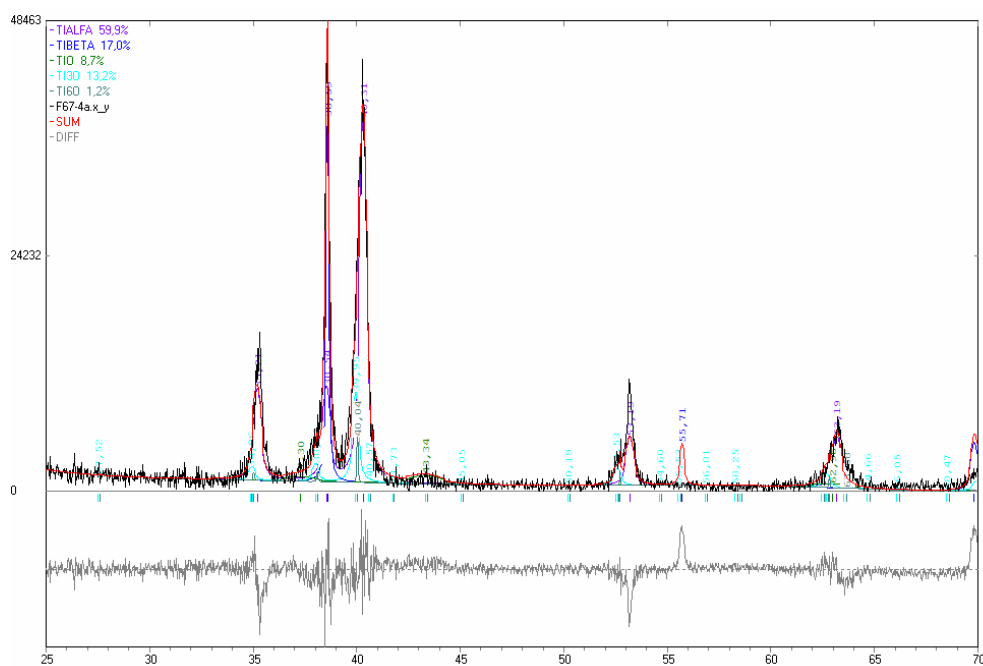
**Figura A1.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 1 do feixe aplicado em Ti cp.



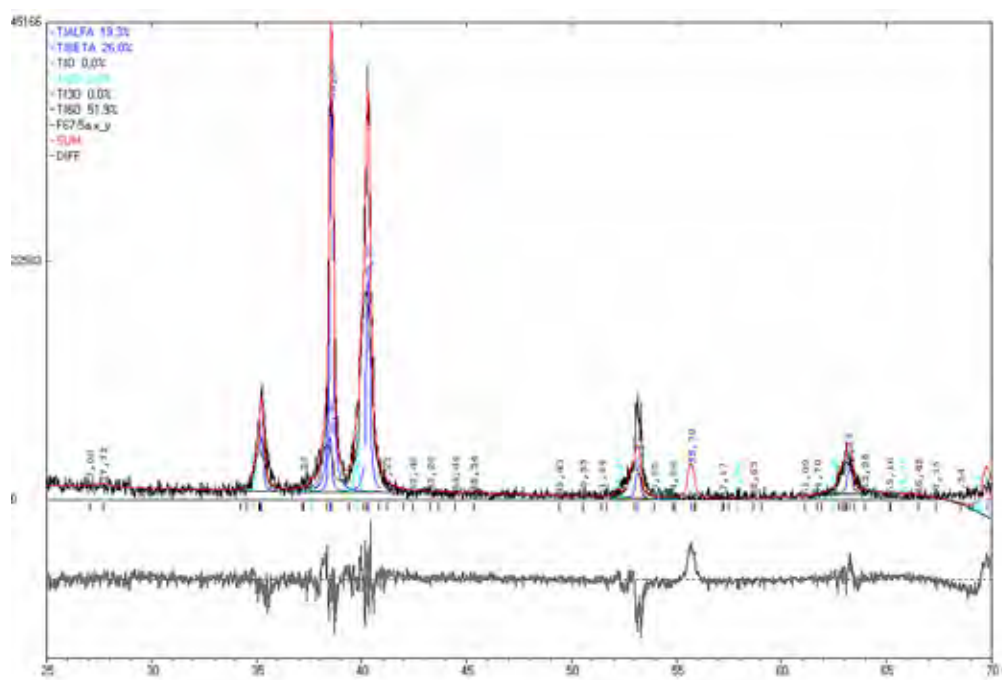
**Figura A2.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 2 do feixe aplicado em Ti cp.



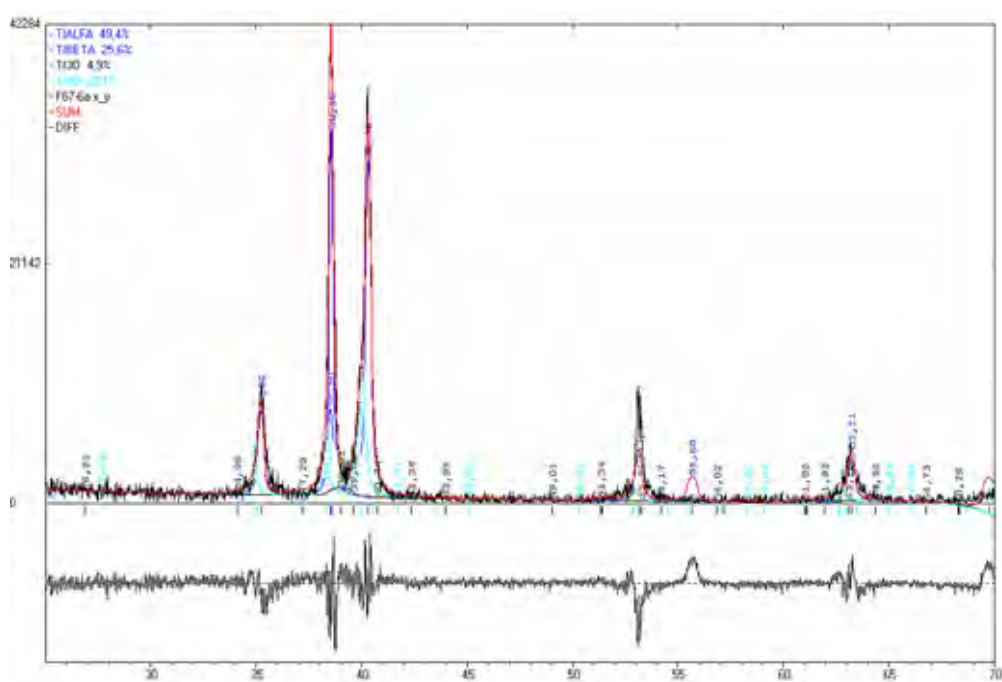
**Figura A3.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 3 do feixe aplicado em Ti cp.

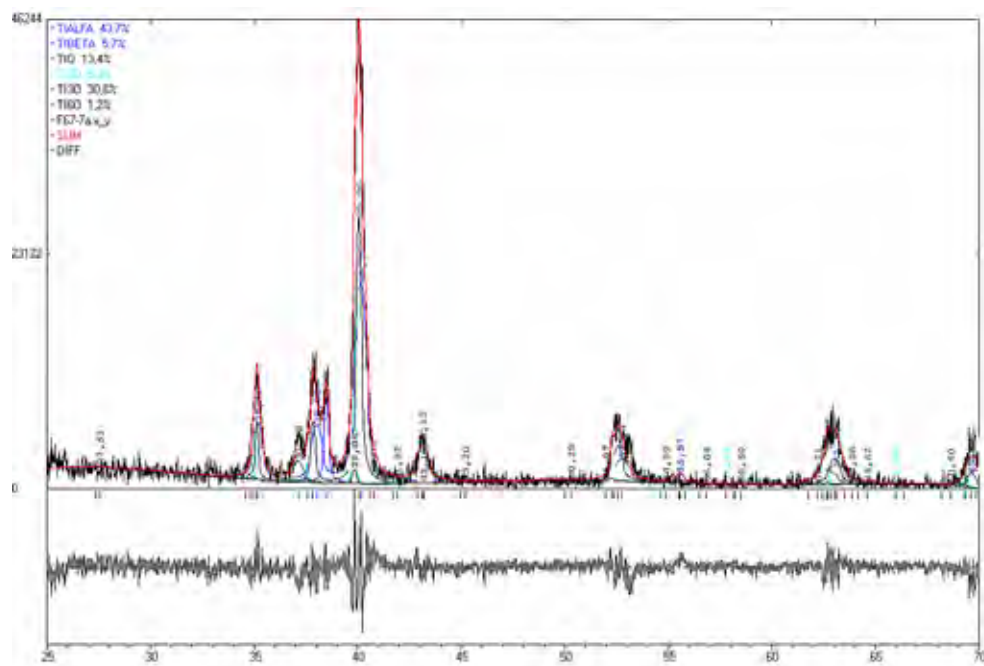


**Figura A4.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 4 do feixe aplicado em Ti cp.

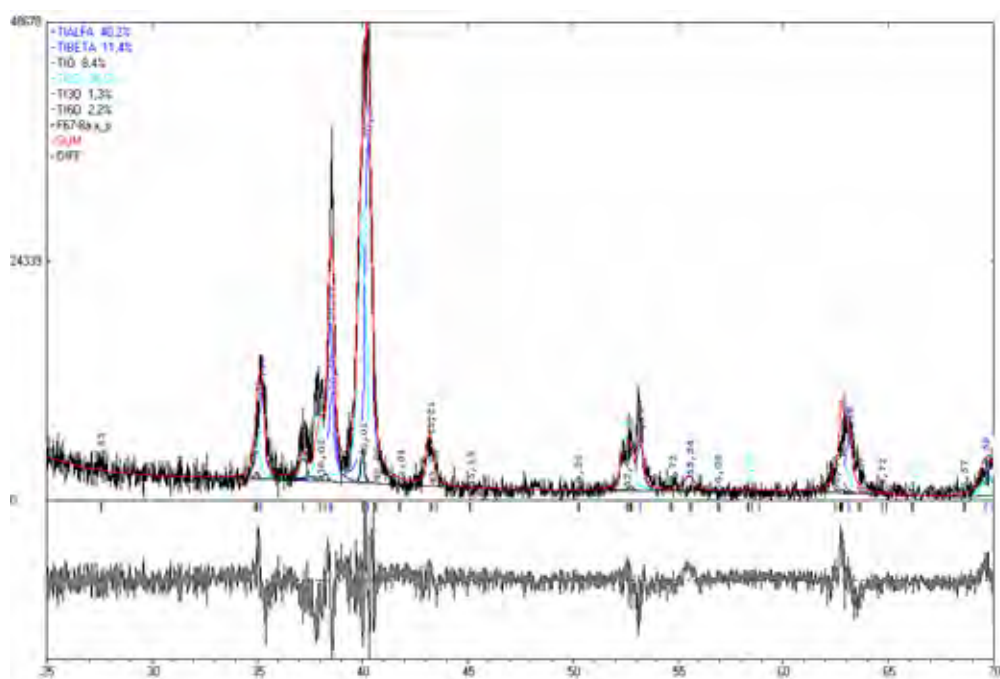


**Figura A5.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 5 do feixe aplicado em Ti cp.

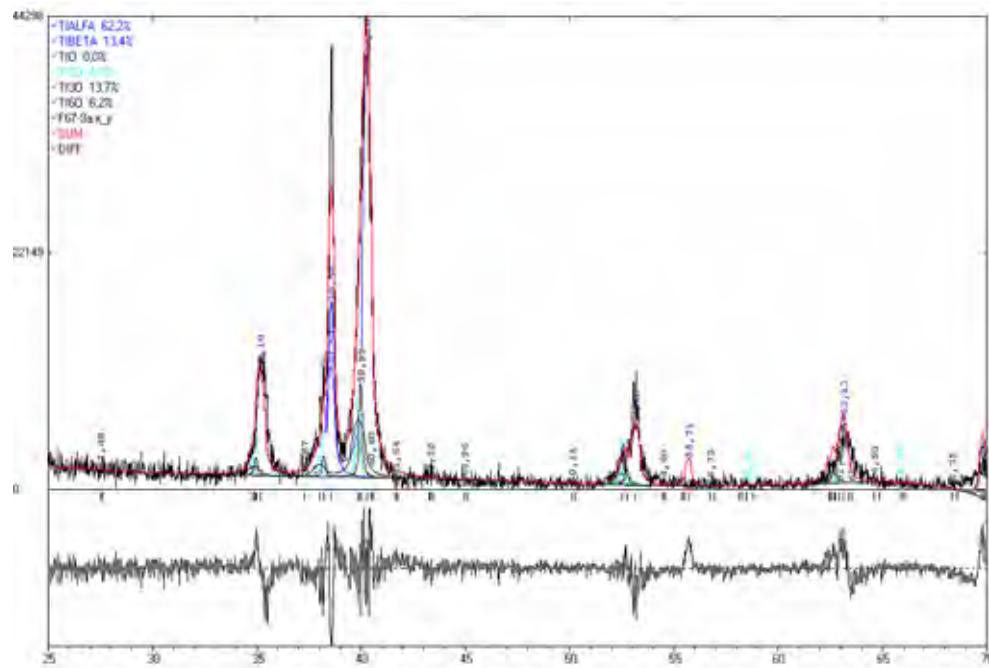




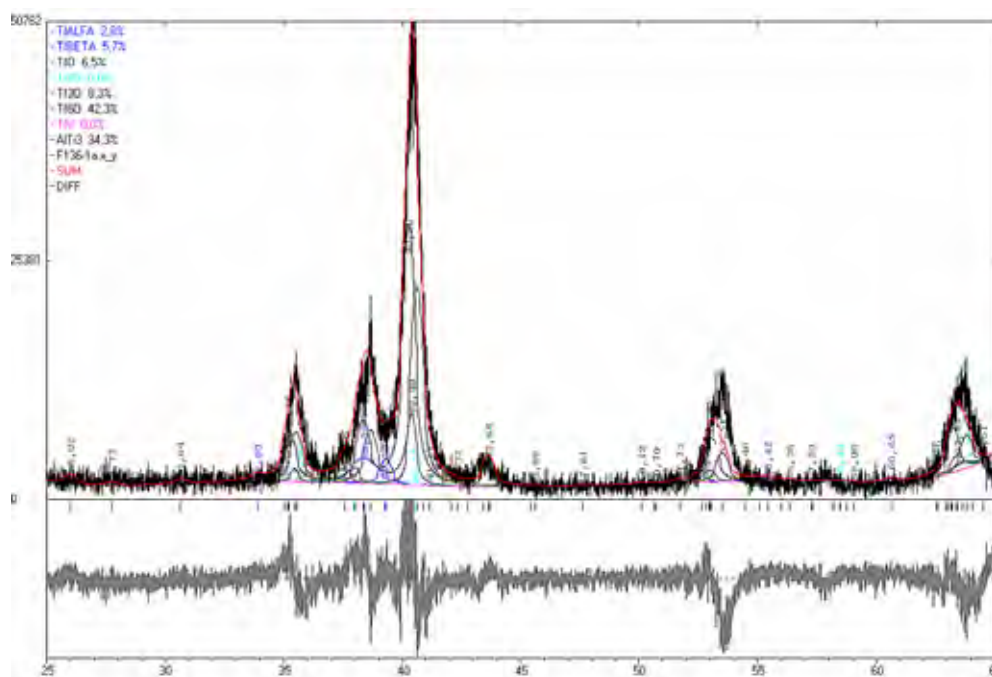
**Figura A7.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 7 do feixe aplicado em Ti cp.



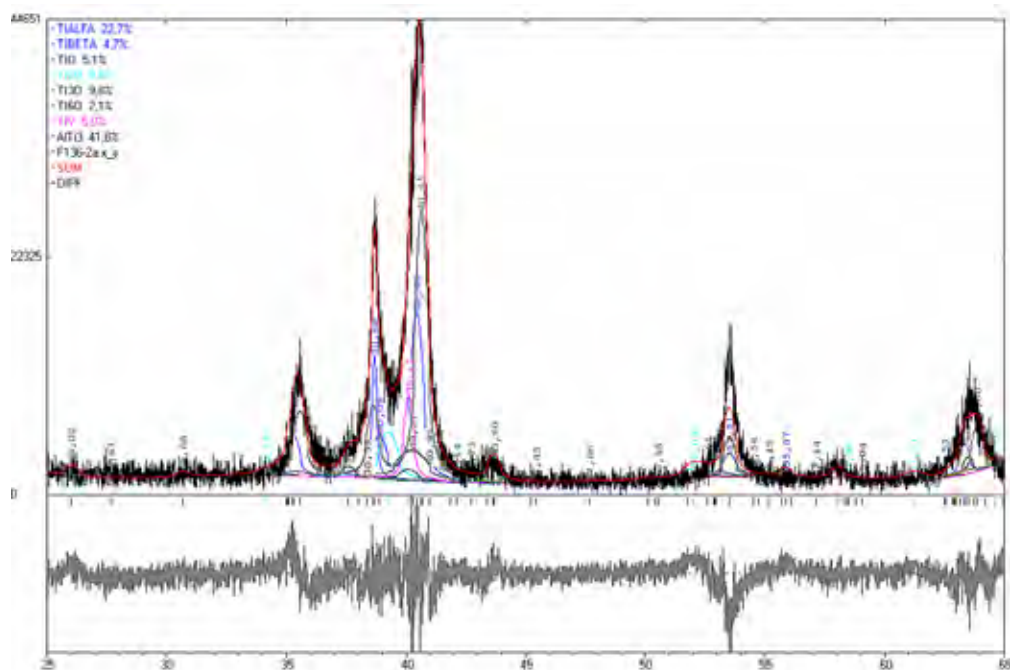
**Figura A8.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 8 do feixe aplicado em Ti cp.



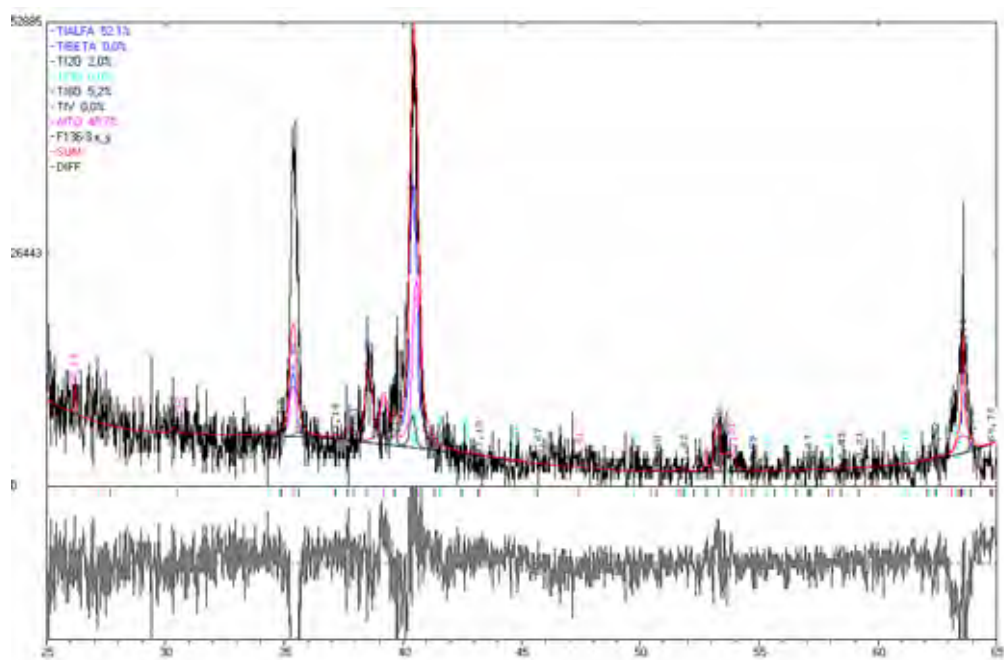
**Figura A9.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 9 do feixe aplicado em Ti cp.



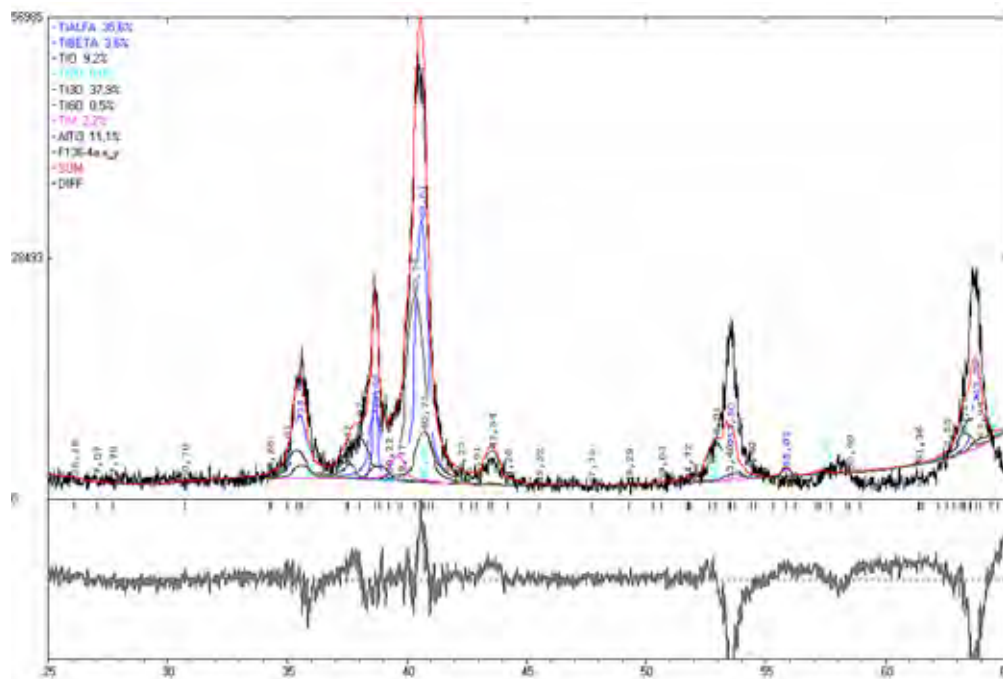
**Figura A10.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 1 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



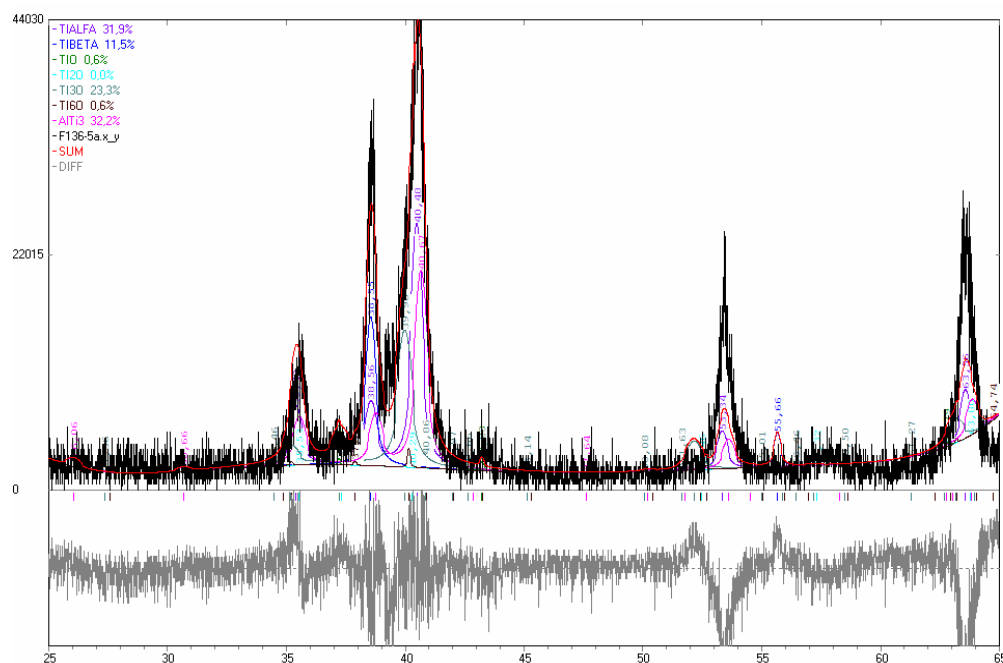
**Figura A11.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 2 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



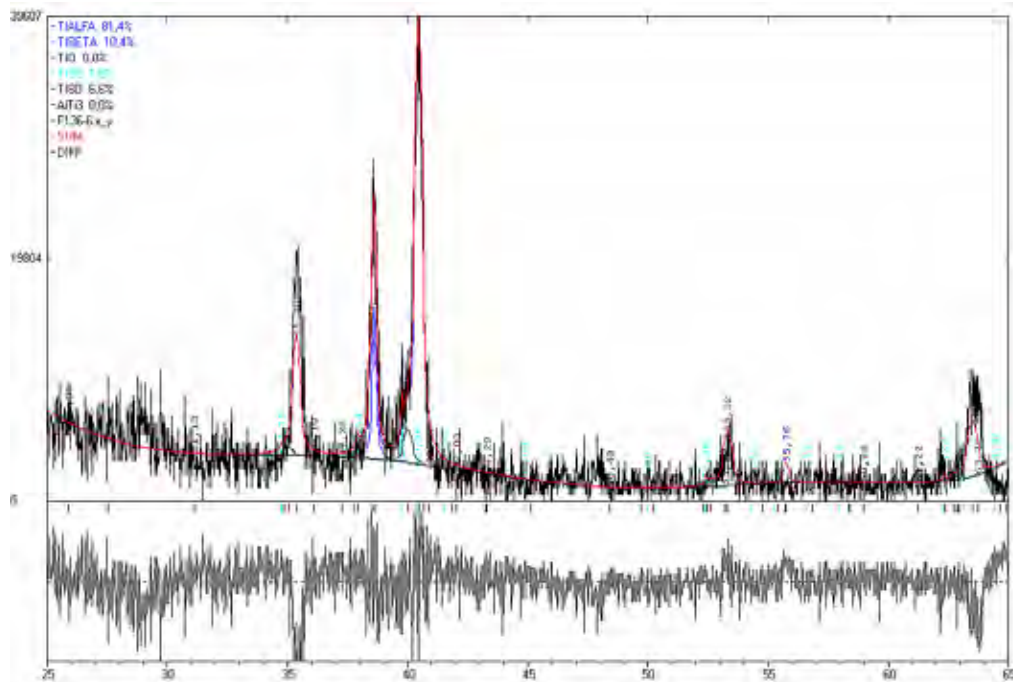
**Figura A12.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 3 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



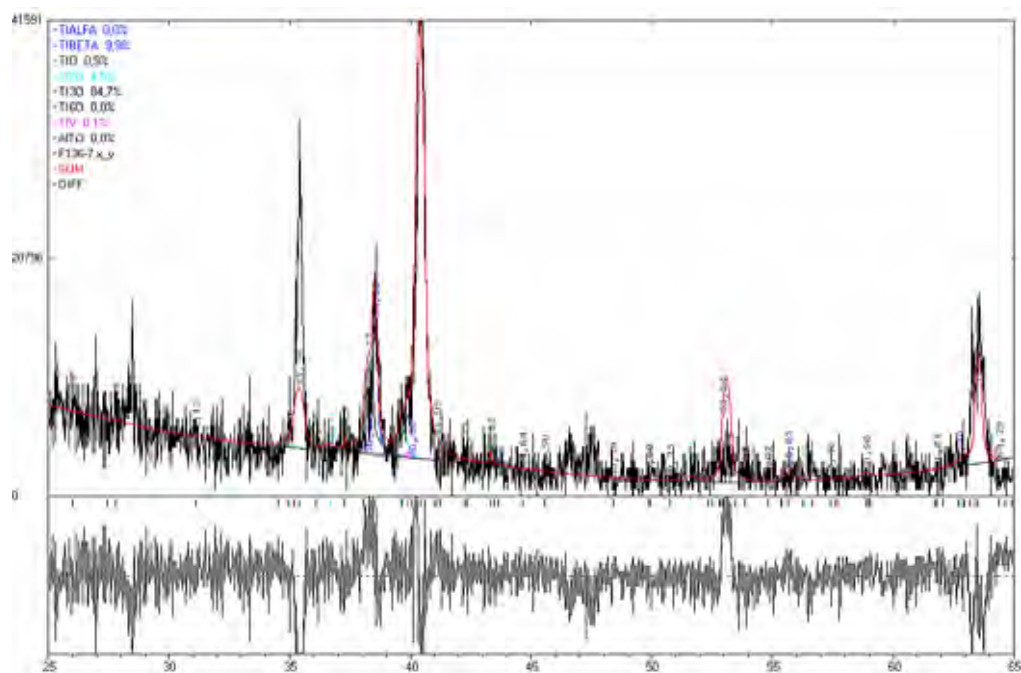
**Figura A13.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 4 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



**Figura A14.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 5 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



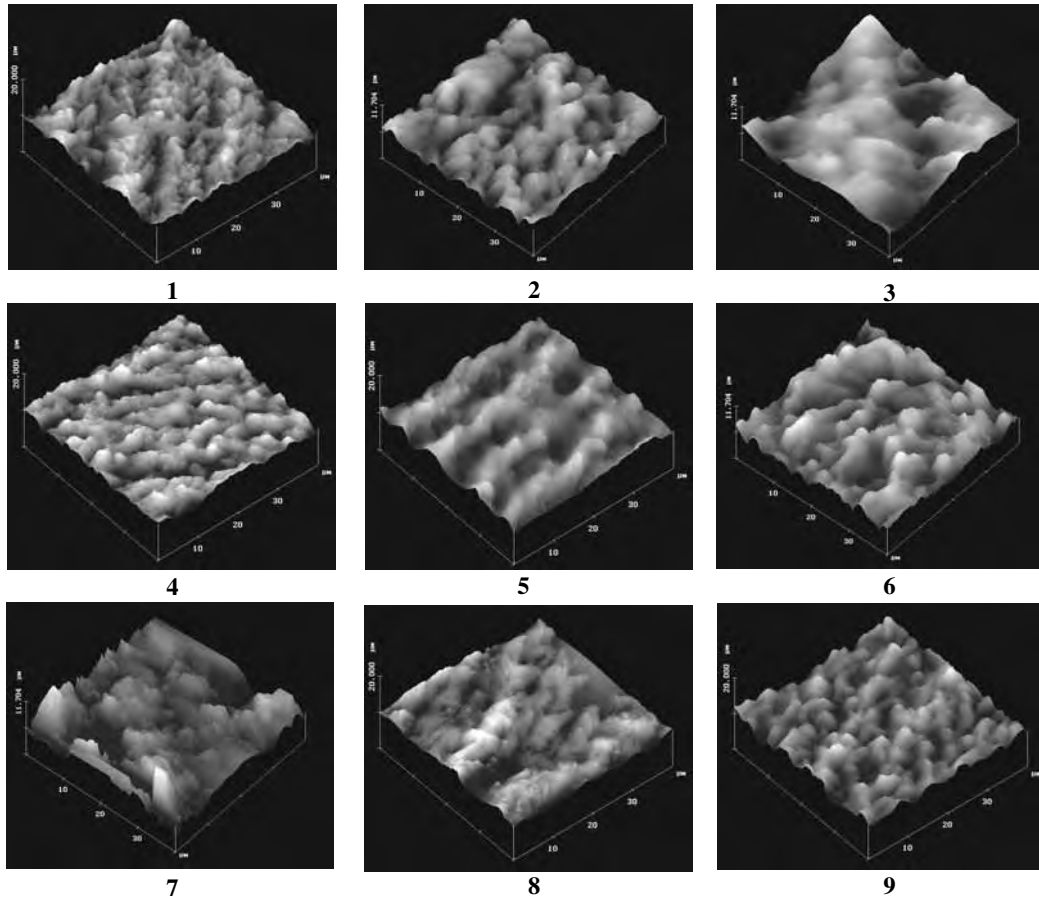
**Figura A15.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 6 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



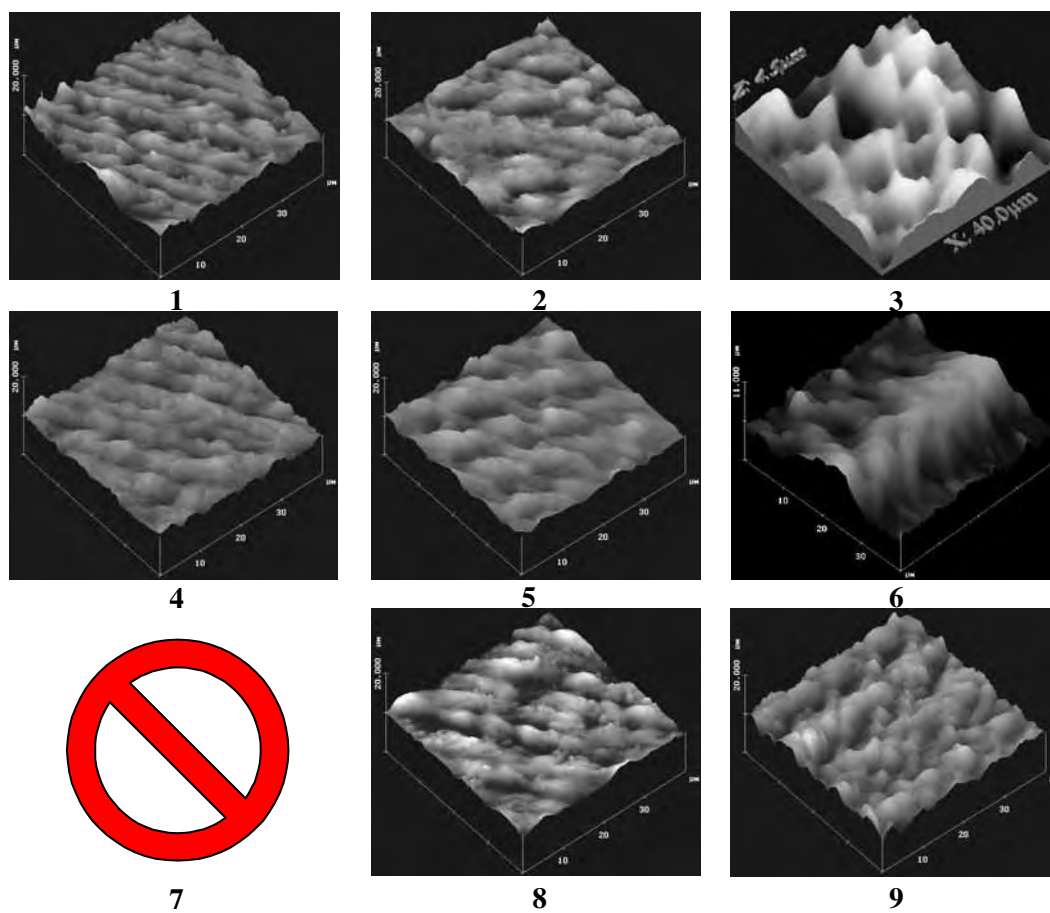
**Figura A16.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies irradiadas por laser na condição 7 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



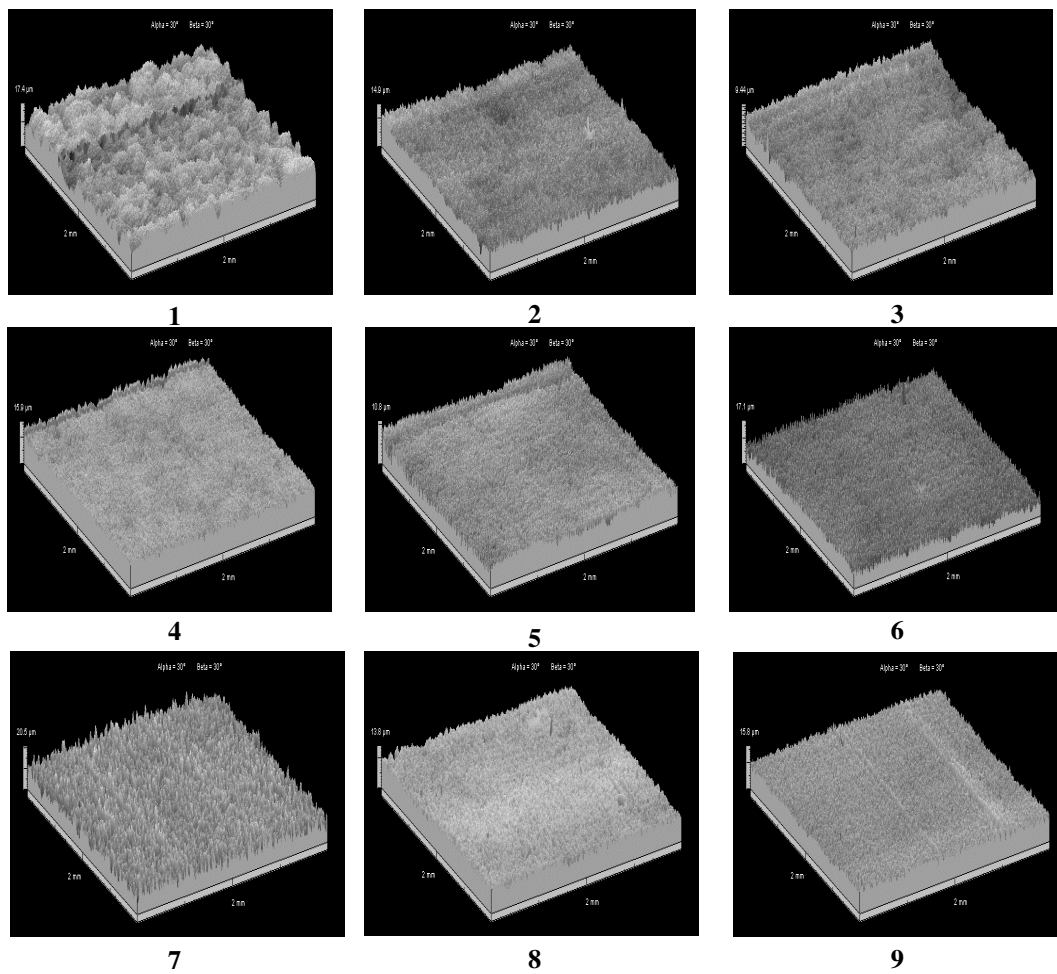
**10.2 Apêndice B: Imagens tridimensionais da rugosidade nas superfícies irradiadas.**



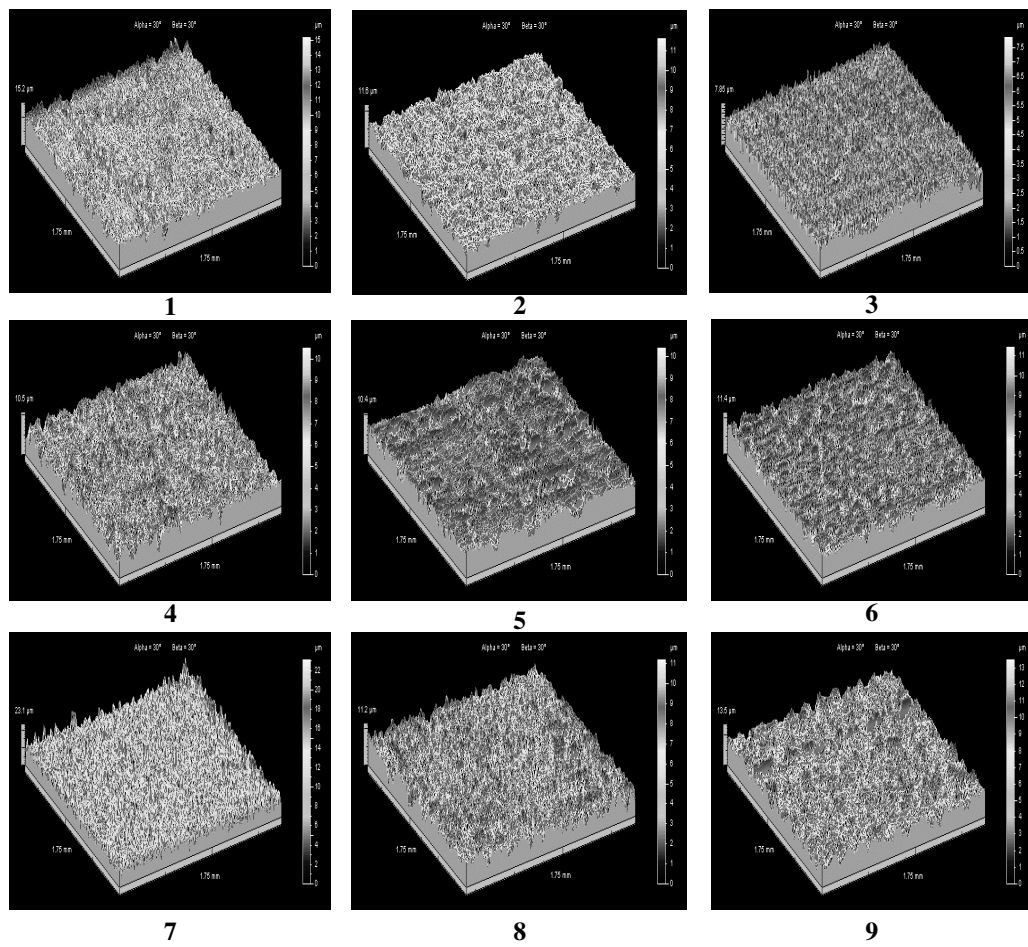
**Figura B1.** Rugosidade pelo NANOSCOPE IIIa de força atômica das superfícies do Ti cp irradiadas com laser.



**Figura B2.** Rugosidade pelo NANOSCOPE IIIa de força atômica das superfícies do Ti6Al4V irradiadas com laser.



**Figura B3.** Rugosidade pelo Taylor-Hobson de ponteira das superfícies do Ti cp irradiadas com laser.



**Figura B4.** Rugosidade pelo Taylor-Hobson de ponta de superfície das superfícies do Ti6Al4V irradiadas com laser.

### 10.3 Apêndice C: Valores da rugosidade nas superfícies irradiadas.

**Tabela C1.** Valores de Ra das superfícies Ti cp irradiadas por laser, utilizando o microscópio de Força Atômica NANOSCOPE IIIa.

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ra <sub>L</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,751	0,423	0,490	0,761	0,935	-----	-----	0,939	0,945
Ra <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,463	0,453	0,428	0,638	0,653	-----	-----	0,888	0,766
Ra <sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,607	0,438	0,459	0,699	0,794	0,788	-----	0,913	0,855

**Tabela C2.** Valores de Ra das superfícies Ti6Al4V irradiadas por laser, utilizando o microscópio de Força Atômica NANOSCOPE IIIa.

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ra <sub>L</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,751	0,584	0,542	0,761	0,935	0,567	-----	0,939	0,945
Ra <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,463	0,427	0,769	0,638	0,653	0,568	-----	0,888	0,766
Ra <sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,607	0,505	0,655	0,699	0,794	0,568	-----	0,913	0,855

**Tabela C3.** Valores de Ra das superfícies do Ti cp irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Taylor-Hobson de ponteira.

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ra <sub>L</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,659	0,421	0,923	0,550	0,411	0,492	1,850	0,587	0,690
Ra <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,582	0,414	0,994	0,464	0,711	0,871	1,450	0,442	0,560
Ra <sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,621	0,418	0,958	0,507	0,561	0,682	1,650	0,514	0,625

**Tabela C4.** Valores de Ra das superfícies de Ti6Al4V irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Taylor-Hobson de ponteira.

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ra <sub>L</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,580	0,735	0,541	0,716	0,858	0,788	1,697	0,736	1,173
Ra <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,834	0,770	0,687	0,776	0,832	0,845	1,803	0,975	1,233
Ra <sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,707	0,752	0,614	0,746	0,845	0,816	1,750	0,855	1,203

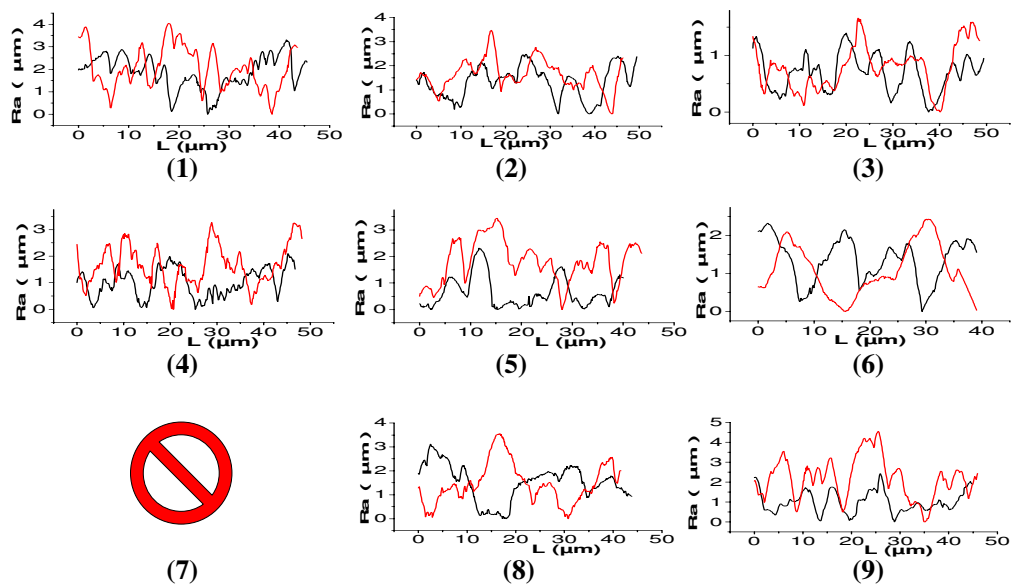
**Tabela C5.** Valores de Ra das superfícies de Ti cp irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Microfocus Expert IV a laser.

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ra <sub>L</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,935	0,341	1,450	0,567	0,738	0,844	1,030	0,541	0,708
Ra <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}$ )	1,050	0,509	1,520	0,917	0,769	1,130	2,620	0,953	0,732
Ra <sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,992	0,425	1,485	0,742	0,753	0,987	1,825	0,747	0,720

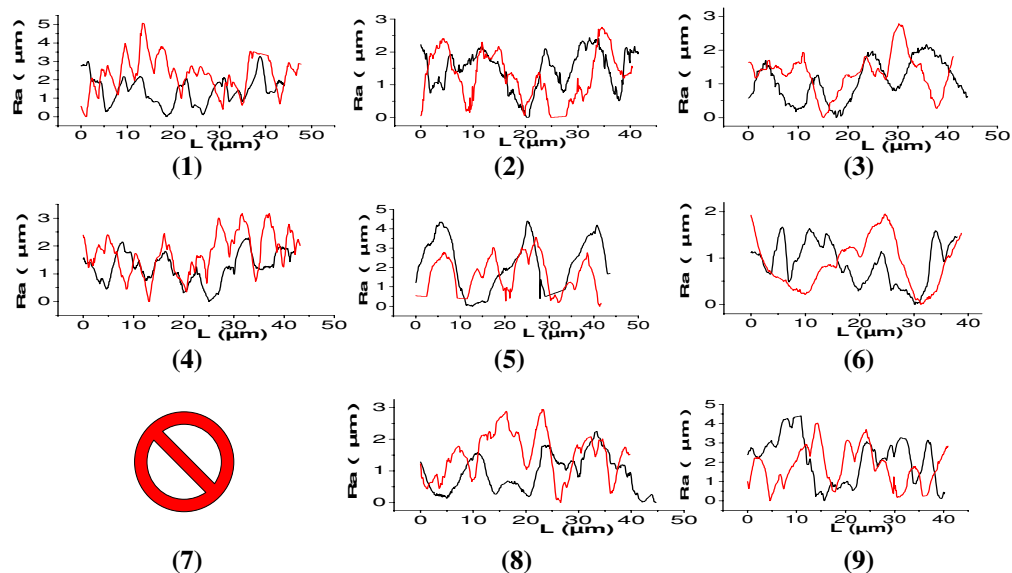
**Tabela C6.** Valores de Ra das superfícies de Ti6Al4V irradiadas por laser, utilizando o rugosímetro Microfocus Expert IV a laser.

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ra <sub>L</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,387	0,287	0,763	0,242	0,594	0,861	1,560	0,529	0,394
Ra <sub>T</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,850	0,518	1,040	0,476	0,823	0,666	2,500	0,991	0,556
Ra <sub>M</sub> ( $\mu\text{m}$ )	0,618	0,402	0,901	0,359	0,708	0,763	2,030	0,760	0,475

#### 10.4 Apêndice D: Perfis de rugosidade nas superfícies irradiadas.

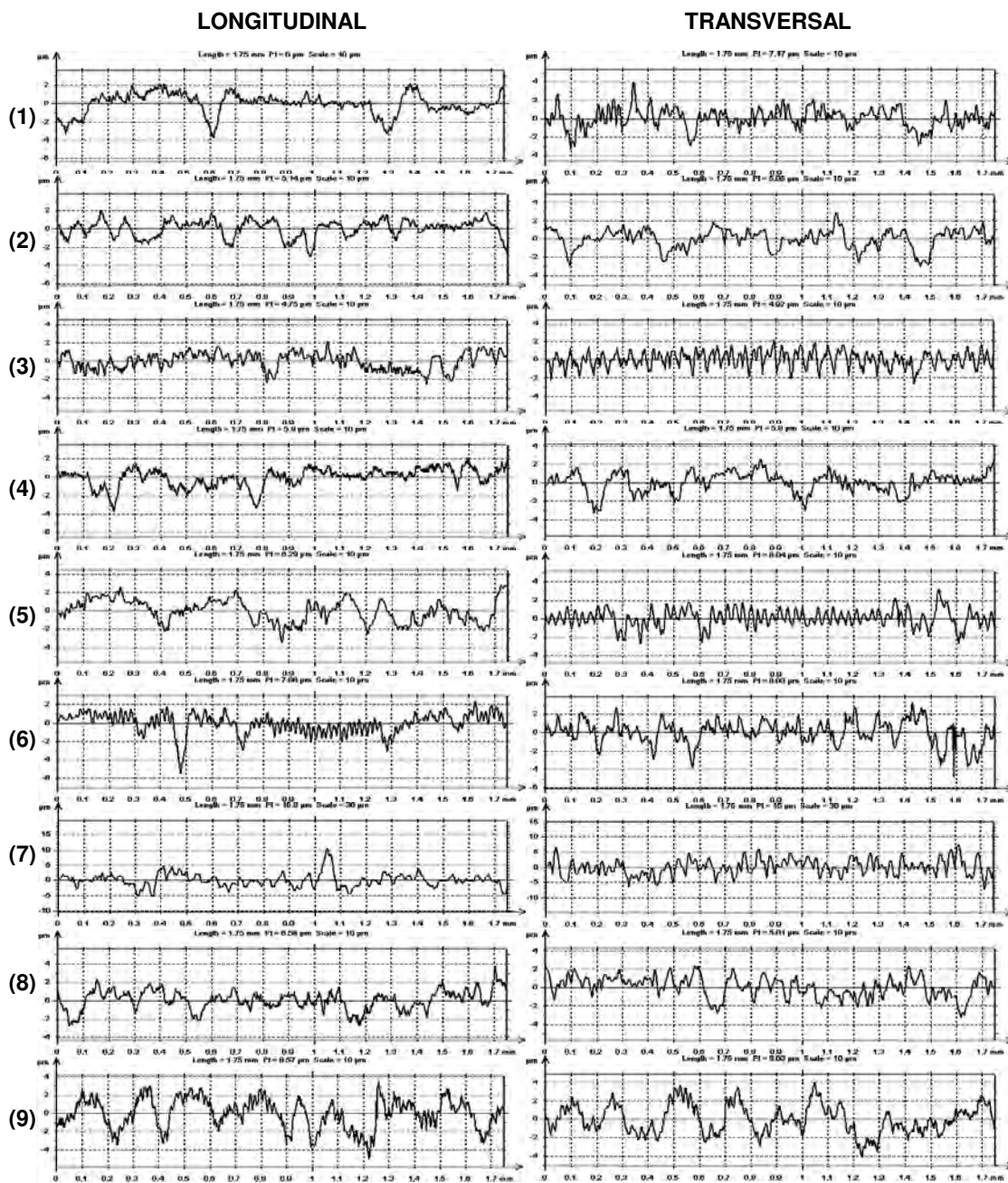


**Figura D1.** Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti cp medidos por MFA na direção longitudinal (em preto) e na direção transversal (em vermelho) da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.

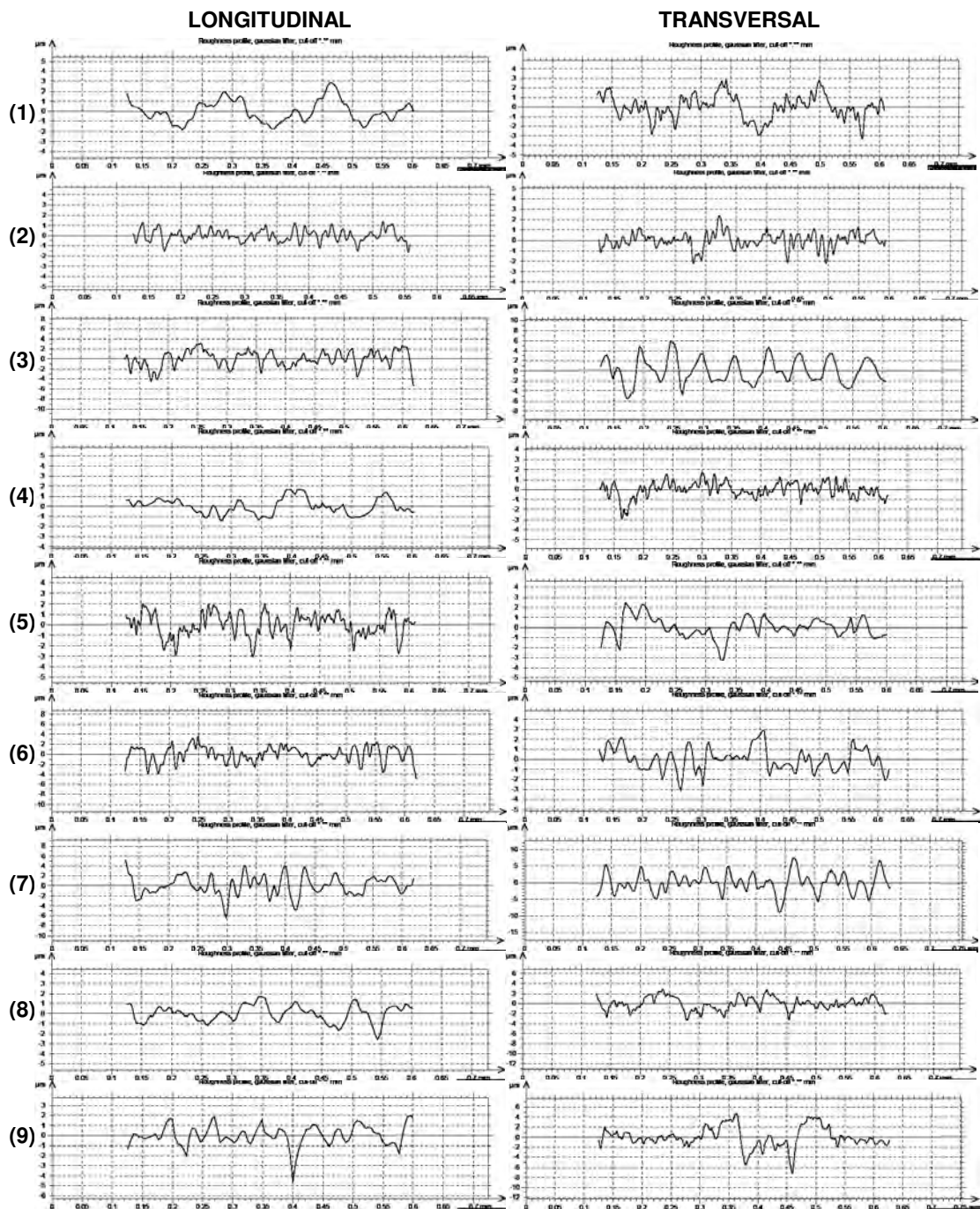


**Figura D2.** Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti6Al4V medidos por MFA na direção longitudinal (em preto) e na direção transversal (em vermelho) da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.

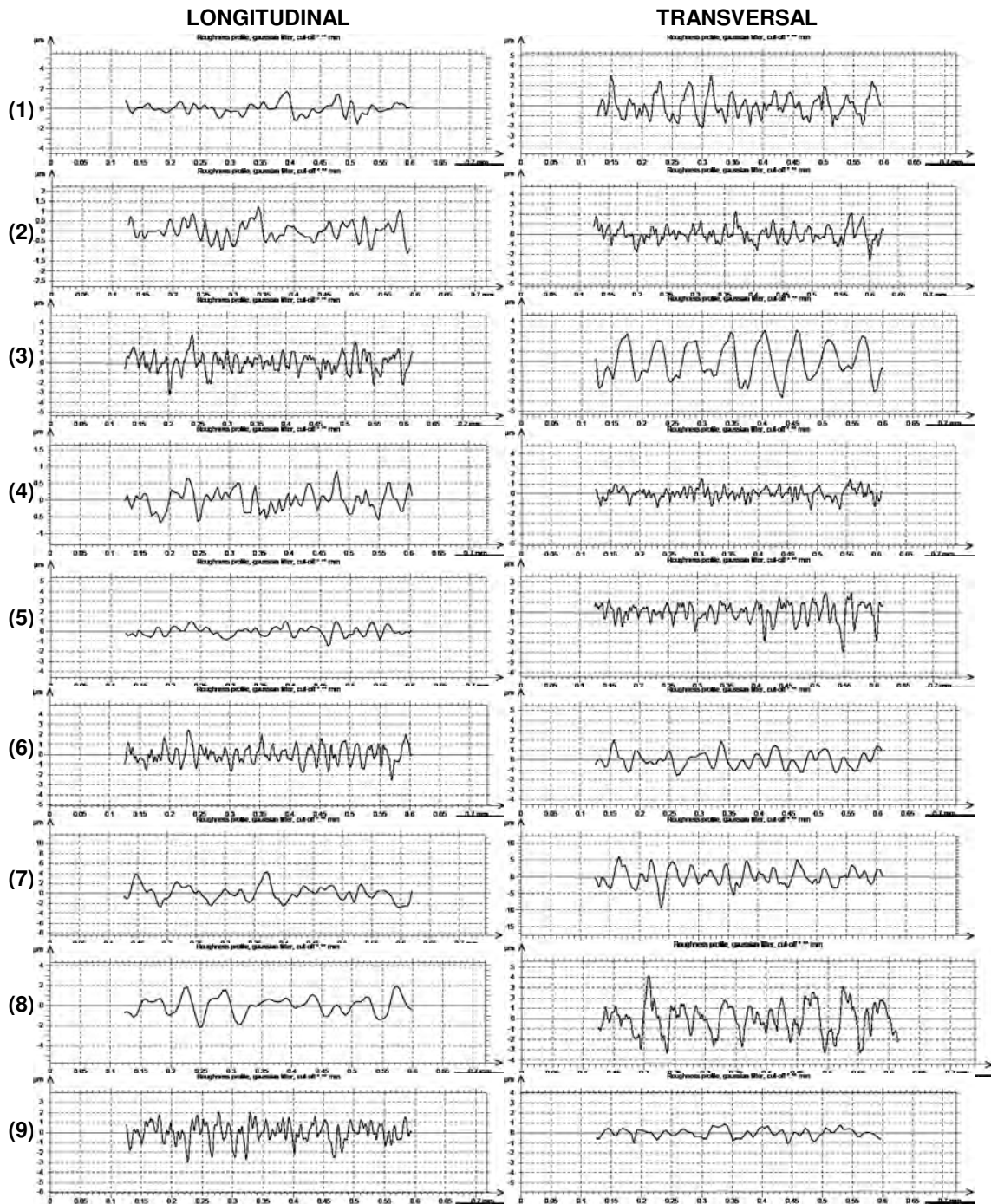




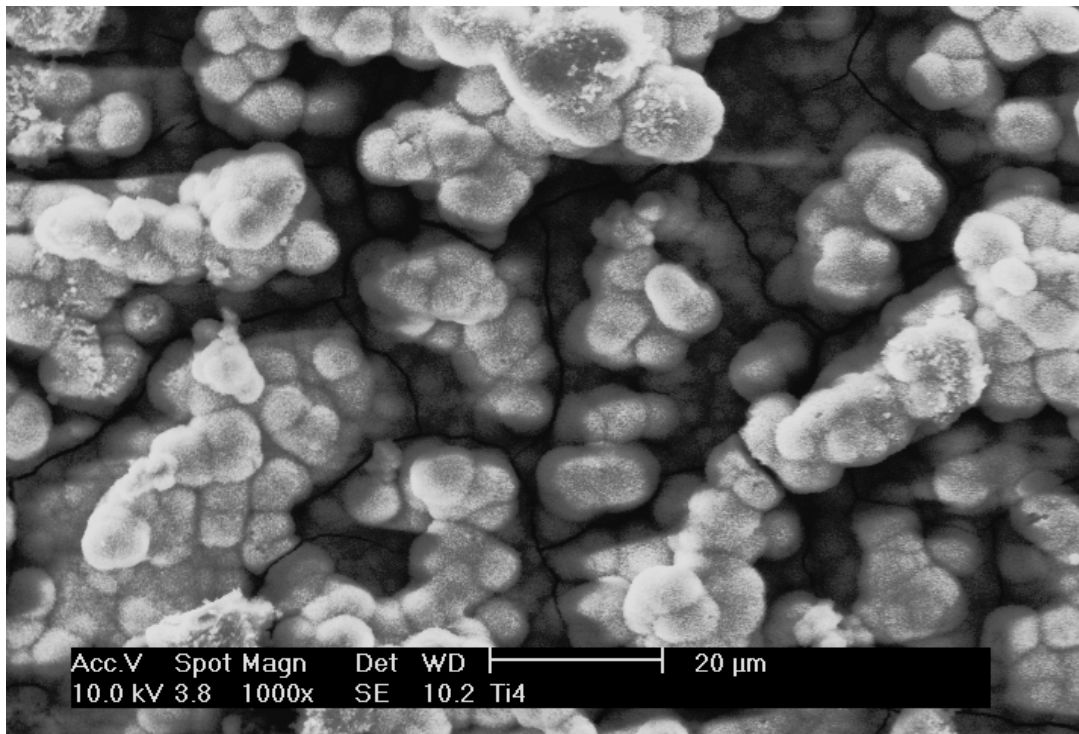
**Figura D4.** Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti6Al4V medidos por rugosímetro de ponteira na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.



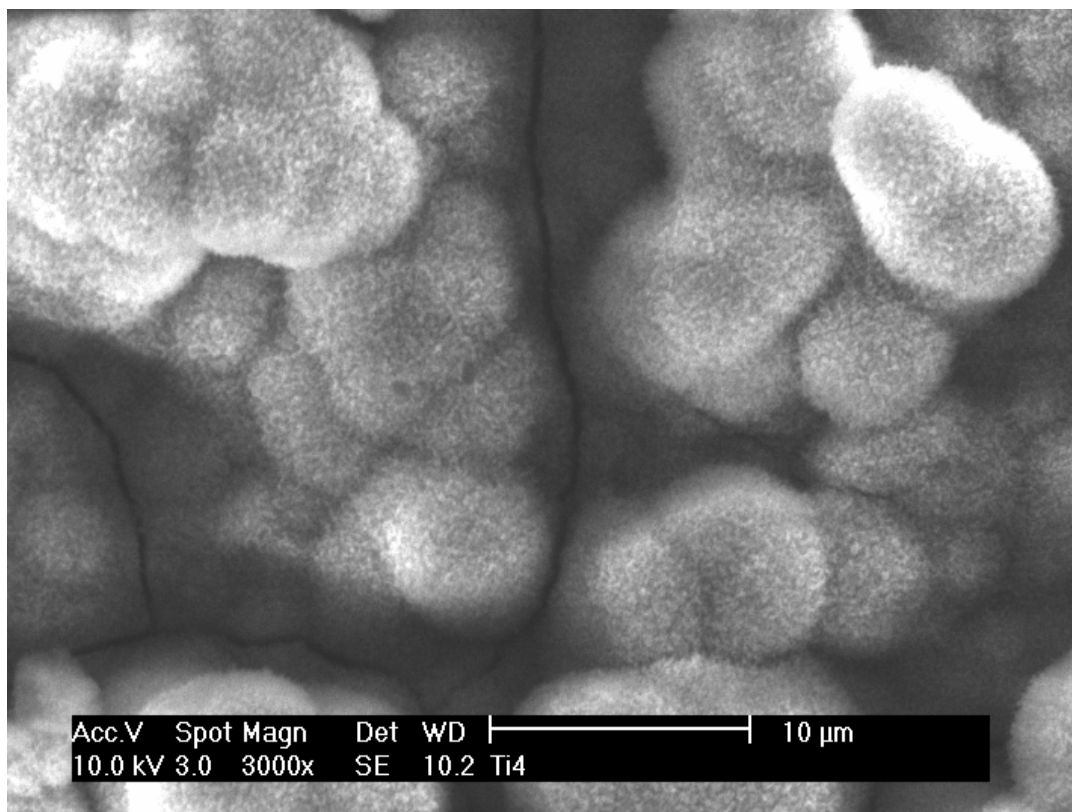
**Figura D5.** Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti cp medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.



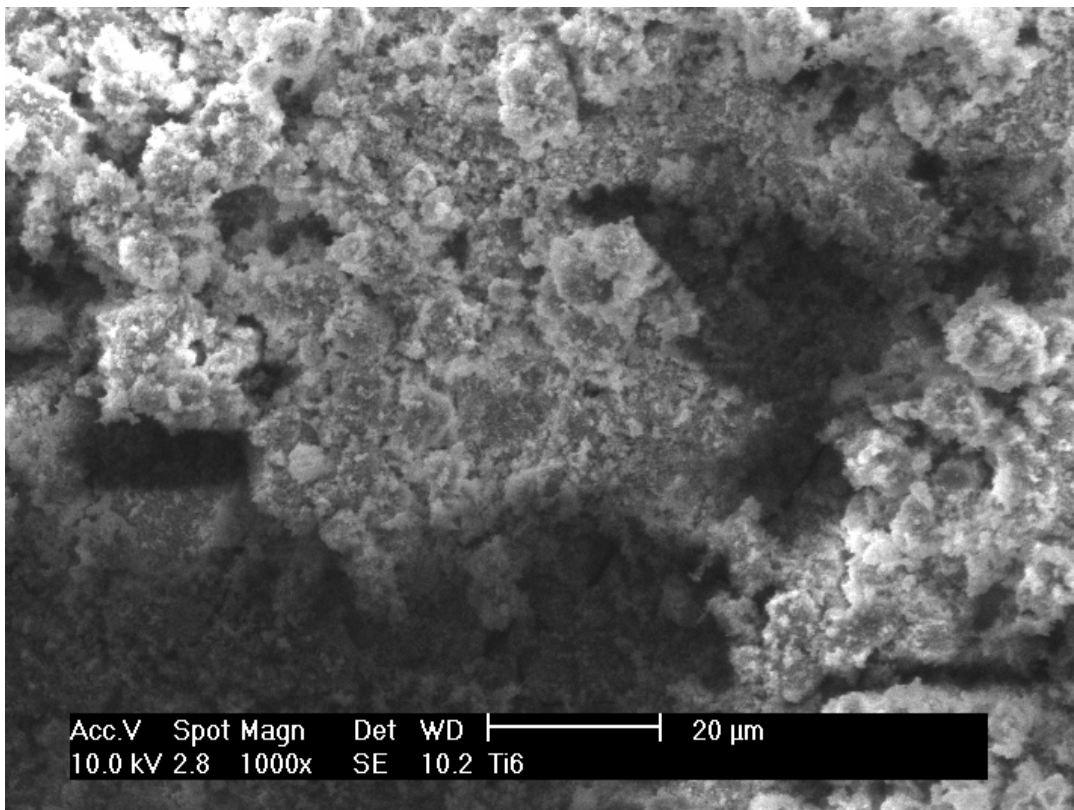
**Figura D6.** Perfis de rugosidade da superfície irradiada do Ti6Al4V medidos por rugosímetro a laser na direção longitudinal e na direção transversal da varredura do feixe de laser aplicado para as 9 condições paramétricas.

**10.5 Apêndice E: MEV das superfícies irradiadas, recobertas e calcinadas.**

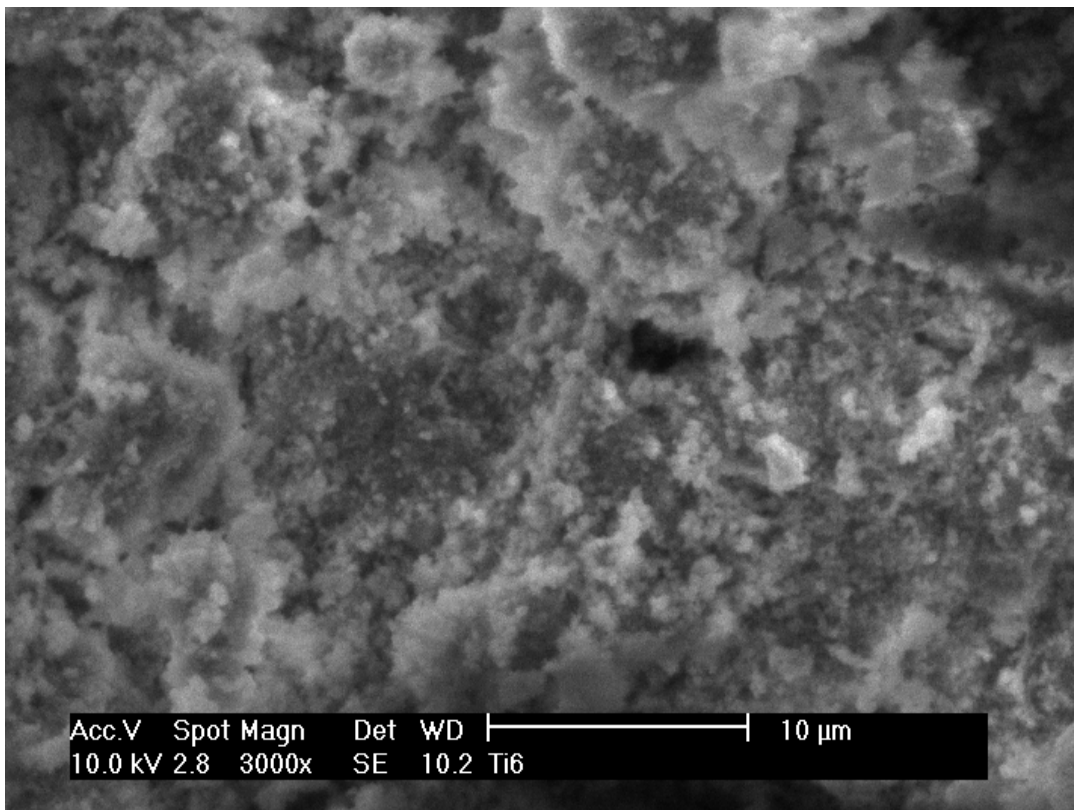
**Figura E1.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (1000X).



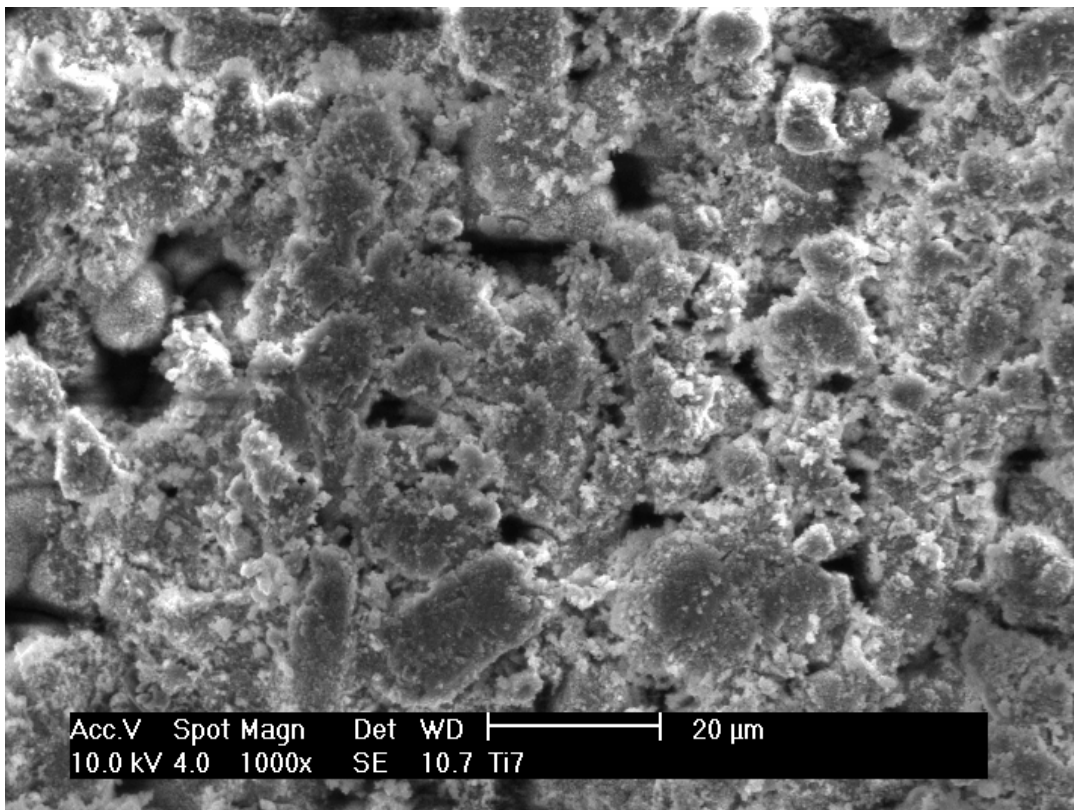
**Figura E2.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (3000X).



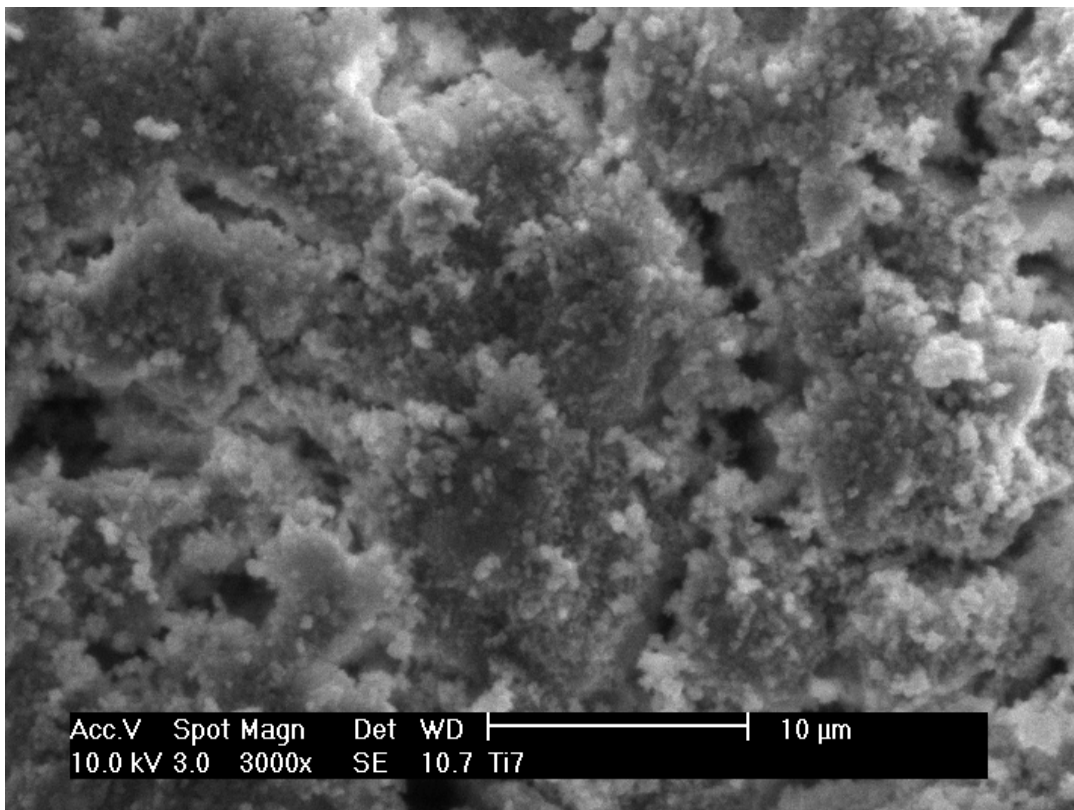
**Figura E3.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (1000X).



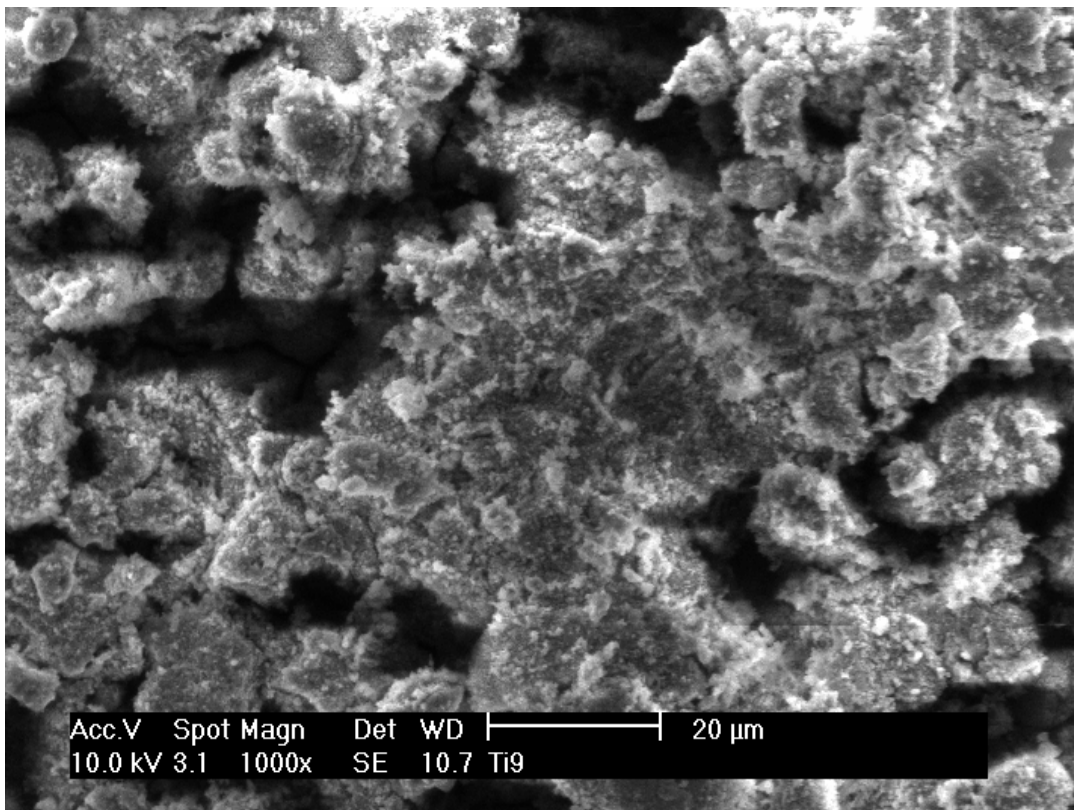
**Figura E4.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (3000X).



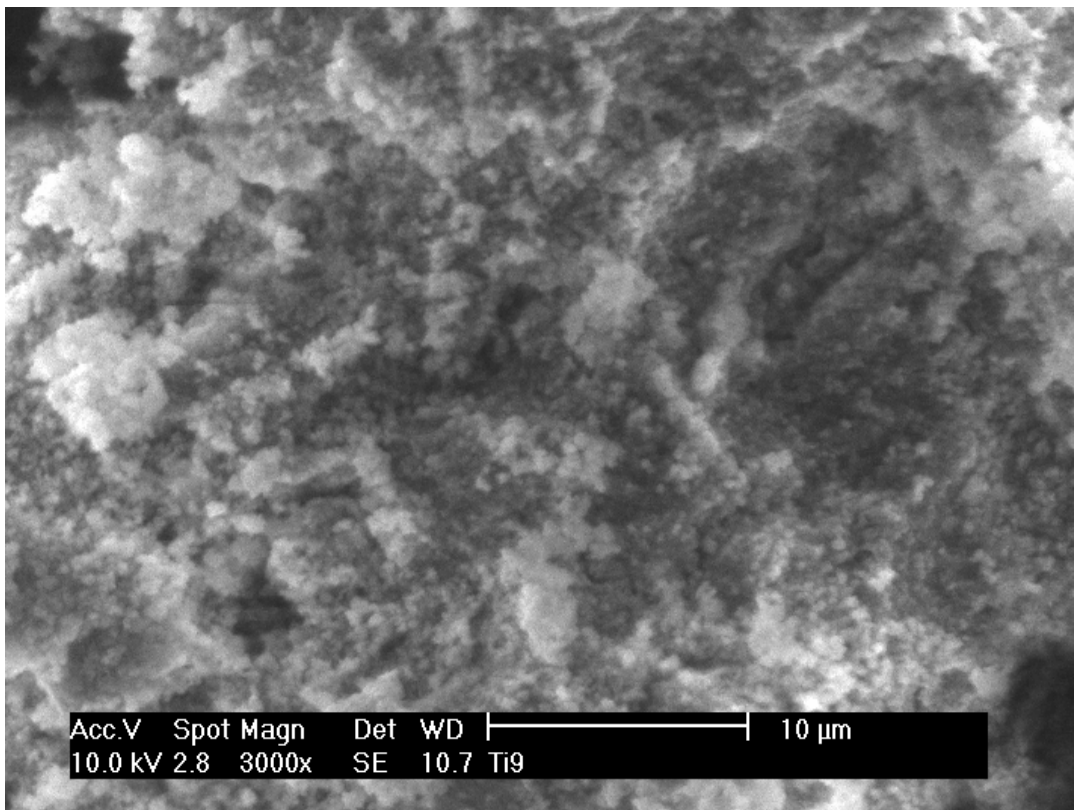
**Figura E5.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (1000X).



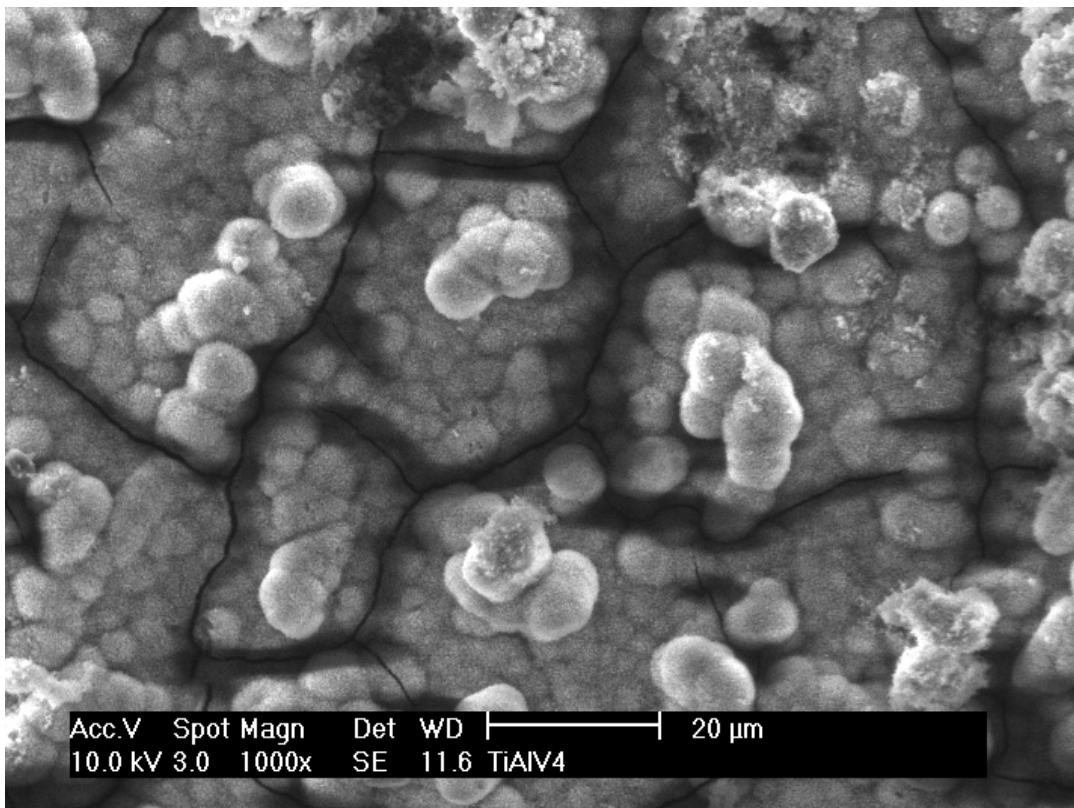
**Figura E6.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (3000X).



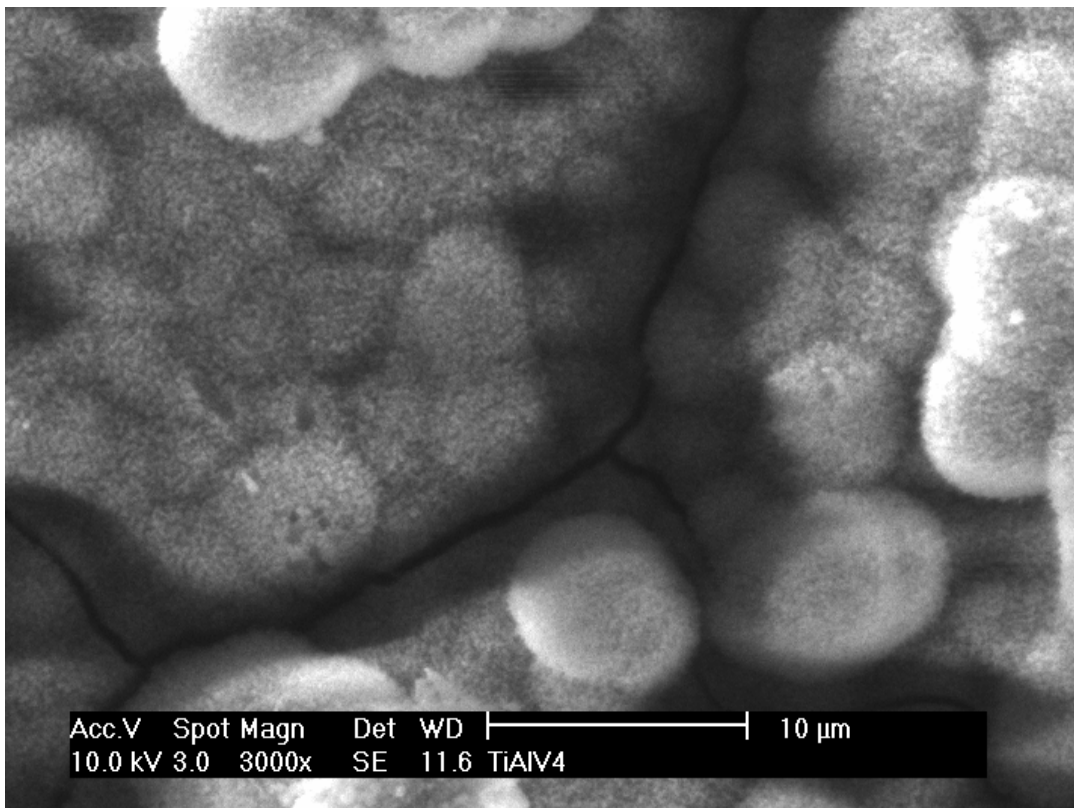
**Figura E7.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (1000X).



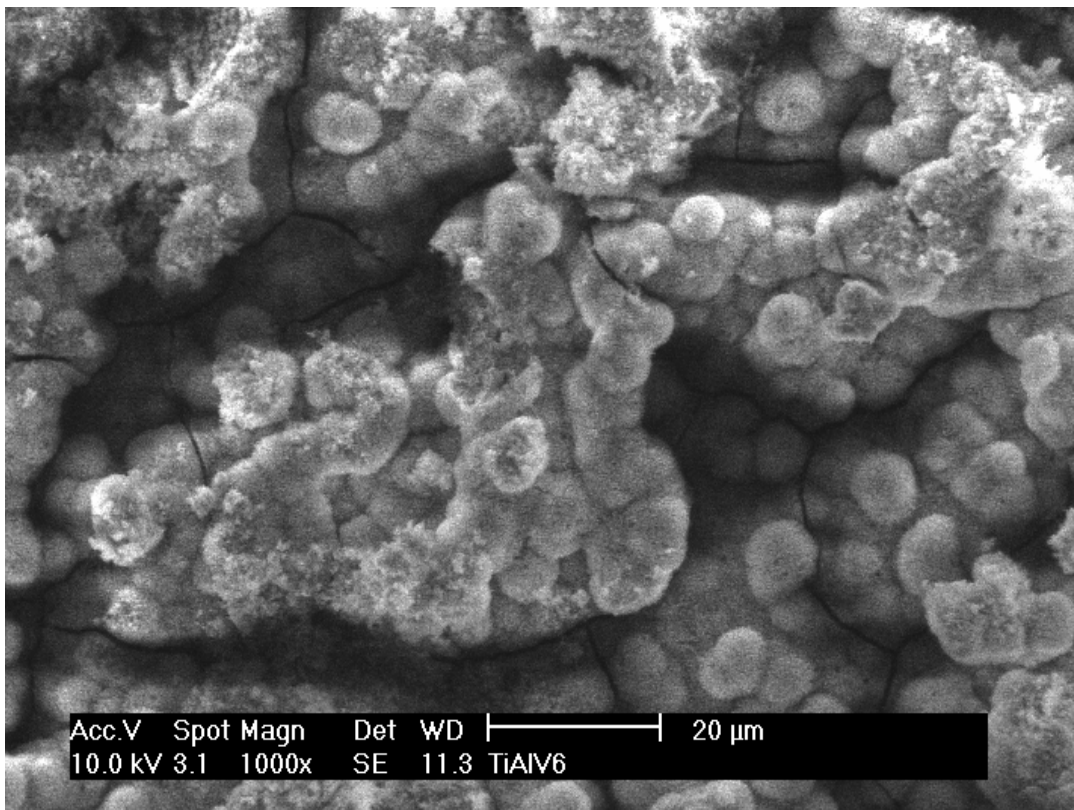
**Figura E8.** MEV da superfície Ti cp após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (3000X).



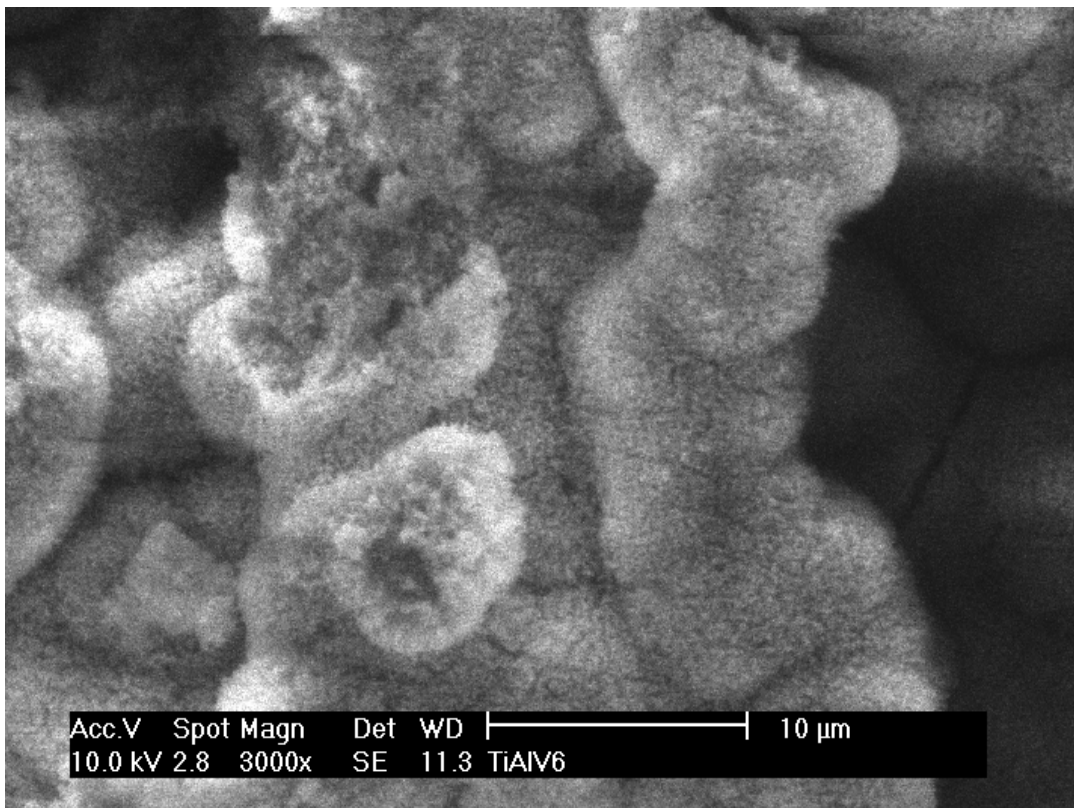
**Figura E9.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (1000X).



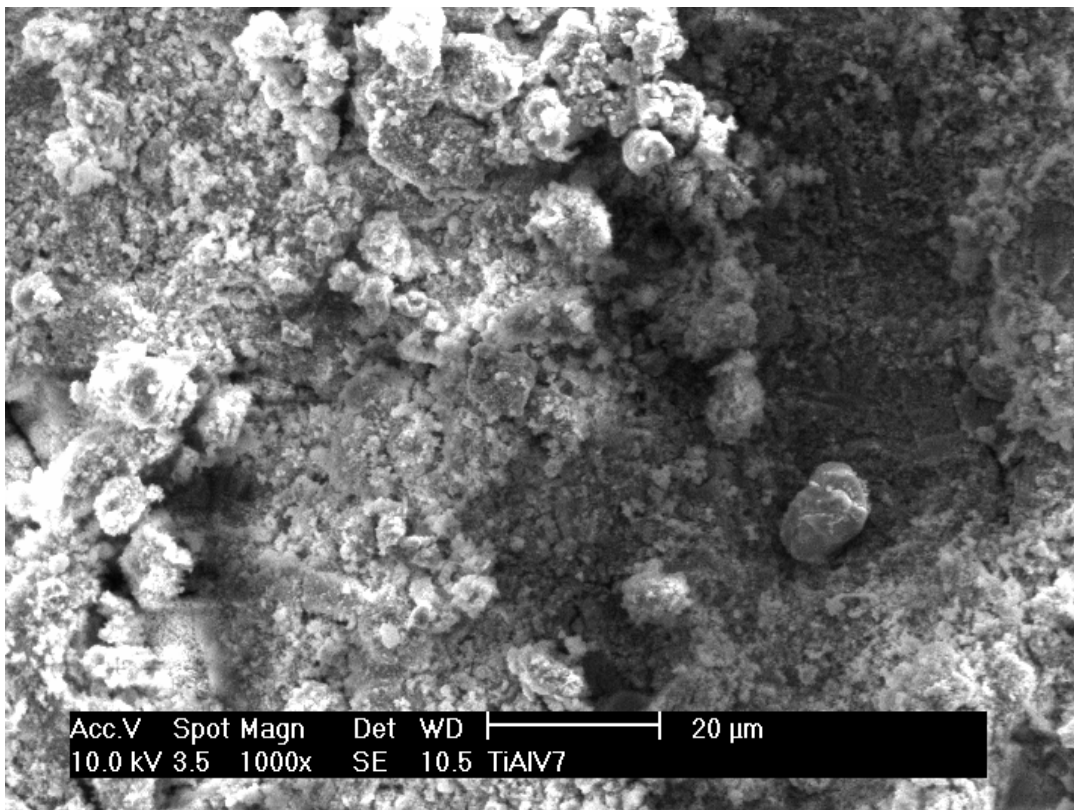
**Figura E10.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 4, recoberta e calcinada (3000X).



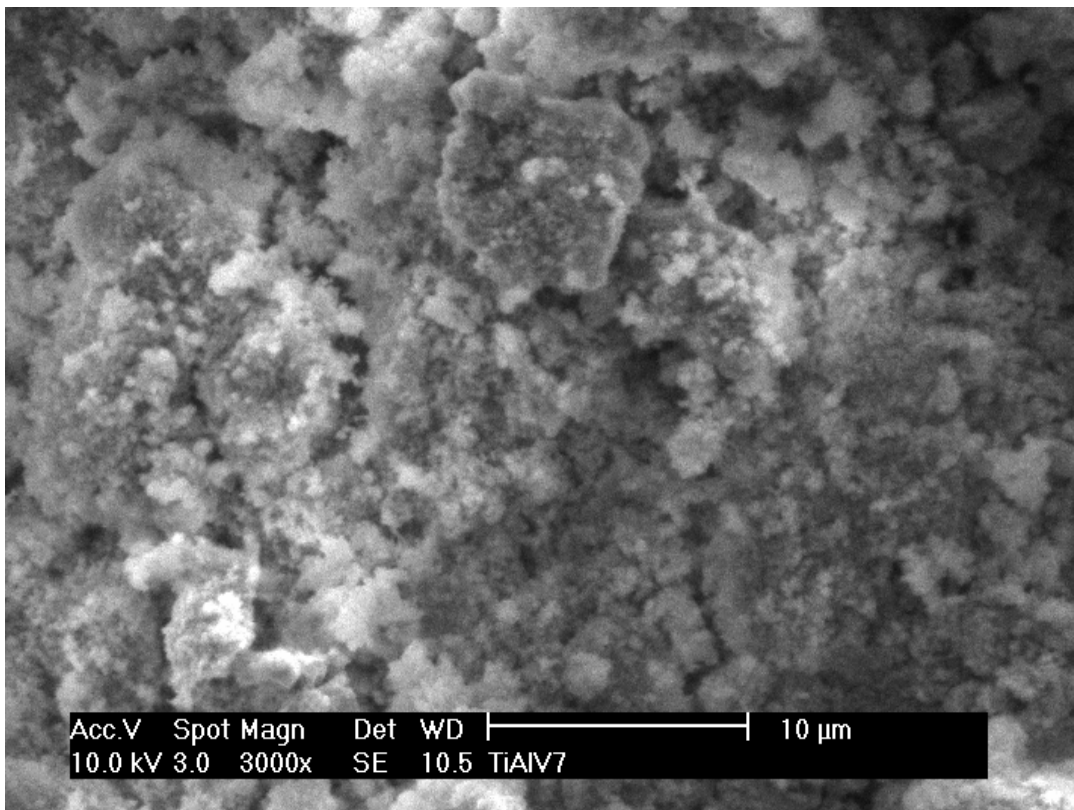
**Figura E11.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (1000X).



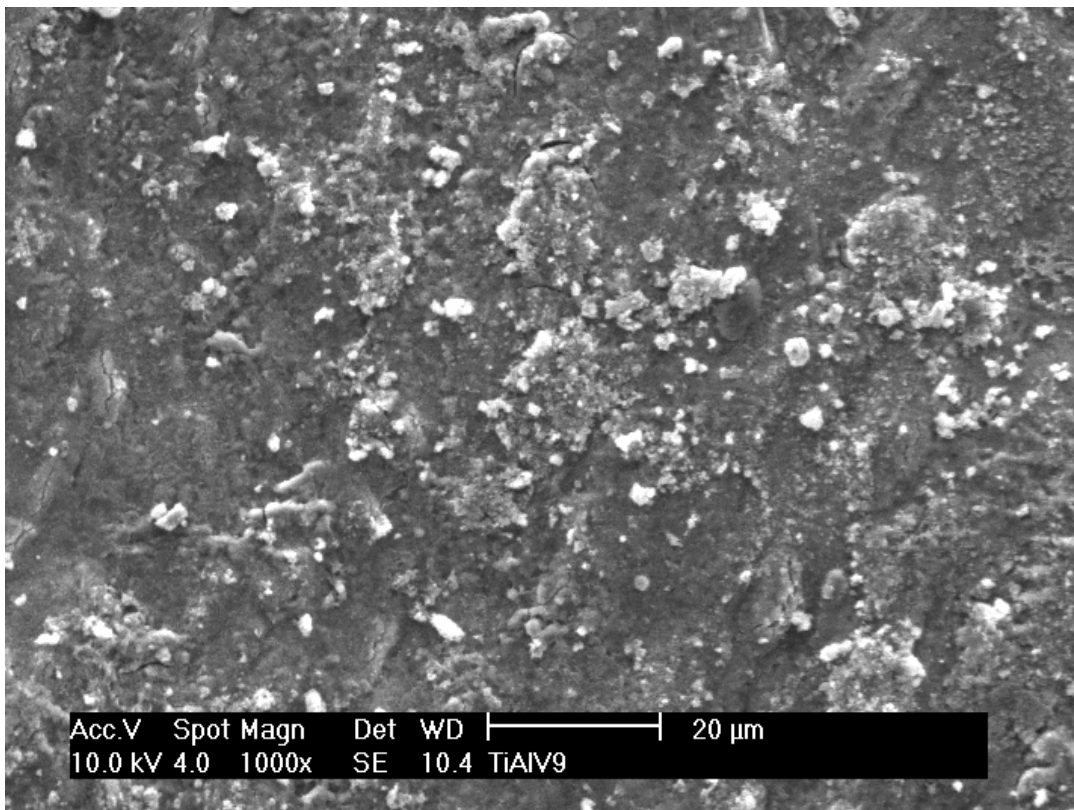
**Figura E12.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 6, recoberta e calcinada (3000X).



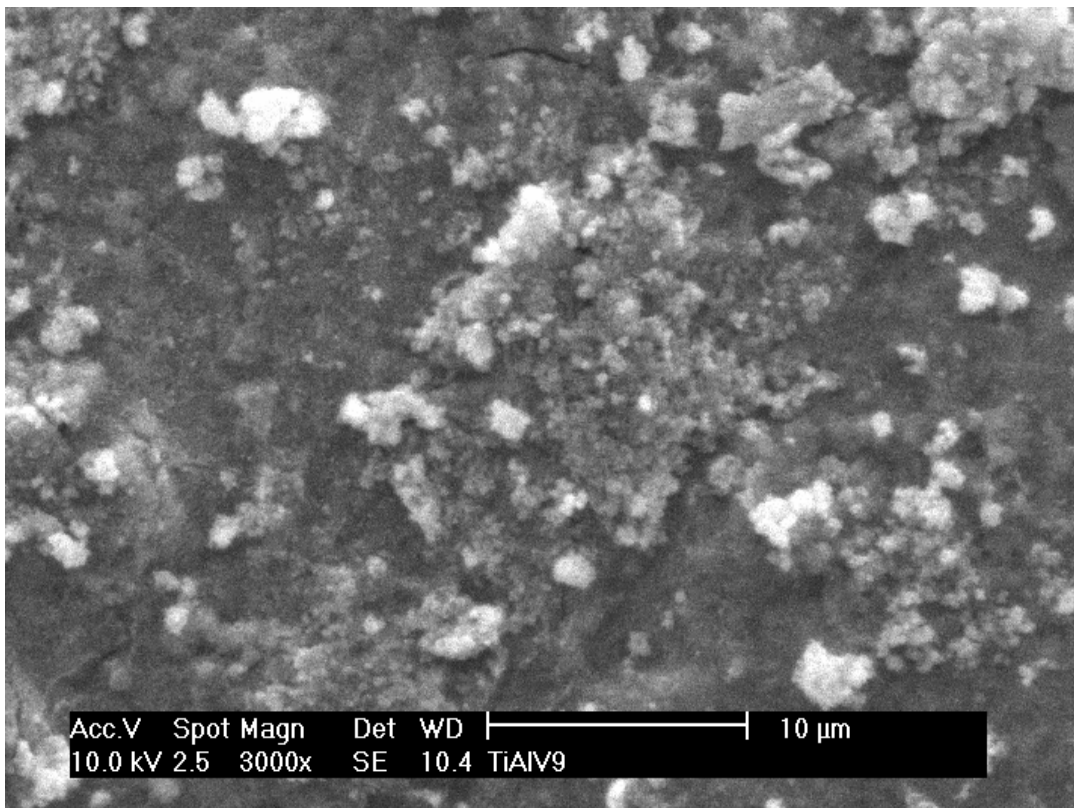
**Figura E13.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (1000X).



**Figura E14.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 7, recoberta e calcinada (3000X).

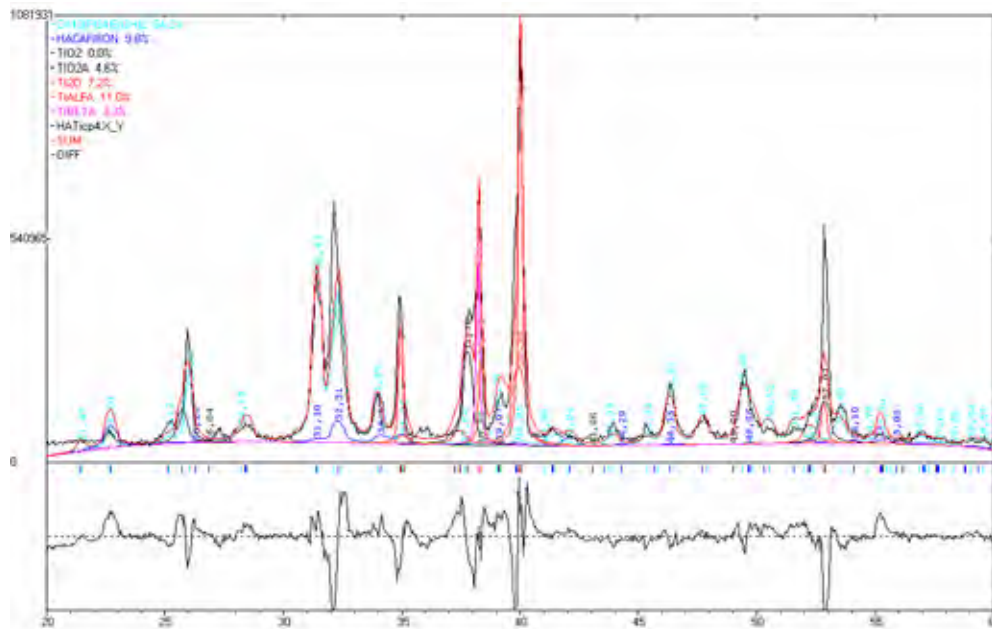


**Figura E15.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (1000X).

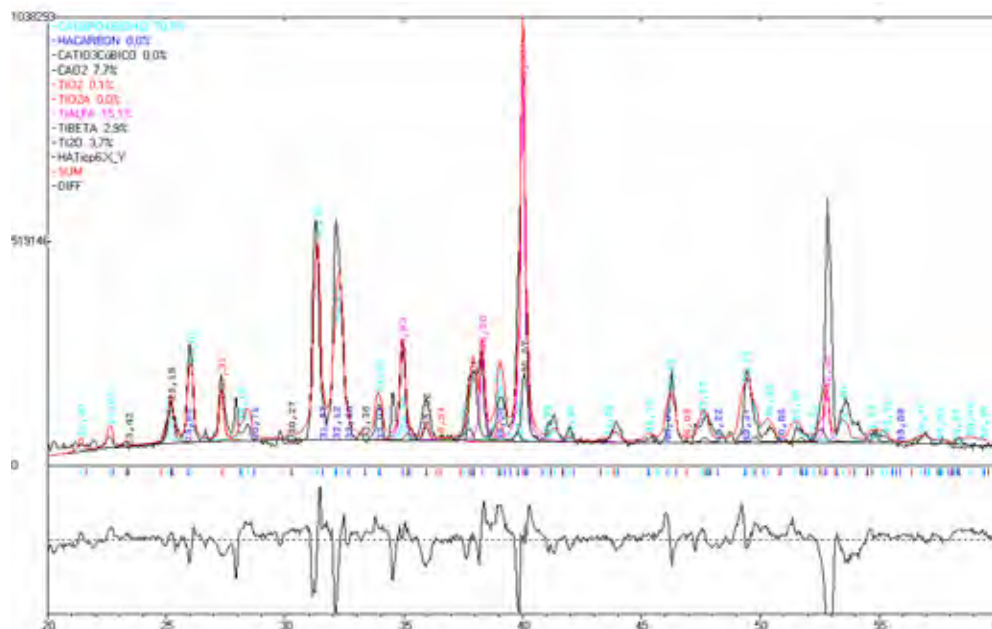


**Figura E16.** MEV da superfície Ti6Al4V após irradiadas na condição paramétrica do feixe de laser 9, recoberta e calcinada (3000X).

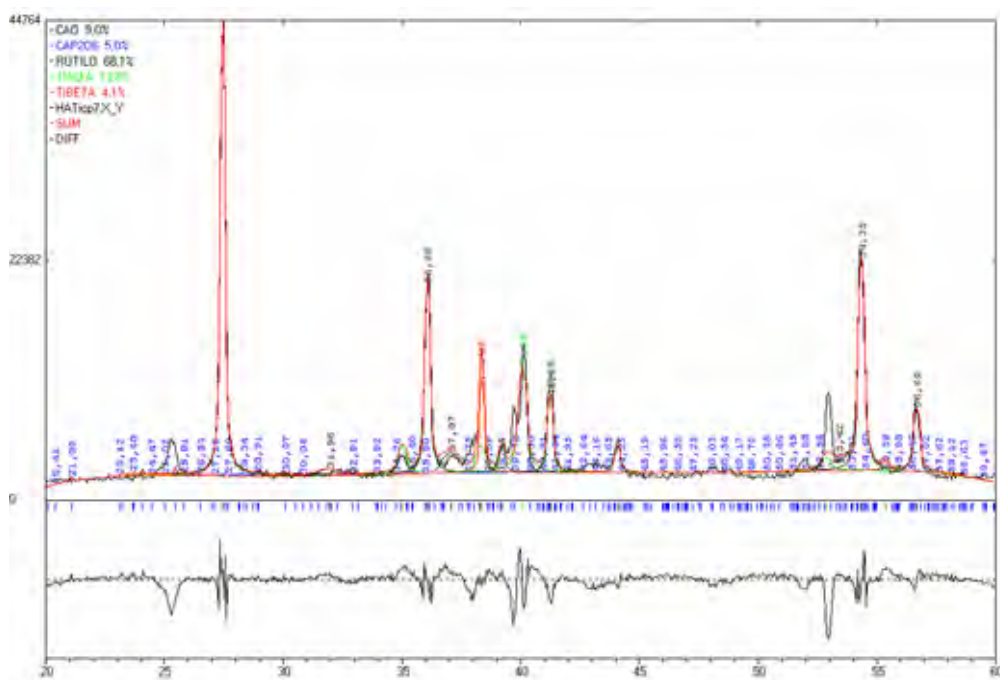
### 10.6 Apêndice F: Espectros de DRX após ajuste de perfil das superfícies recobertas.



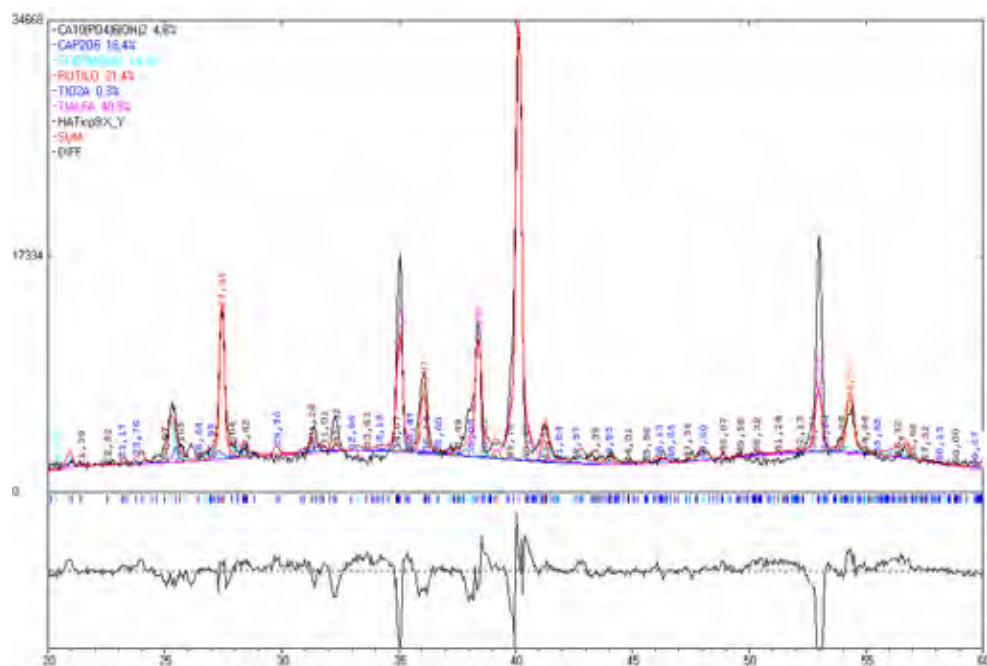
**Figura F1.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 4 do feixe aplicado em Ti cp.



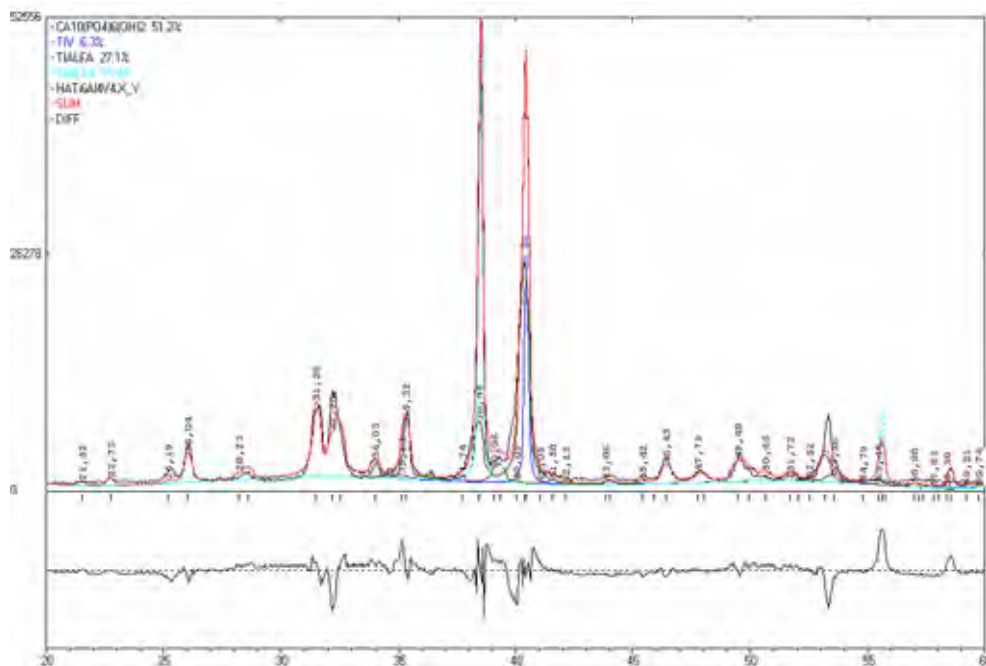
**Figura F2.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 6 do feixe aplicado em Ti cp.



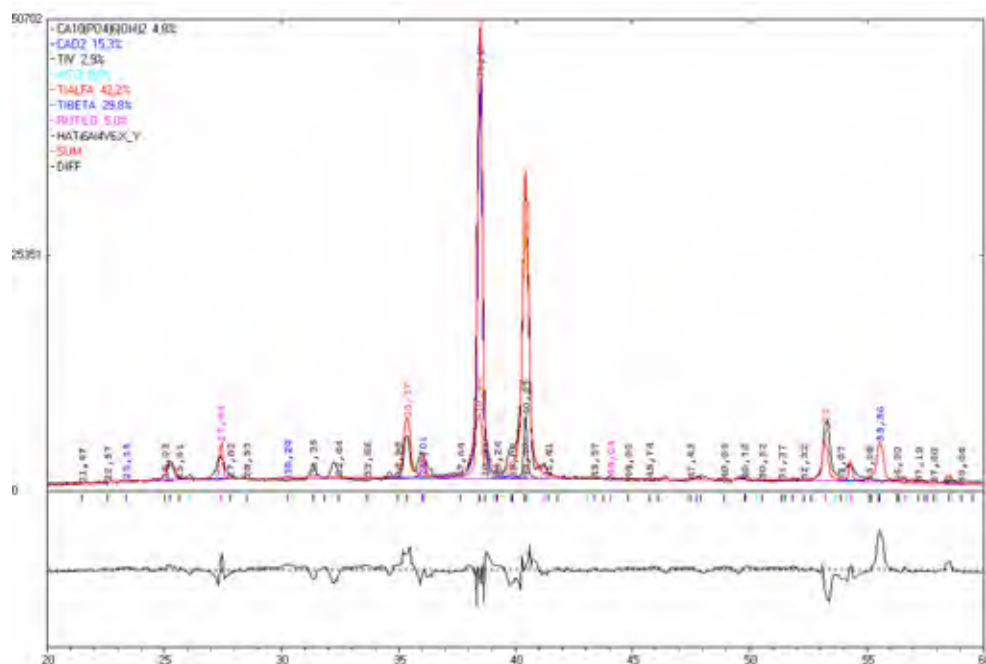
**Figura F3.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 7 do feixe aplicado em Ti cp.



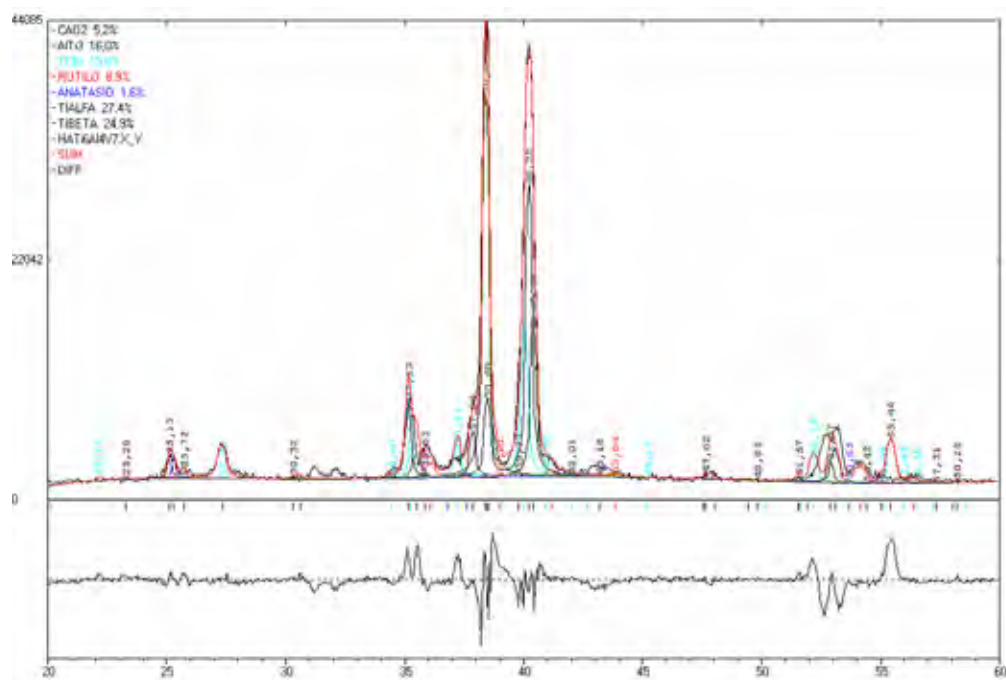
**Figura F4.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 9 do feixe aplicado em Ti cp.



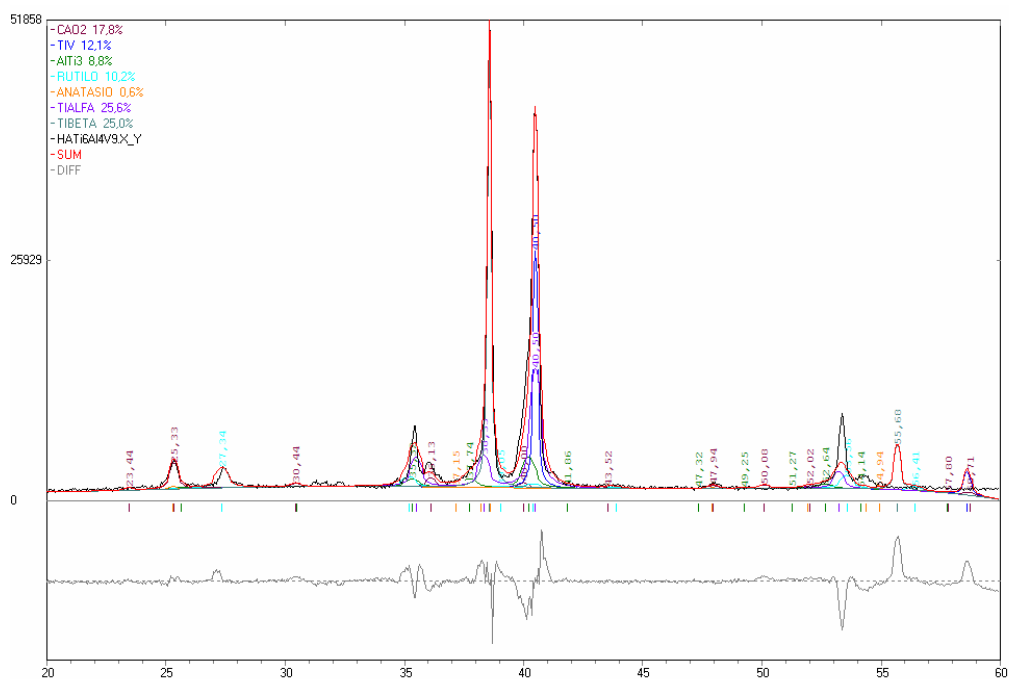
**Figura F5.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 4 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



**Figura F6.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 6 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



**Figura F7.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 7 do feixe aplicado em Ti6Al4V.



**Figura F8.** Espectro de DRX após o ajuste de perfil das superfícies recobertas pelo método biomimético na condição 9 do feixe aplicado em Ti6Al4V.