

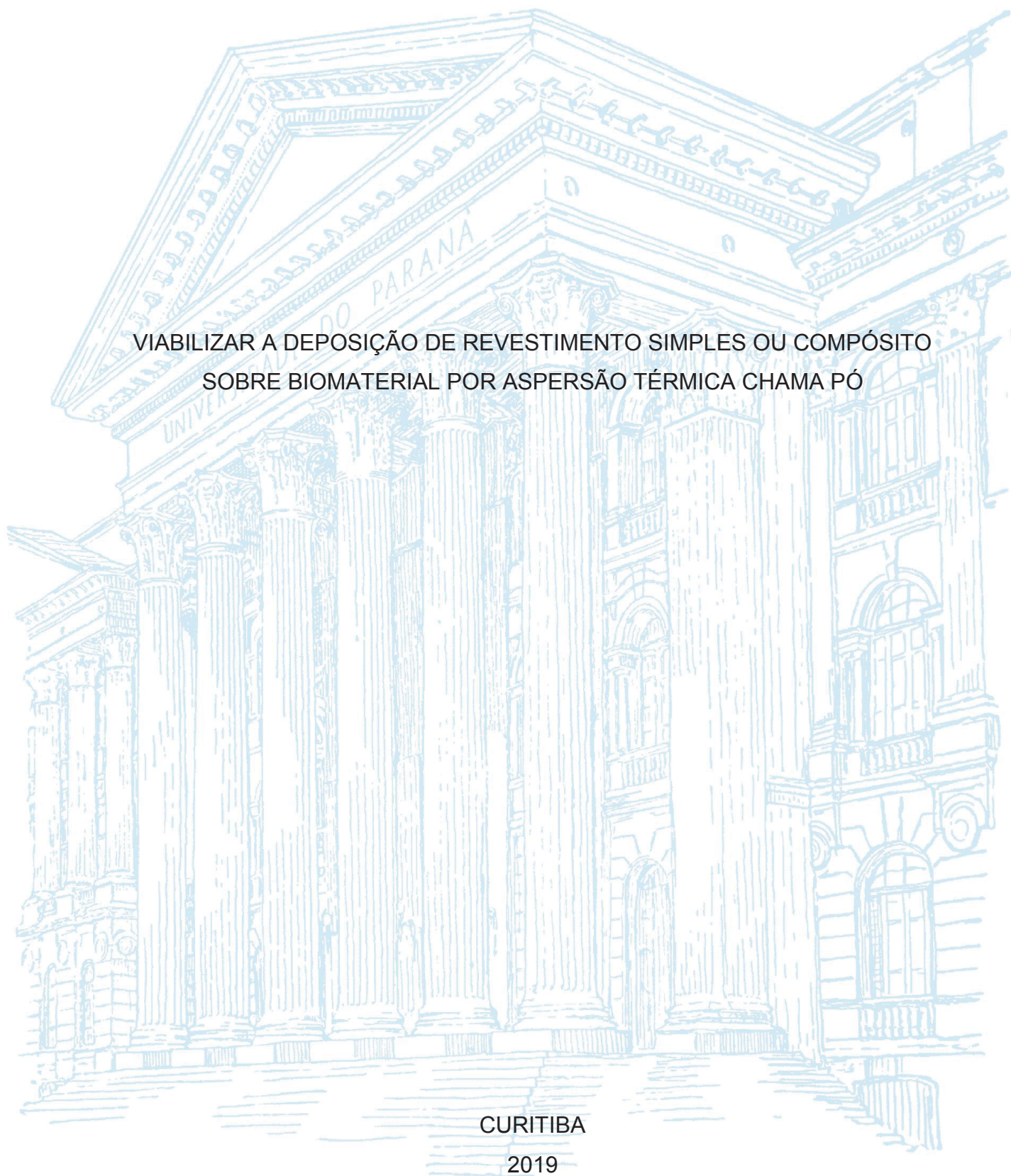
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO LEITE DOS SANTOS

VIABILIZAR A DEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO SIMPLES OU COMPÓSITO
SOBRE BIOMATERIAL POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA PÓ

CURITIBA

2019



THIAGO LEITE DOS SANTOS

VIABILIZAR A DEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO SIMPLES OU COMPÓSITO
SOBRE BIOMATERIAL POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA PÓ

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237v

Santos, Thiago Leite dos

Viabilizar a deposição de revestimento simples ou compósito sobre biomaterial por aspersão térmica chama pó [recurso eletrônico] / Thiago Leite dos Santos. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes.

1. Revestimentos – Processos. 2. Aspersão Térmica. 3. Materiais biomédicos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Paredes, Ramón Sigifredo Cortés. III. Título.

CDD: 671.734

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



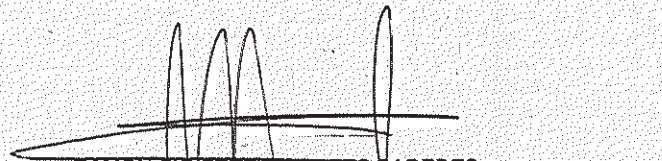
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **THIAGO LEITE DOS SANTOS** intitulada: **VIABILIZAR A DEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO SIMPLES OU COMPÓSITO SOBRE BIOMATERIAL POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA PÓ**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

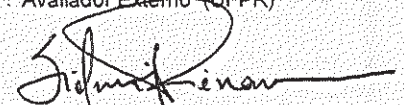
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 21 de Junho de 2019.


RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


REGINA MARIA HARTOG ROMBO RODRIGUEZ
Avaliador Externo (UFPR)


GUSTAVO BAVARESCO SUCHARSKI
Avaliador Externo (UFPR)


SIDNEI ANTONIO PIANARO
Avaliador Externo (UEPG)

Dedico a meus pais, Izabel e Osvaldo, pelo amor e dedicação incondicional, ao meu irmão, Leandrws, por todos os conselhos e apoios. Dedico a minha esposa, que apesar dos períodos de ausência, motivados pela investigação, sempre acreditou em mim para continuar esta jornada. Dedico, por fim, a Deus que me concedeu a incrível dádiva da vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus por todo amor, força e vida.

À minha mãe Izabel, meu pai Osvaldo e meu irmão Leandrws, pela união e persistência para vencer e aprender as coisas da vida.

À toda minha família, direta ou indiretamente, pelos prazerosos momentos de convivência.

A todos os meus maravilhosos amigos que sempre se mantiveram ao meu lado e aos que vivem em Portugal, por terem impactado harmoniosamente em minha vida e pelo carinho notável a mim.

Ao meu país, Brasil, por permitir que eu tivesse acesso a formação acadêmica.

À Universidade Federal do Paraná, por transmitir um ensino de excelente qualidade contribuindo para minha formação profissional e pessoal.

À Professora Ana Paula Piedade da Universidade de Coimbra, pelo acompanhamento no período de estudos em Portugal e pelos ensinamentos.

A todos os professores, em especial ao meu amigo Dr. Eng. Wiliam Alves, por me motivar e incentivar na caminhada em busca do conhecimento.

Ao meu orientador Ramón Cortés Paredes, por me abrir as portas da ciência e alimentar a minha curiosidade pela aprendizagem.

A todos os colegas do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS), por toda a ajuda nas atividades desta pesquisa e por bons momentos de confraternização.

A todos os meus colegas de trabalho da Neodent, por me suportarem e me auxiliarem na conclusão desta pesquisa.

À minha esposa, de sorriso afável e olhar de menina, tão formosa e aprazível com as suas palavras de encorajamento.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo o mundo está vendo
e pensar uma coisa diferente”
(Roger Von Oech)

RESUMO

Melhorar o desempenho das próteses utilizadas como dispositivos ortopédicos tem sido uma tendência nos últimos anos. Mesmo com diversas pesquisas ainda há espaço para aprimoramentos, devido aos problemas com os implantes e alta taxa de falhas. Uma alternativa para realizar um refinamento é a modificação da superfície sob a forma de revestimento. Alguns polímeros, considerados biomateriais, podem ter potencial para serem utilizados em implantes para fraturas ósseas, se sua bioatividade for melhorada. Por isso, amostras de Politetrafluoroeteno (PTFE) e Poli-éter-éter-cetona (PEEK) foram revestidas com Titânio (Ti) e amostras de Aço Inoxidável (SS304) foram revestidas por uma mistura de pós composta de Ti e PTFE pelo processo de Aspersão Térmica Chama Pó usando argônio como gás de transporte. Todos os revestimentos foram depositados com uma espessura média entre 75 - 120 μm . As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electronic Microscopy* – SEM) com Espectrometria de Dispersão de Energia (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS). Características físicas foram avaliadas por teste adesão, acabamento superficial e teste de esterilização. Por fim, os resultados das análises comprovam a viabilidade da deposição de um revestimento compósito, mistura de pós de Ti e PTFE sobre substrato metálico e revestimento de Ti sobre PEEK por Aspersão Térmica Chama Pó. As características das superfícies indicam potencial dos revestimentos para uso em dispositivos médicos.

Palavras-chave: Revestimento. Ti-PTFE-PEEK. Aspersão Térmica. Chama Pó.

ABSTRACT

Improving prosthesis performance used as orthopedic devices has been a trend in recent years. Though there is still space for improvements, due to the implant loss and high failure rate. An alternative to accomplish such refinement is the surface modification in the form of coating. Some polymers considered biomaterial may have potential to be used in implants for bone fractures, if their bioactivity is improved. Thus, samples of Poly(tetrafluoroethene) (PTFE) and Poly(ether-ether-ketone) (PEEK) were coated with a titanium (Ti) coating and samples of Stainless Steel (SS304) were coated by a powder mixture composed of Ti and PTFE through flame thermal spray process, using argon as carrier gas. All coatings were coated between 75 - 120 μm thickness. Samples were characterized by Scanning Electronic Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Physical characteristics were evaluated by adhesive test, surface visual and sterilization test. Finally, the results of the analyzes prove the viability of the deposition of a composite coating, powder mixture composed by Ti and PTFE, on metal substrate and Ti coating on PEEK through flame thermal spray process. Surfaces' characteristics indicate potential coatings for use in medical devices.

Keywords: Coating. Ti-PTFE-PEEK. Thermal Spray. Flame Spray.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIFERENÇAS ENTRE PE E PTFE	30
FIGURA 2 – CURVAS DE PERDA DE MASSA	32
FIGURA 3 – COMPONENTES INDIVIDUAIS DE UMA ARTROPLASTIA TOTAL DE QUADRIL	36
FIGURA 4 – DESENVOLVIMENTO DA ARTROPLASTIA TOTAL DO QUADRIL	37
FIGURA 5 – CAGE CERVICAL CONJUGADO ANTERIOR.....	38
FIGURA 6 – CAGE CERVICAL AUTOBLOQUEANTE	38
FIGURA 7 – CAGES	39
FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE REVESTIMENTO CONFORME O ESTADO FÍSICO-QUÍMICO DO MATERIAL DO REVESTIMENTO	40
FIGURA 9 – DETALHES E APLICAÇÕES DA ASPERSÃO TÉRMICA	43
FIGURA 10 – PARTES DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA	44
FIGURA 11 – CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ASPERSÃO TÉRMICA	46
FIGURA 12 – ESQUEMA DA SOBREPOSIÇÃO DE PROCESSOS E REVESTIMENTO	49
FIGURA 13 – SOBREPOSIÇÃO DE TRÊS TIPOS DE REVESTIMENTOS DE HA .	50
FIGURA 14 – FLUXOGRAMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS POR AT	51
FIGURA 15 – ESQUEMA DA ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA PÓ	52
FIGURA 16 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE REVESTIMENTO POLIMÉRICO PFA.....	54
FIGURA 17 – SEÇÃO TRANSVERSAL DOS SUBSTRATOS E REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS	55
FIGURA 18 – DESENHO DOS SUBSTRATOS, PTFE E PEEK	57
FIGURA 19 – SUBSTRATOS DE PTFE	58
FIGURA 20 – SUBSTRATOS DE PEEK.....	58
FIGURA 21 – DESENHO SUBSTRATO DE SS304.....	58
FIGURA 22 – PESAGEM DO PÓ TITÂNIO COM PTFE	60
FIGURA 23 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PTFE E PEEK.....	60
FIGURA 24 – MEDIÇÕES RUGOSIDADE.....	62
FIGURA 25 – MONTAGEM DO SISTEMA PARA ENSAIO DE ADESÃO.....	65

FIGURA 26 – POSICIONAMENTO DA AMOSTRA PARA TESTE DE INDENTAÇÕES	65
FIGURA 27 – FLUXO DO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO	67
FIGURA 28 – IMAGEM POR SEM, PÓ METÁLICO (Ti)	68
FIGURA 29 – IMAGEM POR SEM, PÓ POLIMÉRICO (PTFE).....	69
FIGURA 30 – EXEMPLO DA MATÉRIA-PRIMA DO REVESTIMENTO (TI+PTFE)..	69
FIGURA 31 – PONTOS ANALISADOS NA AMOSTRA DA MISTURA DOS PÓS DE TI E PTFE PARA ANALISAR A COMPOSIÇÃO	70
FIGURA 32 – ANÁLISE DE EDS DO PONTO 1	70
FIGURA 33 – ANÁLISE DE EDS DO PONTO 2	71
FIGURA 34 – AMOSTRA DE POLIPROPILENO REVESTIDA COM Ti ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA	72
FIGURA 35 – AMOSTRA AMPLIADA DE POLIPROPILENO REVESTIDA COM Ti ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	72
FIGURA 36 – AMOSTRA DE PTFE REVESTIDA ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA	73
FIGURA 37 – PARTÍCULAS DE PÓS NÃO ADERENTES	73
FIGURA 38 – PTFE REVESTIDA COM Ti, 5X.....	74
FIGURA 39 – PTFE REVESTIDA COM Ti, 10X.....	74
FIGURA 40 – AMOSTRA DE PEEK REVESTIDA ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA	75
FIGURA 41 – FALHA NO FLUXO DE DEPOSIÇÃO	75
FIGURA 42 – TENTATIVA DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO TI+PTFE SOBRE PTFE E PEEK	76
FIGURA 43 – AMOSTRA DE INOX REVESTIDA COM Ti+PTFE ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA	77
FIGURA 44 – SEM-EDS DA AMOSTRA DE INOX REVESTIDA COM TI+PTFE ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	77
FIGURA 45 – PARÂMETRO DISTÂNCIA TOCHA-SUBSTRATO.....	78
FIGURA 46 – FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO TI+PTFE SOBRE PTFE E PEEK	80
FIGURA 47 – FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO TI SOBRE PEEK	80

FIGURA 48 – REVESTIMENTO TI SOBRE PEEK NÃO JATEADO VERSUS JATEADO.....	82
FIGURA 49 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO A1 SOBRE SS304...	83
FIGURA 50 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO A2 SOBRE SS304..	83
FIGURA 51 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK....	84
FIGURA 52 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK. 250X.....	84
FIGURA 53 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK....	85
FIGURA 54 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK. 250X.....	85
FIGURA 55 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO A1 SOBRE SS304	86
FIGURA 56 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO A2 SOBRE SS304	87
FIGURA 57 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 2.5X.....	88
FIGURA 58 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 10X.....	88
FIGURA 59 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 2.5X.....	88
FIGURA 60 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 10X.....	88
FIGURA 61 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 20X.....	89
FIGURA 62 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 50X.....	89
FIGURA 63 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 20X.....	89
FIGURA 64 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 50X.....	89
FIGURA 65 – EDS DO REVESTIMENTO A1 SOBRE SS304	90
FIGURA 66 – EDS DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK.....	91
FIGURA 67 – ANÁLISE POR ELEMENTO DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK	91
FIGURA 68 – EDS DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK.....	92

FIGURA 69 – ANÁLISE POR ELEMENTO DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK	92
FIGURA 70 – DISPOSITIVO PARA FIXAÇÃO DAS AMOSTRAS	93
FIGURA 71 – RESULTADO ADESÃO REVESTIMENTO X1	94
FIGURA 72 – MODO DE FALHA, REVESTIMENTO X1	95
FIGURA 73 – RESULTADO ADESÃO REVESTIMENTO X2	95
FIGURA 74 – MODO DE FALHA, REVESTIMENTO X2	96
FIGURA 75 – MODO DE FALHA E ADESÃO, REVESTIMENTOS A1 E A2	96
FIGURA 76 – RESULTADO ADESÃO REVESTIMENTO A1 E A2	97
FIGURA 77 – INDENTAÇÃO X1 E X2, 30 N	97
FIGURA 78 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO X1, 30 N	98
FIGURA 79 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO X2, 30 N	98
FIGURA 80 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO A1, 30 N	99
FIGURA 81 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO A2, 30 N	99
FIGURA 82 – MAPEAMENTO 3D - REVESTIMENTO A2	100
FIGURA 83 – MAPEAMENTO 3D - REVESTIMENTO A1 E A2	100
FIGURA 84 – MAPEAMENTO 3D - REVESTIMENTO X1 E X2	101
FIGURA 85 – MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO	101
FIGURA 86 – MEDIÇÃO DIGITAL DA RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO	102
FIGURA 87 – PROCESSO DE LIMPEZA	103
FIGURA 88 – PROCESSO DE DESINFECÇÃO	104
FIGURA 89 – PROCESSO DE EMBALAGEM	104
FIGURA 90 – AMOSTRA DO REVESTIMENTO A1 E A2 SOBRE SS304	105
FIGURA 91 – AMOSTRA DO REVESTIMENTO X2 E X1 SOBRE PEEK	105
FIGURA 92 – REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK APÓS ESTERILIZAÇÃO	106
FIGURA 93 – REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK APÓS ESTERILIZAÇÃO	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MAPEAMENTO DO PROCESSO E CÉLULAS ENVOLVIDAS APÓS INTRODUÇÃO DE UM IMPLANTE	25
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO TITÂNIO	28
TABELA 3 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO TITÂNIO	29
TABELA 4 – PROPRIEDADES INDEPENDENTES DAS CONDIÇÕES DE FABRICAÇÃO DO PTFE	30
TABELA 5 – EFEITOS DA MICROPOROSIDADE NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E DEFORMAÇÃO.....	31
TABELA 6 – PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA, SUAS SIGLAS E NOMES	46
TABELA 7 – VALORES REPRESENTATIVOS DAS CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA*	47
TABELA 8 – MATÉRIA-PRIMA DO REVESTIMENTO.....	59
TABELA 9 – GASES DE PROCESSO	61
TABELA 10 – PARÂMETROS DE RUGOSIDADE PARA PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	61
TABELA 11 – PARÂMETROS DO PROCESSO A CHAMA PÓ.....	63
TABELA 12 – FATORES DE CONTROLE.....	64
TABELA 13 – PARÂMETROS DO PROCESSO DE ESTERILIZAÇÃO	67
TABELA 14 – NOVOS FATORES DE CONTROLE	79
TABELA 15 – DESCRIÇÕES DOS REVESTIMENTO	82
TABELA 16 – EQUIPAMENTOS DO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO	103

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Al – Alumínio

ANSI – *American National Standard International*

AT – Aspersão Térmica

C – Carbono

C₂H₂ – Acetileno

Ca – Cálcio

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

cps – corpos de prova

Cu – Cobre

DSC – calorimetria diferencial exploratória

ECTFE – Cloreto de etileno clorotrifluoroetileno

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

F – Flúor

FEP – Perfluoroetileno Propileno

FEPA – *Federation of European Producers of Abrasives*

FS – *Flame Spraying*

H – Hidrogênio

HA - Hidroxiapatita

HVOF – *High Velocity Oxy-Fuel*

L – Litro

LABATS – Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem

mM – milímetro

O₂ – Oxigênio

P – Fósforo

Pa 12 – Poliamida 12

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEEK – Poli- éter- éter- cetona

PEI – Polietierimida

PFA – Perfluoroalcoxi alceno

PMMA – Polimetilmetacrilato

PP – Polipropileno

PTFE – Politetrafluoretileno
PVC – Policloreto de vinila
PVDF – Flureto de polivinilideno
SBF – Fluido corporal simulado
SEM – *Scanning Electronic Microscopy*
SOD – *Stand off distance*
TGA – Termogavimetria
Ti – Titânio
Ti + PTFE – Titânio mais PTFE
Ti cp – Titânio comercialmente puro
TiN – Nitreto de Titânio
UFPR – Universidade Federal do Paraná
V – Vanádio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1	JUSTIFICATIVA.....	21
1.2	OBJETIVOS	21
1.2.1	Objetivo geral	21
1.2.2	Objetivos específicos.....	22
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	23
2.1	ENQUADRAMENTO HISTÓRICO.....	23
2.2	DISPOSITIVOS MÉDICOS.....	24
2.3	OSTEOINTEGRAÇÃO (OSSEOINTEGRAÇÃO).....	24
2.4	BIOMATERIAIS	26
2.5	TITÂNIO (TI).....	27
2.6	POLITETRAFLUORETILENO (PTFE).....	29
2.6.1	Estabilidade térmica do PTFE	32
2.6.2	Aplicações do PTFE na área da biomedicina	33
2.7	POLI-ÉTER-ÉTER-CETONA (PEEK).....	34
2.7.1	Aplicações do PEEK na área da biomedicina.....	35
2.8	SUGESTÕES DE APLICAÇÕES.....	35
2.9	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE	39
2.10	REVESTIMENTOS	41
2.10.1	Características dos revestimentos por Aspersão Térmica.....	42
2.11	ASPERSÃO TÉRMICA.....	43
2.11.1	Efeito da preparação da superfície	47
2.11.2	Aspersão térmica de biomateriais para aplicações clínicas.....	48
2.11.3	Aspersão térmica por Chama Oxiacetilênica pó (Flame Spraying - FS).....	52
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATERIAIS	57
3.1.1	Substrato Polimérico.....	57
3.1.2	Substrato Metálico	58
3.1.3	Matéria-prima do revestimento	59
3.1.4	Grãos Abrasivos para Jateamento	60
3.1.5	Gases de Processo	61
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	61

3.2.1	Preparação da superfície.....	61
3.3	ASPERSÃO TÉRMICA.....	62
3.3.1	Parâmetros de processo e Fatores de controle.....	63
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	64
3.4.1	Propriedades físicas	64
3.4.2	Propriedades morfológicas e químicas	66
3.4.3	Propriedades da topografia superficial	66
3.5	PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO.....	66
4.	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	68
4.1	MORFOLOGIA DOS PÓS.....	68
4.2	TESTES DE APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA COM DIFERENTES MISTURAS DE TI E PTFE	71
4.2.1	Testes preliminares	71
4.2.2	Processo de obtenção dos revestimentos	78
4.2.3	Formação do revestimento	79
4.3	VERIFICAR A POSSIBILIDADE DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO PROPOSTO SOBRE BIOMATERIAL POR AT CHAMA PÓ	82
4.4	MORFOLOGIAS DOS REVESTIMENTOS POR MEIO DO SEM.....	86
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA PERMANÊNCIA DOS ELEMENTOS NA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO.....	89
4.6	TESTE DA ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO.....	93
4.7	ANÁLISE DO PERFIL DE RUGOSIDADE POR MICROSCOPIA CONFOCAL E RUGOSÍMETRO	100
4.8	TESTE AO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO	103
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
	REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

No final da década de 1940 e no início de 1950, período no qual os primeiros dispositivos médicos baseados em princípios científicos foram aplicados em humanos, ocorreu um crescimento acelerado do campo de atuação dos biomateriais. Essa ampliação foi intensificada devido ao envelhecimento da população idosa, ao aumento da expectativa de vida nos países em desenvolvimento, aos problemas atuais de saúde, como o câncer e a osteoporose, e a evolução do tratamento de condições médicas anteriormente não tratáveis (RATNER *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de novos materiais é essencial para que implantes permanentes tenham um maior tempo de vida, e os temporários não precisem ser removidos devido a complicações advindas do material (PERIAGO, 2007; WOLNER *et al.*, 2006; BAGNO *et al.*, 2004).

Materiais biocompatíveis não necessariamente são inertes ou inócuos, a biocompatibilidade acontece quando o material recebe respostas teciduais adequadas, ou seja, quando as respostas induzidas pelo implante são controladas (HALLAB; JACOBS, 2013).

O uso de materiais poliméricos na medicina, se intensificou com a descoberta dos polímeros sintéticos. Abrindo caminho para estudos em experimentos cirúrgicos, utilizando materiais como o Politetrafluoretileno (PTFE), Polipropileno (PP) de alta densidade e Poliuretanos. Os polímeros são utilizados nas mais diversas aplicações em biomateriais, devido à variedade de composições, propriedades e formas (sólida, fibra, tecido, filme e gel) e a facilidade de serem fabricados e processados (RODRIGUES, 2013)

O PTFE está entre os materiais mais utilizados em aplicações biomédicas. Dispositivos médicos como suturas cirúrgicas e próteses vasculares são fabricados a partir de fluorpolímeros, devido à baixa energia de superfície, baixo coeficiente de atrito, boa resistência química e biocompatibilidade (EBNESAJJAD, 2017c).

No contexto deste trabalho, quando se aborda as interações entre um dispositivo implantável e o tecido biológico, deve-se considerar, além das propriedades do implante que asseguram o desempenho global, a resposta imediata que o organismo dá a superfície do material invasivo. Em muitos casos, nos quais incluem os dispositivos médicos invasivos, é favorável que o material escolhido tenha propriedades, tanto mecânicas como biológicas, que diminuam os efeitos negativos

nessa interação. A concepção de um dispositivo médico está condicionada a escolha apropriada do material utilizado para a sua fabricação, o qual deve ser governado pela biocompatibilidade, bioadesão, biofuncionalidade, resistência à corrosão, etc. Além disso, compreender as interações através do comportamento da interface líquido-sólido é fundamental para os implantes biomédicos (OSHIDA, 2013).

Segundo Bramowicz *et al.* (2016) e Vranceanu *et al.* (2016), os materiais metálicos mais utilizados para aplicações na ortopedia são: aço inoxidável, ligas de cromo-cobalto e ligas de Titânio (Ti). Entretanto, os módulos de elasticidade desses materiais são consideravelmente diferentes dos ossos naturais, o que pode intensificar o risco de falhas ou fraturas devido as transmissões de cargas.

De maneira geral e segundo Ribeiro (2009), o material escolhido para a fabricação do dispositivo não apresenta as propriedades/características necessárias para sua funcionalidade. Apesar dos esforços, poucos sistemas têm as características necessárias para a utilização ideal em implantes médicos. Então, surge a necessidade de modificar a superfície do material de base com a finalidade de aprimorar a resposta na interação material biótico/abiótico de forma que, após a implantação, a superfície promova a ação biológica e acelere a osteointegração, diminuindo o tempo necessário para a aposição óssea.

Neste trabalho, define-se modificação de superfícies como um “modo de adequação das propriedades da superfície às solicitações de utilização”. Desta maneira, o processo de modificação tem como finalidade a melhoria das propriedades da superfície dos implantes, dado o papel fundamental que desempenham na resposta dos organismos. Entre diversas tecnologias, o revestimento da superfície de biomateriais tem sido amplamente estudado com a finalidade de: aprimorar o comportamento tribológico, a resistência à corrosão e para promover a ação biológica, tal como a osteointegração (OSHIDA, 2013).

Pretende-se estudar experimentalmente a modificação da superfície de biomateriais, em especial o PTFE, PEEK e aço inoxidável, criando revestimento simples, Ti, e compósito, uma mistura de pós de Ti e pós de PTFE, com auxílio da técnica de revestimento, Aspersão Térmica (AT) processo Chama Pó. Este estudo visa viabilizar a deposição de revestimento simples e compósito, metal + polímero, por AT sobre biomaterial. Escolheu-se esses biomateriais devido as suas boas propriedades, por exemplo estabilidade térmica e química, alto ponto de fusão e baixo coeficiente de atrito. Acreditasse que com essas propriedades, térmicas e químicas,

o material polimérico não degradará durante o processo de deposição, permitindo a formação do revestimento.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os biomateriais estão se desenvolvendo em face da necessidade de satisfazer uma procura clínica cada vez mais exigente, expandindo os limites de aplicação. Os biomateriais PTFE e Poli-éter-éter-cetona (PEEK) tem apresentado propriedades e características para algumas aplicações específicas na área médica, como: dispositivos intravasculares, máscaras faciais, substitutos de tecidos moles, etc (EBNESAJJAD, 2017a). Contudo, alterar a superfície do material permite o beneficiamento do dispositivo, em termos de propriedades biomecânicas e tribológicas, possibilitando sua aplicação em outras áreas da medicina, por exemplo a ortopedia. Na literatura disponível, poucos trabalhos utilizam a AT como método para deposição de revestimento metálico sobre polímero e a para criação de revestimentos compósito, metal mais polímero, especificamente Ti e PTFE, sobre biomateriais. A viabilização do revestimento proposto será de grande valia para a área da AT, pois os parâmetros de processo podem servir de base para estudos futuros, ampliando as aplicações. Os testes propostos permitiram uma primeira avaliação do potencial do revestimento, verificando que as condições superficiais são favoráveis a expectativas dos dispositivos.

1.2 OBJETIVOS

Viabilizar a deposição de um revestimento simples, Ti, ou compósito, mistura de pós de Ti e PTFE sobre biomateriais por Aspensão Térmica Chama Pó.

1.2.1 Objetivo geral

Como objetivo geral da pesquisa, pretende-se estudar experimentalmente a modificação da superfície de biomateriais, entre eles o PTFE, biomaterial congênere ao utilizado em dispositivos médicos (EBNESAJJAD, 2017a), o PEEK e o aço inoxidável, utilizando como técnica de modificação a AT através do processo chama pó. Verificando a possibilidade de produzir revestimento de Ti e Ti+PTFE.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

1. Caracterizar as morfologias dos pós de Ti e PTFE utilizados para os testes de deposição por meio de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electronic Microscopy* - SEM) e espectrometria de dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS);
2. Realizar teste de aplicação por Aspersão Térmica com diferentes composições de pós;
3. Verificar a possibilidade de deposição do revestimento simples e de mistura de pós sobre biomaterial por Aspersão Térmica chama pó;
4. Caracterizar as morfologias dos revestimentos em função da análise visual por meio de SEM;
5. Caracterizar a permanência dos elementos Ti e PTFE na morfologia do revestimento, em função da presença de Carbono (C), Flúor (F) e Ti por meio de análise de composição química por EDS;
6. Testar a adesão do revestimento ao substrato, homologamente à norma ASTM-633-13 (2017);
7. Análise do perfil de rugosidade por microscopia confocal e rugosímetro;
8. Testar o revestimento ao processo de higienização, embalagem e esterilização.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Relembrando os conceitos de Oshida (2013), a concepção de um dispositivo médico está condicionada a escolha apropriada do material utilizado para a sua fabricação, o qual deve ser governado pela biocompatibilidade, bioadesão, biofuncionalidade, resistência à corrosão, etc. Além disso, compreender as interações através do comportamento da interface líquido-sólido é fundamental para os implantes biomédicos.

2.1 ENQUADRAMENTO HISTÓRICO

Há mais de um século pesquisadores vêm dedicando estudos para encontrar materiais com características adequadas para restauração e substituição de tecidos ósseos no corpo humano. Numa fase inicial, a solução deu-se através da utilização de materiais de origem biológica, como no caso dos enxertos e dos transplantes. Esse grupo de materiais foram classificados como autógenos (onde o doador é o próprio receptor), alógenos (onde o doador e o receptor são da mesma espécie) e xenógenos (onde o doador é de origem animal) (ALMEIDA FILHO *et al.*, 2007). Posteriormente, implantes metálicos, cerâmicos ou polímeros foram usados na área médica. A partir da década de 50 a utilização de materiais sintéticos, para substituição ou aumento dos tecidos biológicos, foi uma grande preocupação nas áreas médica e odontológica. Para este fim, são confeccionados diversos dispositivos a partir de metais, cerâmicas, polímeros e, mais recentemente, compósitos (BAGNO *et al.*, 2004; WOLNER *et al.*, 2006; PERIAGO, 2007).

O desenvolvimento de novos materiais é essencial para que implantes permanentes tenham um maior tempo de vida e os temporários, não precisem ser removidos devido a complicações advindas do material do implante. De maneira geral, nem sempre são novos materiais no sentido literal da palavra, são materiais dos quais se utilizam novas propriedades obtidas mediante diferentes composições químicas ou processos de fabricação.

2.2 DISPOSITIVOS MÉDICOS

O mercado de materiais para aplicações médicas é muito grande, tanto em volume como em diversidade (CICERO *et al.*, 2007; PERIAGO, 2007; SHALABI *et al.*, 2007; CORAÇA *et al.*, 2008; BOCCACCIN *et al.*, 2010). A literatura mostra que o uso de implantes metálicos, cerâmicos e poliméricos, com ou sem revestimentos têm sido amplamente estudados visando o alcance de desempenhos satisfatórios (REIG *et al.*, 2007; CTIBOR e HRABOVSKÝ, 2010). Dependendo da aplicação, diferentes materiais podem ser usados. Por exemplo, em cirurgias de mandíbula, articulação coxo-femoral e crânio, a osteointegração é o fator decisivo, enquanto que para materiais em contato com o sangue, por exemplo, em válvulas artificiais para o coração, evitar a adesão de plaquetas com subsequente coagulação é o principal foco (MÄNDL *et al.*, 2002; PERIAGO, 2007).

2.3 OSTEINTEGRAÇÃO (OSSEINTEGRAÇÃO)

Em 1965, o Professor sueco Per-Ingvar Brånemark, liderando um grupo de pesquisadores da Universidade de Gotemburgo (Suécia), iniciou os estudos que resultou na descoberta da Osteointegração, o que popularizou a utilização do metal como implante (BRANEMARK, 1985). Este novo conceito se refere ao contato direto entre o tecido vivo e o material implantado, estudos foram iniciados com objetivo de analisar e avaliar as propriedades dos metais para essa aplicação. Diante disso, possibilitou-se o tratamento de superfície, proporcionando melhor biocompatibilidade e menos impactos negativos quando em contato com o organismo vivo (DAVIS, 2003).

Zarb e Albrektsson defendem o conceito de osteointegração, como: “o processo pelo qual a fixação rígida e assintomática de um material aloplástico no osso é obtida e mantida durante a função” (HOBKIRK; WATSON; SEARSON, 2003).

Segundo Bagno *et al.* (2004), as características da superfície são de extrema importância, uma vez que a integração óssea é fortemente dependente da ligação das células com a superfície do implante. O objetivo fundamental na implantologia, é conceder aos dispositivos a capacidade de induzir a osteointegração de forma controlada e rápida. Este objetivo pode ser alcançado por meio de modificações nas superfícies destinadas a otimizar o contato implante-osso; além disso, a adesão celular óssea na superfície do implante pode ser melhorada estimulando a formação

de novos tecidos e controlando as interações entre ambiente biológico e os materiais implantados (BAGNO *et al.*, 2004).

Segundo Boyan *et al.* (2001), para garantir uma boa fixação dos implantes, no contexto ortopedista, são utilizadas duas abordagens. O implante pode ser cimentado, utilizando o Polimetacrilato de metila (PMMA), porém a real interface ocorrerá entre o osso e o PMMA, e não com o implante. Como alternativa, a superfície do material pode ser modificada, promovendo a adesão do implante ao osso, usando técnicas como a alteração da rugosidade e revestimento do material. Porém quando a formação óssea não é desejada (por exemplo, na superfície de articulação), ou em várias regiões da haste onde não são críticas, são utilizadas superfícies lisas e, em alguns casos, essas superfícies são altamente polidas para reduzir a osteointegração ou o desgaste.

A introdução de implantes em uma ferida criada cirurgicamente ou em um local que sofreu trauma, expõe a superfície do material ao fluido da ferida e a todos os componentes que estão presentes nele, conforme apresentado na tabela 1. Essas moléculas imediatamente condicionarão a superfície, modificando assim a ligação celular. À medida que o local de tratamento se estabiliza, um coágulo de sangue se forma e um hematoma é estabelecido. Este hematoma inicial é enriquecido com fatores derivados de plaquetas. O coágulo também fornece um aumento da adsorção de fatores circulantes de crescimento e citocinas (*cytokines*), promovendo a migração celular (BOYAN *et al.*, 2001) (BAGNO *et al.*, 2004).

TABELA 1 – MAPEAMENTO DO PROCESSO E CÉLULAS ENVOLVIDAS APÓS INTRODUÇÃO DE UM IMPLANTE

TEMPO	PROCESSO	CÉLULAS ENVOLVIDAS
0 - 2 Dias	Formação de coágulos Estabilização do hematoma	Plaquetas Células imunes
2 - 3 Dias	Organização de hematoma Recrutamento de células mesenquimais (<i>Mesenchymal cell</i>)	Células mesenquimatosas multipotentes (<i>Multipotent mesenchymal cells</i>) Células Osteocondroprogenitor (<i>Osteochondroprogenitor cells</i>)

3 - 10 Dias	Proliferação de osteoprogêrios e diferenciação de osteoblastos Produção local de fator Regulação autocrina e paracrina Resolução de hematoma Síntese osteóide	Pré-osteoblastos
1 - 3 Semanas	Maturação osteóide Calcificação	Osteoblastos
3 - 4 Semana	Maturação do osso	Osteócitos
4 ou + Semanas	Remodelação óssea	Osteócitos Osteoblastos Osteoclastos

FONTE: adaptado de Boyan *et al.* (2001)

2.4 BIOMATERIAIS

O termo biomateriais vem sendo definido de diversas formas, pois a sua utilização tem-se ampliada por várias áreas, entre elas: ortopedia, ortodontia, oftalmologia e cardiologia. Porém não se limita a apenas essas, deve abranger todos os materiais que podem ser classificados como biocompatíveis.

Materiais biocompatíveis não necessariamente são inertes ou inócuos, a biocompatibilidade acontece quando o material recebe respostas teciduais adequadas, ou seja, quando as respostas induzidas pelo implante são controladas. A interação tecidual entre o implante e o tecido depende da resposta celular (bioadesão) e da resposta tecidual (biointegração). Os mecanismos bioadesivos estão associados à ligação das células e de suas proteínas em relação à superfície do implante e por sua vez, esses mecanismos dependem da resposta do organismo, da biocompatibilidade do material e das características superficiais do dispositivo (GIAVARESI *et al.*, 2003; BRACERAS *et al.*, 2005; MARCO *et al.*, 2005; MARTIN e MURRAY, 2009; SHAO *et al.*, 2010).

Por sua vez, a ASM Handbook (1992) definiu de forma mais ampla os biomateriais, como sendo: “Qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origens naturais ou sintéticas, que podem ser usadas por qualquer período de tempo, como parte ou como o todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo humano”.

Davis (2003), diz que os biomateriais são quaisquer materiais sintéticos que sejam usados para substituir ou restauração funcional de um tecido corporal e está continuamente ou intermitentemente em contato com o líquido corpóreo. Essa definição se aplica bem ao seu estudo, visto que o objetivo é restringir a aplicação, excluindo os dispositivos médicos não invasivos.

Tondela (2014) explica que a Sociedade Europeia de Biomateriais definiu os biomateriais da seguinte forma: “Um material não vivo usado num dispositivo médico para interação com os sistemas biológicos”.

No contexto desta pesquisa, os biomateriais abordados serão Ti, PTFE, PEEK e o aço inoxidável, visto que esses materiais são de interesse deste trabalho.

2.5 TITÂNIO (TI)

As propriedades não reativas do titânio, possibilitou sua consagração como material adequado para a utilização no corpo. Devido ao fenômeno de passivação, o Ti forma espontaneamente uma película protetora, óxido de titânio (TiO_2), que o torna notavelmente resistente à corrosão. Reconhecido como biologicamente inerte, tem apresentado excepcionais resultados em relação à tolerância pelo corpo. O Ti e sua liga Ti-6Al-4V, composta por 6% alumínio (Al), 4% vanádio (V) e Ti, são utilizados com sucesso em odontologia e ortopedia. Apresentam boa bioatividade, permitindo a formação de osso quando está em contato com a superfície do material. Entretanto, o grau de vascularização do local do implante influencia diretamente o fenômeno de osteointegração. Em regiões bem vascularizadas, a concentração de O_2 é alta e os ossos tendem a se formar. No entanto, quando a recuperação do tecido ao redor do implante é mal vascularizada, a capacidade de formação de osso fica comprometida. A baixa concentração de O_2 favorece a formação de cartilagem em vez de osso (BOYAN *et al.*, 2001).

Segundo Poitout (2016), as ligas de Ti possuem alta resistência a todas as formas de corrosão e possuem boas propriedades mecânicas. Seu módulo de elasticidade é relativamente baixo, 110 GPa, o que equivale a metade do módulo de outras ligas, como aços inoxidáveis. Possui excelente biocompatibilidade, alta tensão de ruptura e um limite elástico próximo da tensão de ruptura, o que elimina qualquer problema de deformação permanente no caso de tensões elevadas. Entretanto, as

ligas de Ti possuem pouca resistência ao atrito, impossibilitando aplicações como cabeças femorais ou no eixo de uma prótese articulada.

A liga Ti-6Al-4V, conjuntamente com o Ti comercialmente puro (Ti cp), é um dos materiais metálicos mais usados em implantologia, essencialmente em implantes ortopédicos. A liga Ti-6Al-4V comporta-se de forma bastante semelhante ao Ti cp, embora tenha sido observada uma ligeira tendência para uma cinética mais lenta de deposição de fosfato de cálcio sobre sua superfície (BOYAN *et al.*, 2001).

A elasticidade do Ti representa uma das propriedades mais interessantes, em comparação com outros metais de implantes, mesmo sendo muito superior ao osso. A elasticidade e a rigidez oferecem a vantagem de adaptar o comportamento da prótese ou implante ao comportamento do osso, mantendo à semelhança com a situação pré-existente. A elasticidade do Ti pode ser uma vantagem em relação à remodelação óssea, no entanto, também pode comprometer a função do sistema esquelético, devido a diferença de elasticidade, levando a deformações e/ou movimentos excessivos e inadmissíveis (RATNER *et al.*, 2013).

Segundo a Norma NBR ISO 5832-2, nenhum material para implante cirúrgico demonstra ser completamente livre de reações adversas no corpo humano. Entretanto, experiências clínicas prolongadas do emprego do material referenciado mostram que um nível aceitável de resposta biológica pode ser esperado quando o material é usado em aplicações apropriadas (ABNT, 2001). As características e os métodos de ensaio correspondentes para Ti usado na fabricação de implantes cirúrgicos são especificados por essa norma, com enfoque em nos graus de Ti baseados na sua resistência à tração, conforme apresentado nas tabelas 2 e 3.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO TITÂNIO

ELEMENTO	LIMITES MÁXIMOS DE COMPOSIÇÃO / % FRAÇÃO DE MASSA					
	GRAU 1 ELI	GRAU 1	GRAU 2	GRAU 3	GRAU 4A/4B	GRAU 5
Nitrogênio	0,01	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Carbono	0,03	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrogênio	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,015
Ferro	0,10	0,20	0,30	0,30	0,50	0,40
Oxigênio	0,10	0,18	0,25	0,35	0,40	0,20
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço+Outros*

* Outros = Alumínio 6% (5,5 – 6,75) + Vanádio 4% (3,5 – 4,5)

FONTE: ABNT (2001)

TABELA 3 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO TITÂNIO

GRAU	CONDIÇÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (ISO 6892) mín. MPa	LIMITE DE ESCOAMENTO (ISO 6892) mín. MPa	PERCENTAGEM DE ALONGAMENTO (ISO 6892) mín. %
1 ELI	Recozido	200	140	30
1	Recozido	240	170	24
2	Recozido	345	275	20
3	Recozido	450	380	18
4A	Recozido	550	483	15
4B	Trabalho a frio	680	520	10
5	Recozido	950	880	14

FONTE: ABNT (2001)

2.6 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

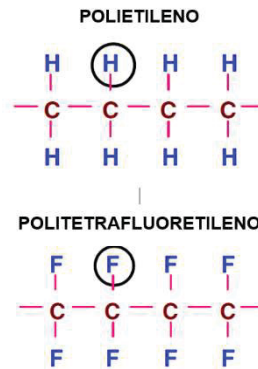
Mundialmente conhecido como pelo nome comercial Teflon, marca registrada de propriedade da empresa DuPont, o Poli(tetraflúor-etileno) ou Politetrafluoretileno se apresenta na forma de Pó fino ou granular; é altamente cristalino (96 e 98%), possui alto peso molecular, densidade $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$. A forma cristalina de PTFE muda de uma rede triclinica para uma estrutura hexagonal a 19°C . Acima desta temperatura, o PTFE, em forma de pó fino, torna-se mais macio e mais maleável, o que é importante para seu processamento. Além disso, o PTFE, entre os polímeros orgânicos, é o material mais quimicamente e termicamente estável, com energias superficiais mais baixas e com um elevado ponto de fusão (327°C) (EBNESAJJAD, 2017a).

O PTFE possui o menor coeficiente de atrito de todos os polímeros orgânicos. Além disso, tem uma energia superficial muito baixa. Como resultado, quando pequenas quantidades de PTFE são incorporadas em um polímero, a energia de superfície age como um aditivo, proporcionando uma camada com baixo coeficiente de atrito.

A origem do PTFE, de modo singular, foi uma derivação do Polietileno (PE), ocorrendo a substituição do Hidrogênio (H) pelo F em macromoléculas de hidrocarbonetos, conforme ilustrado na figura 1. Compreender o papel que o F desempenha na alteração das propriedades de um polímero, resulta em uma apreciação mais aprofundada e uma visão mais abrangente das características dos polímeros fluorados. A alteração nas propriedades dos compostos em que o F substituiu o H pode ser atribuída às diferenças entre as ligações C-F e C-H, visto que

essa troca resultou em uma distorção da geometria do PE. Algumas diferenças se mostram muito relevantes, como as moléculas de F serem maiores que as do H e a ligação do C com o F é mais forte que a ligação entre C e H.

FIGURA 1 – DIFERENÇAS ENTRE PE E PTFE



FONTE: adaptado de Ebnesajjad (2017a).

O modo de processamento do PTFE, impacta diretamente as propriedades dele. Entretanto, algumas propriedades são independentes das condições de fabricação. A tabela 4, demonstra quais são as características não alteradas pelo processamento.

TABELA 4 – PROPRIEDADES INDEPENDENTES DAS CONDIÇÕES DE FABRICAÇÃO DO PTFE

Propriedades químicas
Resistência química a reagentes corrosivos
Insolubilidade
Resistência às intempéries a longo prazo
Baixa energia superficial
Inflamabilidade (não inflamável)
Propriedades elétricas
Baixa constante dielétrica
Baixo fator de dissipação
Alta resistência à formação de arco
Alta resistividade superficial
Alta resistividade volumétrica
Propriedades mecânicas
Flexibilidade em baixas temperaturas
Baixo coeficiente de atrito
Estabilidade em altas temperaturas

FONTE: adaptado de Dupont Fluoroproducts (2016).

Na fabricação de um componente de PTFE, existem 3 passos necessários, a fabricação da pré-forma, a sinterização e o resfriamento. Diferentes condições de processamento e tempo de exposição às temperaturas de sinterização afetam algumas propriedades do PTFE. De alguma forma a vida em fadiga, permeabilidade, resistência ao impacto e dureza são influenciadas pelas condições de processamento (EBNESAJJAD, 2017a).

As propriedades funcionais dos componentes fabricados em PTFE são afetadas por cinco diferentes variáveis, conforme as condições de fabricação. Segundo Ebnesajjad (2017a), essas variáveis são:

- Cristalinidade, medida da ordem de empacotamento das moléculas.
- Peso molecular, indicativo do tamanho das moléculas.
- Grau de orientação, indicador da intensidade do alinhamento das moléculas em uma direção específica.
- Falhas macroscópicas, como bolhas, trincas e impurezas.
- Falhas microscópicas, são microporosidades, vazios gerados a partir do baixo grau de coalescência das partículas.

A deformação máxima, até a ruptura, e a resistência máxima à tração são afetadas por todos os cinco fatores anteriormente citados. A presença de microvazios reduzem as propriedades de resistência à tração. Na Tabela 5, fica evidente o efeito da microporosidade na resistência à tração e na deformação máxima. As propriedades de tração também são influenciadas pelo grau de orientação do material. Por exemplo, a resistência à tração é aumentada no mesmo eixo da orientação das moléculas, mas a deformação máxima neste mesmo eixo é ainda menor do que em uma amostra não orientada (EBNESAJJAD, 2017a).

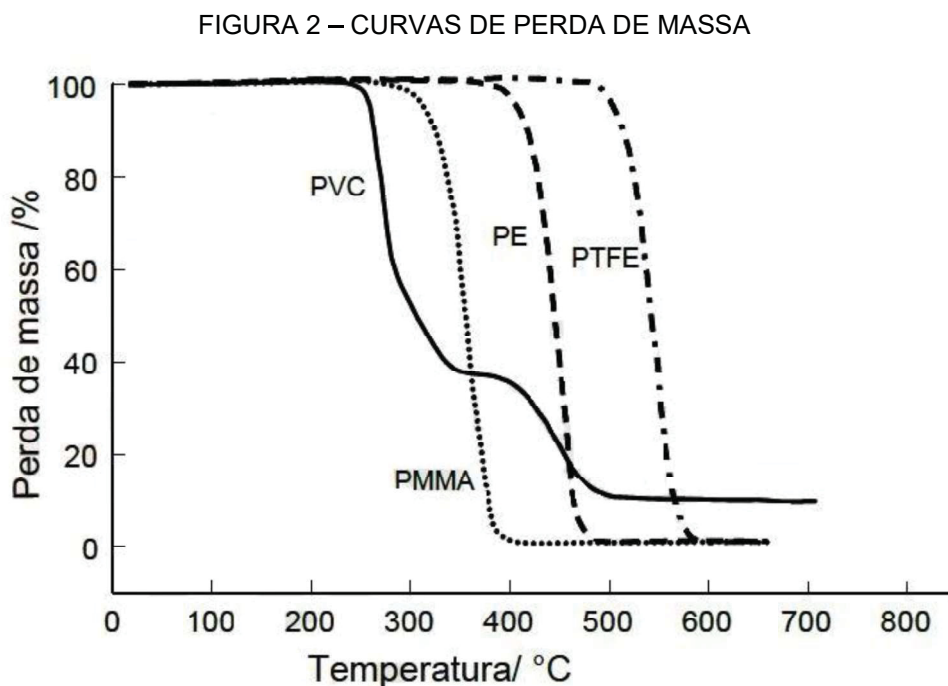
TABELA 5 – EFEITOS DA MICROPOROSIDADE NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E DEFORMAÇÃO

AMOSTRA	MICROPOROSIDADE	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	DEFORMAÇÃO MÁXIMA (%)
A	Insignificante	24.8	390
B	Pequena	17.4	350
C	Moderada	13.9	300
D	Severa	12.4	170

FONTE: adaptado de Ebnesajjad (2017a).

2.6.1 Estabilidade térmica do PTFE

Segundo Paoli (2008), os principais métodos térmicos usados em estudos de degradação são a termogravimetria (TGA) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC). A TGA consiste na medição, por meio de uma balança de alta precisão associada a um forno, da variação da massa ocasionada pelo aumento gradual da taxa de aquecimento do ambiente. Quanto mais baixa a temperatura de início do processo de perda de massa, menor é a estabilidade térmica de um material, nas condições limitadas pelo experimento. Na figura 2, está apresentado o início da decomposição térmica e o teor de resíduos após a degradação térmica medidos em atmosfera inerte, comparando das curvas de perda de massa em função da temperatura para o Policloreto de Vinila (PVC), o PMMA, o PE e o PTFE.



FONTE: adaptado de Paoli (2008).

Os polímeros que apresentam ligações mais fortes, tem o início da perda de massa atrasado. O PVC que tem ligação com o cloro e o PMMA que é composto por um grupo metila e um grupo éster ligados a cada dois átomos de C, tem temperatura de início de perda de massa inferiores ao PE. Entretanto, o PTFE que possui maior energia de ligação, carbono-flúor (486 kJ.mol^{-1}), do que o PE, carbono-hidrogênio (431 kJ.mol^{-1}), tem sua curva deslocada, aproximadamente, + 100 °C que o PE. O PTFE

tem excelente resistência a temperatura, não queima, resiste a 260 °C em trabalho contínuo e a 300 °C por períodos limitados (PAOLI, 2008).

2.6.2 Aplicações do PTFE na área da biomedicina

Segundo Ebnesajjad (2017b), o PTFE é um material biocompatível devido suas propriedades mecânica, químicas e físicas. Para aplicações na área da biomedicina, o PTFE consegue responder de forma positiva às condições peculiares presentes no corpo humano, como variações de pH, elevados esforços mecânicos e interações entre diferentes tipos de tecidos. Atualmente esse material é utilizado na fabricação de diversos dispositivos médicos, entre eles: máscaras faciais, protetores de transdutores, sacos de ostomia, tampas de ventilação, bombas, filtros, biomateriais cardiovasculares como: dispositivos para o sangue total *in vitro* contendo e transferência; dispositivos intravasculares para terapia intervencionista; e dispositivos para transplante permanente como substitutos de tecidos moles, etc. (LIU *et al.*, 2007).

Com objetivo de melhorar as propriedades de um biomaterial tradicional (SS316L), Piedade, Nunes e Vieira (2008), depositaram PTFE por deposição química a vapor (CVD) sobre *Stents* de aço inoxidável. Após os testes apresentam os melhores resultados alcançados para revestimentos com um teor de F entre 10 e 20%, promovendo uma melhor na função do dispositivo. De forma semelhante, Nunes *et al.* (2008), comprova que a utilização do F, oriundo do PTFE, para criar um revestimento, apresenta os melhores resultados para a modificação dos dispositivos com concentrações médias de F em 10%, onde a proliferação e morfologia das células endoteliais indicam melhor biocompatibilidade da superfície modificada.

Estudos apontam que a adição de íons de F na superfície dos implantes tem ação osteointegradora, ou seja, altera os mecanismos envolvidos na osteointegração, além de melhorar a resistência à corrosão e aumentar a resistência da interface osso-implante após a cicatrização (MAXIMO *et al.*, 2016). Por exemplo, Dasmah *et al.* (2014), conclui que implantes fluoretados apresentam bom resultados em relação ao aumento das condições de osteointegração e estabilidade em enxertos ósseos.

2.7 POLI-ÉTER-ÉTER-CETONA (PEEK)

O Poli-éter-éter-cetona (PEEK) pertence ao grupo de termoplásticos biocompatíveis que têm uma boa resistência química e a resistência à radiação gama. Apresenta uma boa combinação de resistência mecânica, rigidez, dureza e estabilidade dimensional. É um material que está em conformidade com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), com a agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos *Food and Drug Administration* (FDA).

As especificações do PEEK são controladas pela norma ASTM F 2026 *Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant. PEEK – (Invíbio). Conforme ASTM F2026 (2017), esta matéria-prima* apresenta as seguintes características físicas, químicas, mecânicas e térmicas:

- Matéria-prima biocompatível
- Absorção d'água (saturação): 0,4%
- Deformação no escoamento: 4,2 %
- Densidade: 1,38 g/cm³ (mínimo)
- Módulo de Elasticidade (tração): 5100 MPa
- Resistência à Tração (escoamento): 110 MPa
- Temperatura de Deflexão sob carga (0,45 MPa): 210°C
- Temperatura de Deflexão sob carga (1,8 MPa): 155°C
- Temperatura de Fusão: aproximadamente 340°C

Para as aplicações como biomaterial apresenta as seguintes características principais:

- Excelentes propriedades mecânicas;
- Módulo de elasticidade próximo ao do osso cortical;
- Biocompatibilidade e bioestabilidade em longo prazo;
- Capacidade de ser esterilizado repetidamente sem perdas significativas de suas propriedades;
- Rádio-opacidade ideal para imagens pós-operatórias.

2.7.1 Aplicações do PEEK na área da biomedicina

O PEEK tem ganhado espaço no campo de aplicação dos biomateriais, devido as boas propriedades mecânicas e químicas. Atualmente o PEEK é utilizado na fabricação de dispositivos implantáveis, sendo aprovado pelo FDA e certificado com marcação CE.

As aplicações dos produtos manufaturado de PEEK, incluem: espaçadores espinhais, válvulas cardíacas, bandas arteriais pulmonares, aplicações dentárias, e implantes ortopédicos como pinos, parafusos, ancoras, arruelas de fixação de ligamentos e placas ósseas.

2.8 SUGESTÕES DE APLICAÇÕES

Os polímeros são um dos biomateriais mais empregados no âmbito médico. De modo geral, as aplicações mais importantes para polímeros em ortopedia permanente incluem suturas, tecidos, implantes ortopédicos, dispositivos de fixação, cimentos ósseos e componentes acetabulares para cirurgias de quadril. Entre os materiais mais utilizados estão os polímeros fluorados como o teflon (PTFE), poliamidas, elastômeros, silicones, poliésteres e policarbonatos (SILVA, 2017).

Segundo Rodrigues (2013), na aplicação de implantes ortopédicos, os dispositivos poliméricos devem ser biocompatíveis, inertes, atóxicos e suas propriedades devem ser mantidas por longos períodos de tempos. Pois, são adicionados ao esqueleto humano em suturas, correção de deformidades e restabelecimento das funções de partes originais do corpo. Os polímeros mais utilizados em ortopedia são o PE de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) e o PMMA.

O UHMWPE tem sido extensivamente utilizado em articulações, principalmente nas contraface articuladas para artroplastias de quadril e joelho. Apresenta boas propriedades por combinar alta resistência à fratura, biocompatibilidade e baixo coeficiente de atrito, entretanto apresenta baixa resistência ao desgaste, quando comparado a outros polímeros (PREVER *et al.*, 2008).

O PMMA é muito utilizado em ortopedia como cimento ósseo para fixação de próteses de quadril e joelho, em reparos de defeitos de crânio e em cirurgias de coluna (LYE *et al.*, 2009). O uso do PMMA como cimento ósseo revolucionou a utilização de próteses de quadril e, desde então, nenhum outro método de fixação tem apresentado

melhores resultados em longo prazo, apesar das controvérsias em torno de sua utilização (SHRIDHAR *et al.*, 2016).

O PTFE também já foi utilizado como componente acetabular para artroplastia total do quadril. John Charnley em 1960, desenvolveu um dispositivo de "artroplastia de baixa fricção" usando o PTFE, nos lados femoral e acetabular. Este experimento resultou em falhas por causa do desgaste e liberação de resíduos. Uma nova tentativa foi realizada, utilizando um componente acetabular de PTFE de paredes grossas articulando-se em uma cabeça pequena projetada para reduzir as forças de cisalhamento e torque. No entanto, esse *design* também gerou resíduos, ocasionados pelo desgaste excessivo, que produziram inflamação imediata e falha na prótese. Charnley substituiu o PTFE por PE de alta densidade, mesmo não apresentando coeficiente de atrito tão bom quanto o PTFE, porém o UHMW apresentava 1000 vezes mais resistente ao desgaste. Este protótipo de artroplastia total do quadril desenvolvido em 1962, se tornou a base de projetos futuros que continuam sendo a forma mais popular de artroplastia total do quadril realizada hoje (HALLAB; JACOBS, 2013).

A figura 3, esquematiza o sistema de artroplastia total do quadril, informando a classe material mais utilizada em cada componente.

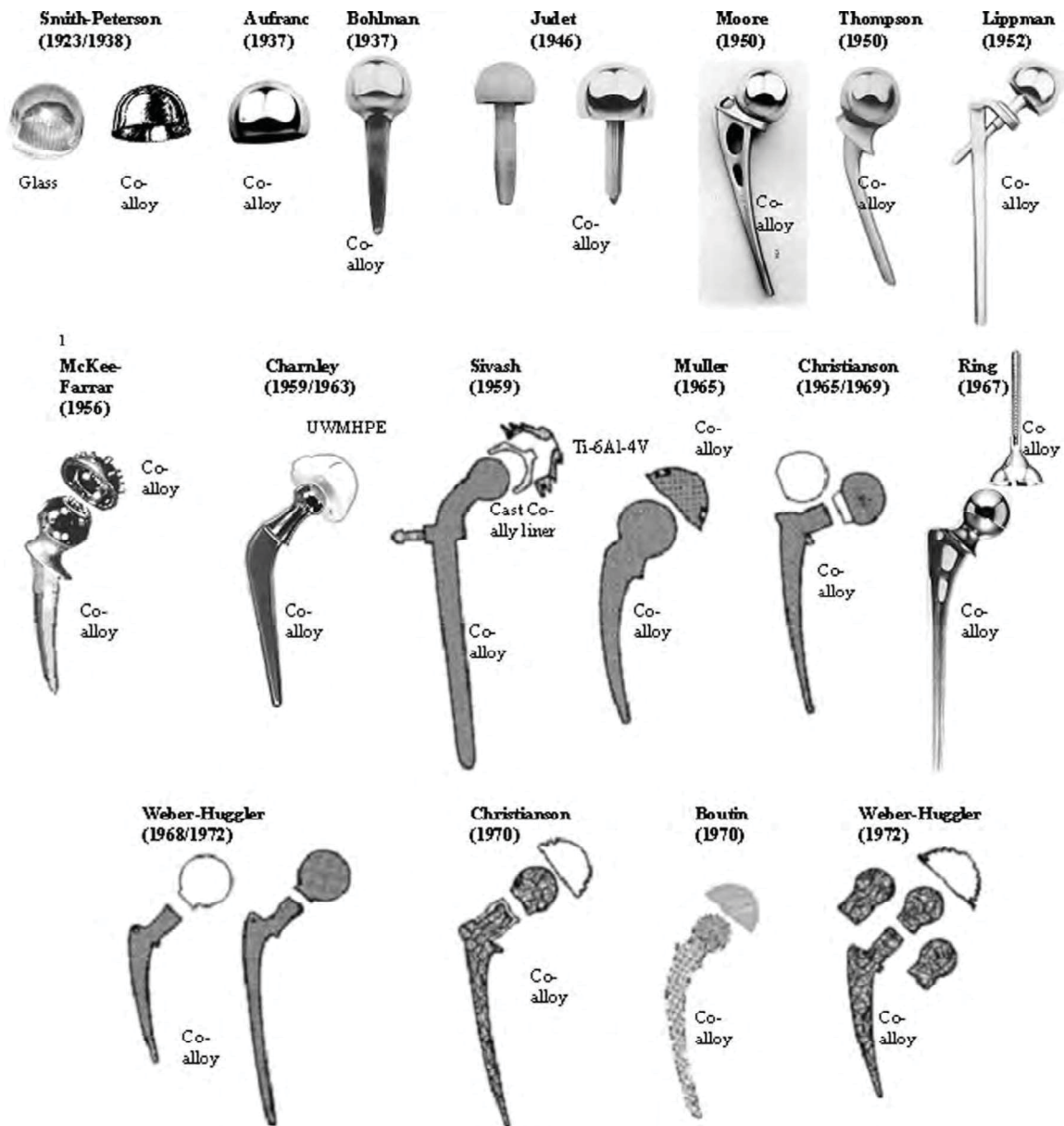
FIGURA 3 – COMPONENTES INDIVIDUAIS DE UMA ARTROPLASTIA TOTAL DE QUADRIL



FONTE: adaptado de Medacta Internacional (2018).

A figura 4, apresenta o desenvolvimento da artroplastia total do quadril em função do tempo. A história é particularmente pertinente para a ciência dos biomateriais porque é uma das melhores ilustrações de como um implante usado pela primeira vez há mais de um século evoluiu para o *status* altamente bem sucedido que possui, devido principalmente aos avanços dos biomateriais (HALLAB; JACOBS, 2013).

FIGURA 4 – DESENVOLVIMENTO DA ARTROPLASTIA TOTAL DO QUADRIL



FONTE: Hallab e Jacobs (2013).

Na linha de implantes para coluna, surgem algumas possibilidades de aplicação. Por exemplo, Cage Cervical Conjugado Anterior, figura 5, normalmente fabricado em Ti6A4V, define-se como uma placa cervical associada a um cage intersomático, com propósito de realizar a estabilização cervical através de artrodese, indicada para casos de restauração dos espaços intervertebral, estabilização e fraturas. O implante é fixado através de parafuso ósseo e permite o uso de enxerto ósseo em sua região interna.

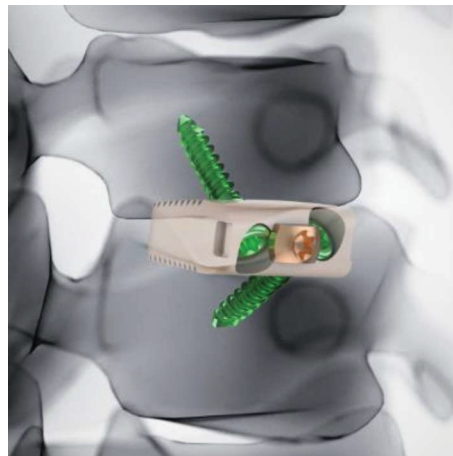
FIGURA 5 – CAGE CERVICAL CONJUGADO ANTERIOR



FONTE: Osteomed (2019).

Outra possibilidade seria os Cage Cervical Autobloqueante, ver figura 6, utilizados como implante para recuperação anatômica dos espaços vertebrais cervicais. Normalmente fabricado de PEEK ou Ti6A4V.

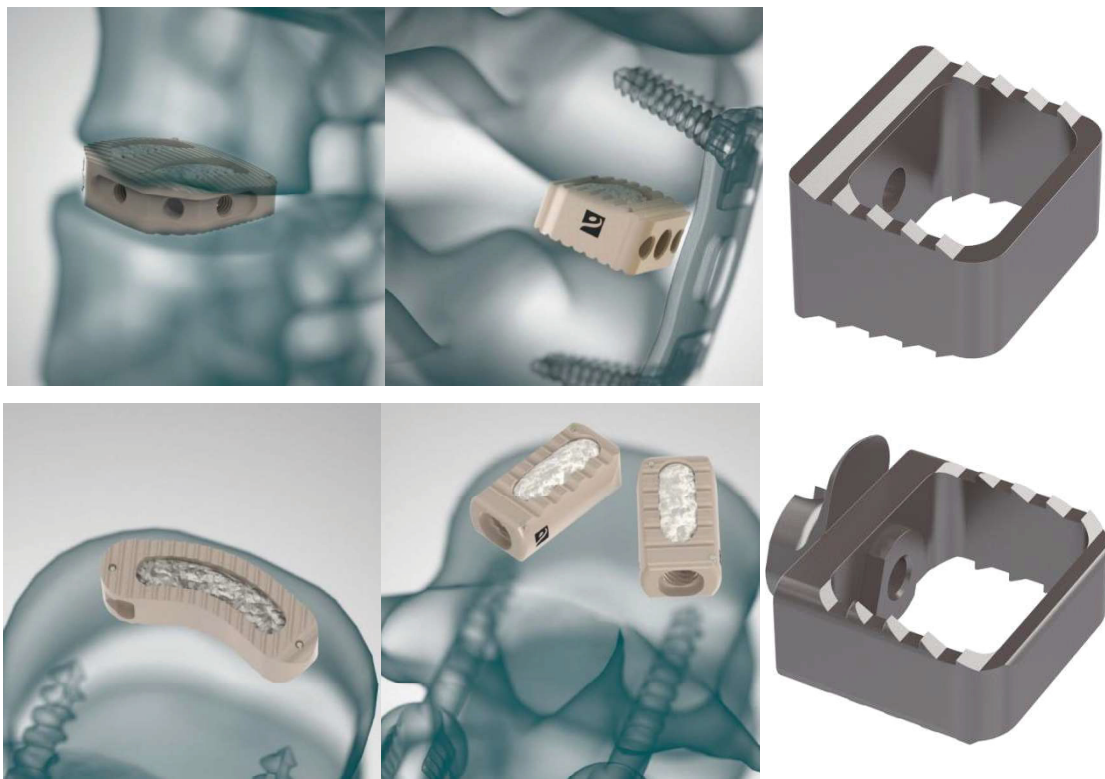
FIGURA 6 – CAGE CERVICAL AUTOBLOQUEANTE



FONTE: Jusimed (2019).

Existem outros tipos de cages que também teriam potencial para ser manufacturados em PTFE ou PEEK, com características osteointegradoras. Na figura 7 é possível identificar na imagem superior esquerda e respectivamente, Cage Anterior em PEEK (*Anterior Lumbar Interbody Fusion - ALIF*), Neospace Cervical Anterior, Cage tipo Cunha Cervical, Neospace TLIF (*Transforaminal Lumbar Interbody Fusion*), Neospace PLIF (*Posterior lumbar interbody fusion*) e Cage tipo Cunha com Flap.

FIGURA 7 – CAGES



FONTE: Adaptação de Jusimed (2019) e Osteomed (2019).

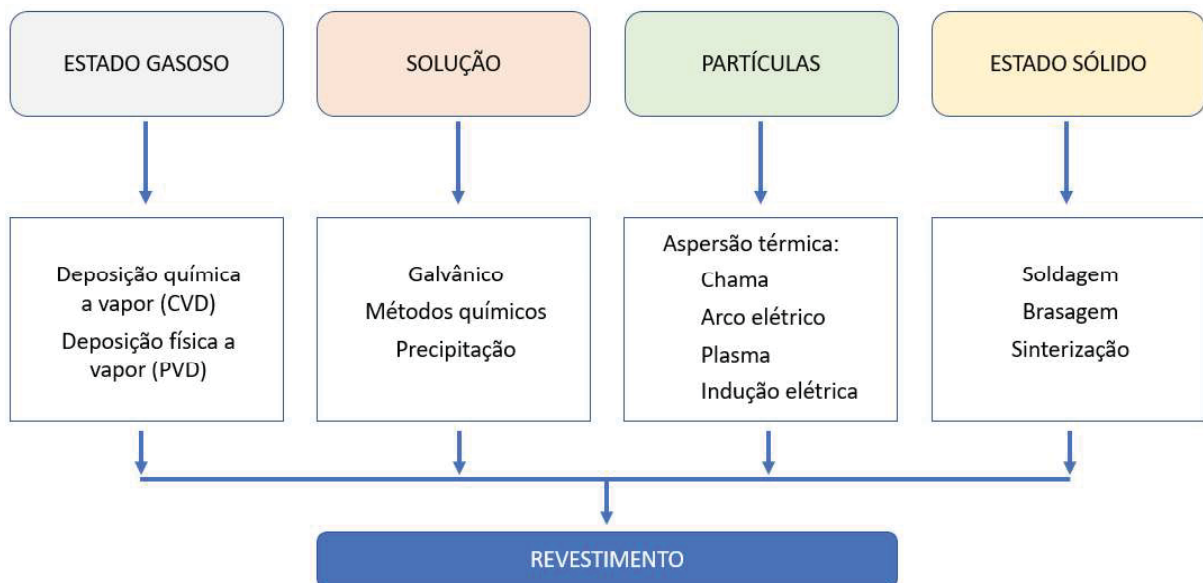
2.9 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A modificação da superfície pode ser realizada através do tratamento superficial ou por meio de revestimento. Neste trabalho é proposto abordar a modificação da superfície pelo processo de revestimento, pois esse apresenta uma grande variedade de processos (químicos e físicos) que podem ser utilizados consoante os materiais e os resultados pretendidos.

Os processos de revestimento aumentaram sistematicamente em todas as áreas industriais devido à escassez de matérias-primas, requisitos de confiabilidade, alto custo e aumento da vida útil. Vários revestimentos são utilizados para conceder à superfície dos componentes, propriedades específicas que não podem ser fornecidas pelos materiais de base. Isso expande suas áreas de aplicação, principalmente aumentando a resistência da superfície contra desgaste e corrosão (BOYAN *et al.*, 2001).

Atualmente, existem diversos processos de revestimento de superfície. A figura 8 apresenta a classificação dos processos de revestimento. Pode-se classificar as técnicas, considerando o estado físico-químico do material de revestimento durante o processo de deposição.

FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE REVESTIMENTO CONFORME O ESTADO FÍSICO-QUÍMICO DO MATERIAL DO REVESTIMENTO



FONTE: adaptado de Gruner (2001).

A categoria da Aspersão Térmica contém grupos de processos nos quais materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, são depositados na condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido (LIMA e TREVISAN, 2001). Se destaca por ser um processo que produz revestimentos de espessura grandes, 0,05 – 2,5 mm. Qualquer material que seja estável no estado líquido pode ser depositado por pelo menos uma das técnicas de AT. Atualmente, as aplicações destas técnicas variam de proteção contra corrosão

e oxidação à quente em componentes de engenharia. Na área de implantes médicos, os revestimentos por AT encontraram aplicações importantes em endopróteses implantadas sem cimento (GRUNER, 2001).

2.10 REVESTIMENTOS

Revestimentos de matérias são utilizados para as mais diversas aplicações, pois a busca por materiais compósitos para aplicações de alta tecnologia tem sido amplamente estudada. A possibilidade de desenvolver propriedades, algumas vezes, inexistente para um dado material, justifica a busca por essa área de pesquisa.

O comportamento do sistema revestimento/substrato não depende apenas das propriedades individuais de cada componente, mas também da interação entre eles, ou seja, a adesão do revestimento ao substrato é um fator de extrema importância para esse tipo de solução.

Segundo Cavalheiro e Vieira (1995), normalmente para a formação de um revestimento consideram-se três estágios:

1. Síntese ou produção das espécies a depositar.
2. Transporte das espécies para o substrato.
3. Deposição do material e crescimento do revestimento.

Alguns processos têm essas fases perfeitamente distintas, em outros podem ocorrer a sobreposição não sendo perceptiva a individualização de cada uma delas. Os mesmos autores, salientam a importância de controlar individualmente cada uma dessas fases, visto que lhe confere uma maior versatilidade e flexibilidade quando comparado com outro processo, onde a distinção não é evidente. No entanto, todos os processos de revestimento têm um elevado número de parâmetros que influenciam a deposição e afetam a qualidade do material, além de, em alguns casos, dificultar a repetibilidade do processo. Conhecer as variáveis que mais influenciam o processo se torna uma atividade fundamental.

Lima e Trevisan (2001) informam que no caso da AT, uma das maiores dificuldades no estudo da formação do revestimento e da sua microestrutura é o achatamento e solidificação de cada gotícula individual da qual o revestimento é formado. Este fenômeno ocorre em um tempo extremamente pequeno e a estrutura formada é completamente diferente das produzidas por outros processos. Na sequência será detalhado como ocorre o processo de deposição na AT.

De modo geral, os materiais precisam de tratamento superficial para remover a contaminação e preparar suas superfícies para a adesão. Tanto a força de ligação inicial quanto a durabilidade das ligações são afetadas pela técnica de preparação da superfície. A maioria dos materiais requerem métodos únicos de tratamento para a formação da força de união ideal. Como consequência, a maioria dos métodos de tratamento para a preparação da superfície usa ou gera produtos químicos que podem ter uma variedade de efeitos adversos para a saúde e devem ser usados com extrema cautela (EBNESAJJAD, 2011). Para os processos de AT é indicado a preparação da superfície do substrato pela técnica de jateamento.

2.10.1 Características dos revestimentos por Aspersão Térmica

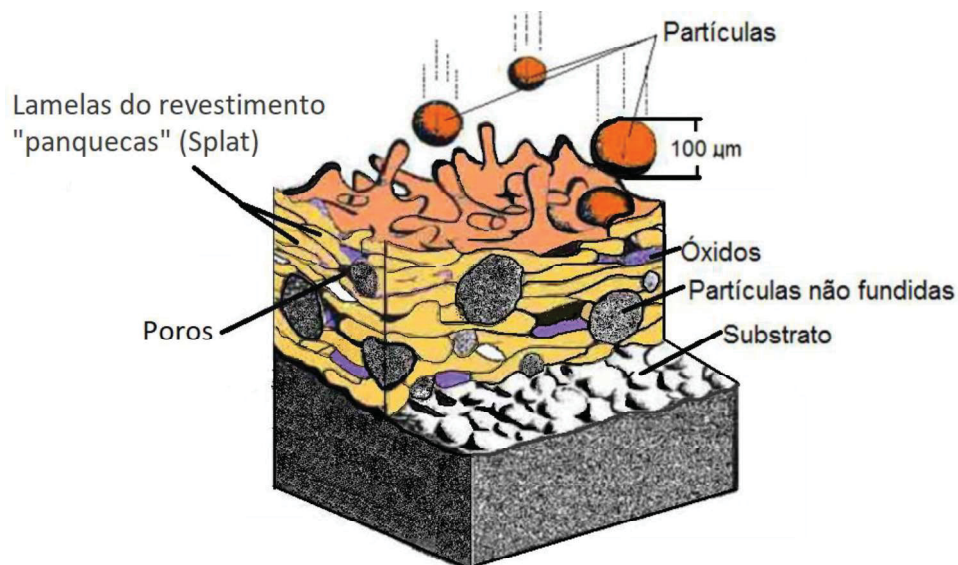
Os processos de AT, assim como outros desenvolvimentos na área de engenharia, atingiram o limite de expansão de maneira empírica. Os avanços e melhorias das qualidades dos revestimentos devem ocorrer de forma gradual, ocasionado pela velocidade que o entendimento do mecanismo de formação do revestimento, sua influência na microestrutura e o modo que controla as propriedades são compreendidos.

Diversas variáveis afetam a qualidade do revestimento formado por AT, entre elas: material, tamanho e distribuição das partículas, velocidade da deposição, características do substrato: material, rugosidade, temperatura e limpeza. Atualmente, metodologias e ferramentas de análise de variância contribuem para a otimização dessas variáveis, permitindo extrair os melhores resultados para cada processo. Visando melhorar a qualidade dos revestimentos, modelos computacionais são desenvolvidos para flexibilizar as análises dos parâmetros. Entretanto, é aconselhável ter conhecimento prévio dos fenômenos envolvidos no processo.

Os revestimentos por AT são formados por sucessivas camadas de gotículas, material fundido ou semifundido, que se achatam e solidificam ao colidir com a superfície do substrato, resultando em uma macroestrutura conhecida como lenticular ou lamelar, similarmente comparada a forma de panquecas (LIMA e TREVISAN, 2001). A velocidade extremamente alta de resfriamento das “panquecas” é uma característica marcante da técnica de AT. Após esse resfriamento o material aspergido se ancora mecanicamente nas irregularidades da superfície do material, substrato. A figura 9 ilustra a seção transversal de revestimento tipicamente

aspergido, constituído de lamelas, microtrincas, partículas sólidas, porosidade e possíveis inclusões. O revestimento que é formado não é homogêneo e tipicamente contém um certo grau de porosidade e, no caso de metais pulverizados, o revestimento conterá óxidos do metal. O material que compõe a matéria-prima pode ser qualquer substância que possa ser fundida ou semifundida. A ligação entre o substrato e o revestimento pode ser mecânica, química, metalúrgica ou uma combinação destes. As propriedades do revestimento aplicado dependem do material de matéria-prima, do processo de AT, dos parâmetros de aplicação e do pós-tratamento do revestimento, se necessário.

FIGURA 9 – DETALHES E APLICAÇÕES DA ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: adaptado de Babiak, Z.; Wenz, T.; Engl, L., (2006).

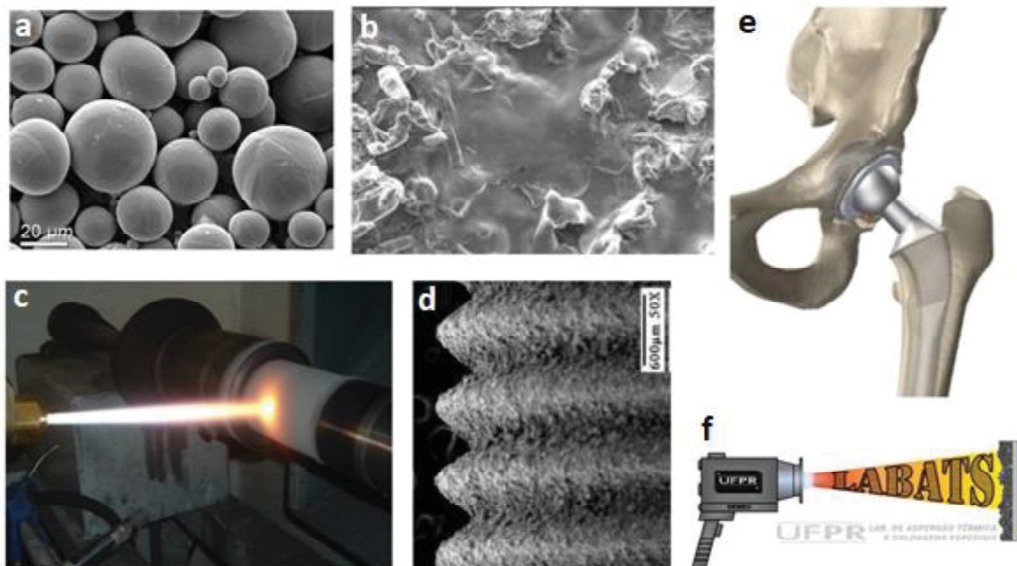
2.11 ASPERSÃO TÉRMICA

A Aspersão Térmica é uma tecnologia que envolve um grupo de técnicas e processos de revestimento que melhoram o desempenho de um componente, adicionando funcionalidade às superfícies. Essas técnicas visam aumentar a vida útil dos materiais ou fornecer-lhes propriedades específicas, por exemplo: ótica, elétricas, mecânicas, etc.). Devido a versatilidade desses processos e a utilização em praticamente quaisquer componentes, se tornou um grande mercado mundial que vem crescendo desde os primeiros anos do século XX (ESPALLARGAS, 2015).

Na figura 10, está demonstrado algumas imagens de partes do processo de AT. A imagem superior esquerda (a), representa uma imagem 3D da matéria-prima,

pós, para a criação dos revestimentos. A imagem seguinte (b), demonstra uma superfície revestida pela técnica de AT, representando várias partículas que ao se chocarem contra o substrato, sofrem impacto que ocasiona o achatamento dessas partículas formando “panquecas” e dando origem ao revestimento. Na sequência, canto inferior esquerdo (c), está apresentado uma foto do processo de AT durante operação. As imagens “d” e “e”, demonstram possíveis aplicações desse processo para a área dos biomateriais, um parafuso revestido com material bioativo, uma haste femoral e um acetábulo. Por fim, a imagem “e”, apresenta o logo do grupo de pesquisa, LABATS da UFPR, que tem por objetivo estudar as técnicas da Aspersão Térmica.

FIGURA 10 – PARTES DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: adaptado de Paredes (2015).

A produção de revestimento por AT está intimamente ligada a dois tipos de energia:

1. Energia Térmica; utilizada para fundir ou semifundir o material do revestimento.
2. Energia Cinética; utilizada para acelerar as partículas em direção ao substrato.

A interação de ambos os tipos de energias, mencionadas acima, influencia fortemente a resistência adesiva de tração (adesão) do revestimento. Tanto a velocidade como a temperatura das partículas impactantes são importantes no

contexto do estabelecimento do bloqueio mecânico do revestimento e da superfície do substrato, da ativação da ligação química ou de favorecer a formação de uma zona de difusão entre a superfície do substrato e o revestimento. Estes processos ocorrem para cada partícula, e é necessário um grande número de eventos consecutivos para construir um revestimento superficial da espessura desejada (BRUNETTE *et al.*, 2012).

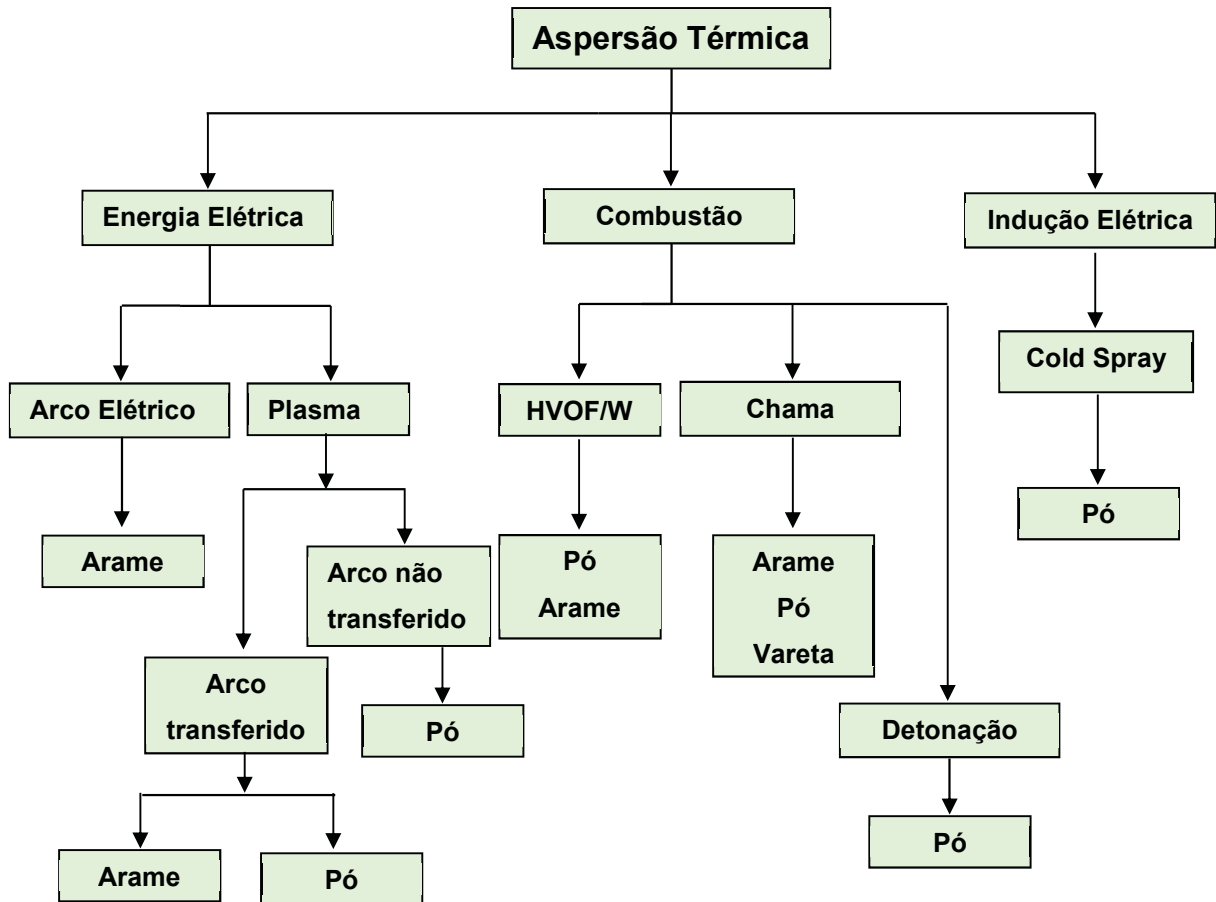
De modo geral, os diferentes processos de AT podem ser classificados por:

- Tipo de fonte de energia térmica.
- O tipo ou forma (pó/arame) e a composição do material do revestimento.
- Tipo de fonte de energia cinética utilizada no processo.

A Aspersão Térmica vem sendo praticada desde 1912, quando os primeiros bocais foram modificados para a aplicação de pós ou arames (SCHOOP, 1912). Nos últimos 80 anos, a tecnologia do processo e o desenvolvimento dos componentes se concentraram em melhorar a confiabilidade, estabelecer o controle de processos e introduzir novos materiais de revestimento. A flexibilidade da AT oferece inúmeras opções e possibilidades para combater dificuldades ou demandas apresentadas por aplicações específicas. Possibilitando uma grande variedade de materiais que podem ser depositados, como: materiais cerâmicos, polímeros em geral, metais e suas ligas, carbonatos, boretos, hidretos, etc.

As técnicas de AT podem ser divididas a partir da fonte de energia utilizada em cada processo. Neste trabalho utilizou-se a classificação dos processos de Aspersão Térmica adotada pelo LABATS, com base nos conceitos sugeridos por Brunette *et al.* (2012) e Paredes (2015), conforme apresentado na figura 11. Entretanto, devido a não consagração da tradução dos nomes dos processos para o português, optou-se por uso das siglas em inglês para identificar cada processo, adotando a sugestão de Sucharski (2016). Desta forma, a tabela 6 apresenta o nome dos principais processos de AT e as suas respectivas siglas.

FIGURA 11 – CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: adaptado de Brunette *et al.* (2012) e Paredes (2015).

TABELA 6 – PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA, SUAS SIGLAS E NOMES

Fonte de Aquecimento	Sigla	Nome em Inglês	Nome Usual em Português
Energia elétrica	ASP	Arc Spray Process	Arco Elétrico
	APS	Air Plasma Spraying	Plasma por Arco não Transferido
	PTA	Plasma Transferred Arc	Plasma por Arco Transferido
Combustão	FS (-po/-arame)	Flame Spray	Chama Oxiacetilênica (pó ou arame)
	HVOF	High Velocity Oxy-Fuel	Chama de Alta Velocidade ou Ultrassônico
	HVCW	High Velocity Combustion Wire	Chama de Alta Velocidade com Arame
	D-Gun™ ou DS	Detonation Thermal Spraying Process	Detonação
Indução Elétrica	CS ou CGSM	Cold Spray ou Cold-Gas Spraying Method	Aspersão a Frio

FONTE: Sucharski (2016).

A tabela 7, apresenta os valores representativos das características dos processos de AT, demonstrando valores normalmente encontrado para cada

processo. Entretanto, os valores são apenas representativos e podem ser extrapolados conforme a abordagem e aplicação dos parâmetros de deposição.

TABELA 7 – VALORES REPRESENTATIVOS DAS CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA*

Processos	Temperatura Da Chama ou Arco (°C)	Taxa De Deposição (Kg/H)	Adesão** (MPa)	Espessura Do Revestimento (mm)	Velocidade Das Partículas (M/S)	Teor De Óxidos (%)
Chama Pó	2200	1 - 6	14 - 21	0.05 – 2.0	50	6
Chama Arame	2800	6 - 12	16 - 25	0.05 – 2.0	180	4
HVOF	2600 - 3000	2 - 18	48 - 62	0.05 – 2.5	700	0,2
Arco Elétrico	4000	8 - 20	48 - 41	0.1 – 2.5	150	0,5 – 3
APS	16000	4 - 8	21 - 34	0.4 – 2.5	450	0,5 – 1

* Valores médios comumente encontrados.

** Comparativo de revestimentos tipo ligas ferrosas.

FONTE: Adaptado de Pawlowski (2008), Sucharski (2016) e Sulzer Metco (2016).

Na página 52, tópico Aspersão térmica por Chama Oxiacetilênica pó (*Flame Spraying* - FS) - será descrita a técnica de AT para o processo que compõem o planejamento experimental deste projeto de dissertação, ou seja, somente será apresentado em detalhe o processo por chama (FS) com alimentação por pó.

2.11.1 Efeito da preparação da superfície

Nos processos de AT, a ancoragem mecânica é o principal mecanismo de aderência do revestimento ao substrato. A preparação da superfície consiste em proporcionar condições favoráveis a esse mecanismo, promovendo a aderência e garantindo a qualidade do revestimento. De modo geral, o procedimento de preparação do substrato, consiste em limpeza e texturização da superfície.

A limpeza do substrato, em especial a superfície, deve ser cuidadosamente atendida. Eliminar possíveis contaminantes presentes, contribui para a garantia de uma superfície limpa, isenta de umidade, ferrugem, graxa, óleos e demais impurezas.

A escolha do grau de rugosidade desejado para que se produza um revestimento com boa aderência, depende do material depositado, do processo e das condições de serviço do revestimento. Portanto, não tem uma definição única de rugosidade para todos os materiais. Embora, para alguns casos, bem definidos, existem normas que sugerem valores de acabamento superficial, ideal para

determinada aplicação, como a norma N-2568 (PETROBRAS, 2016) que indica os valores ideais para a aspersão de Al sobre substrato de aço carbono.

De acordo com a norma ABNT NBR 6405 (ABNT, 1988), a rugosidade média (R_a), a máxima distância pico vale (R_y) e a rugosidade média parcial (R_z), são os principais parâmetros da texturização de superfície. Por definição, R_a é a uma média aritmética, considera o afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha central, dentro de um percurso conhecido. R_y , define-se: como a soma da máxima altura e profundidade dentro de um comprimento determinado. A rugosidade parcial é a soma dos valores absolutos das ordens dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existente dentro de um comprimento de amostragem, R_z é a média aritmética de 5 valores da rugosidade parcial.

Segundo Lima e Trevisan (2001), as características que interferem na força de adesão entre o revestimento e o substrato, são basicamente: o número de picos e vales dentro de um determinado comprimento, a quantidade de picos favorece o efeito de ancoragem, e a área da superfície, o aumento da área superficial melhora a adesão de revestimento, pois intensifica a ancoragem

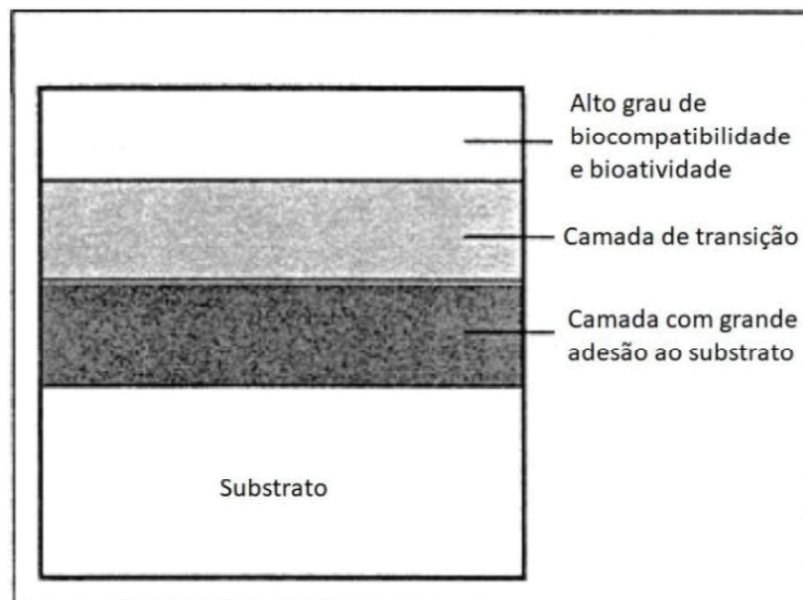
2.11.2 Aspersão térmica de biomateriais para aplicações clínicas

A Aspersão Térmica de biomateriais para aplicações clínicas foi relatado desde 1990, embora a pesquisa que conduziu a essas publicações tenha começado com pelo menos 10-15 anos antes. Atualmente, tem-se pesquisado e estudado muito sobre esse tipo de aplicação, mas até o momento não foi definido um padrão de superfície para todos os tipos de aplicações de biomateriais (GROSS; BERNDT, 1991) (KHOR; CHEANG; WANG, 1997) (SAMPATH; MCCUNE, 2000) (SUN *et al.*, 2001) (BRUNETTE *et al.*, 2012) (VARDELLE *et al.*, 2016) (SICHANI *et al.*, 2017).

Gross e Berndt (1991), realizou a deposição de hidroxiapatita (HA), sobre um biomaterial cerâmico, pelo processo de AT por plasma. Os principais parâmetros comentados pelos autores foram o tamanho das partículas, $-85 + 55 \mu\text{m}$, e a distância de aspersão entre 200 e 225 mm. Através desse estudo, foi possível confirmar a possibilidade de criar um revestimento de HA sobre material cerâmico apresentando superfície porosa, adequada para situações onde é necessário o crescimento de osso em um implante. Essa característica da superfície pode ser alterada em função da distância de deposição e a quantidade de energia do processo.

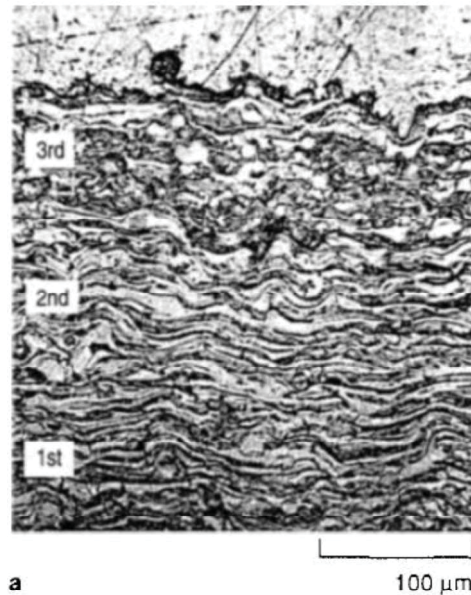
Khor, Cheang e Wang (1997), também contribuíram com o processamento dos revestimentos de HA depositados por AT sobre substrato de Ti e aço inoxidável. Neste artigo, eles explicam o processamento dos pós de HA, utilizados como matéria-prima para o revestimento, e sobre as técnicas de revestimento, AT por plasma, chama pó e HVOF, com objetivo de aplicá-los em implantes biomédicos. Devido às limitações da HA, como fragilidade, baixa resistência e baixa tenacidade, e à medida que os requisitos em aplicações de engenharia biomédica tornam-se cada vez mais exigentes, os engenheiros biomédicos devem considerar o uso de materiais compósitos. Seguindo esse pensamento, foi proposto uma sobreposição de processos e revestimento em função de um gradiente de funcionalidade. A figura 12, apresenta o esquema ilustrativo dessa solução e a figura 13 , apresenta o substrato com o revestimento proposto. Após todas as análises realizadas, conclui-se que a combinação do processo chama pó e plasma produz revestimentos compósitos, à base de HA, com boas características e permitindo a ampliação da aplicação de HA como revestimento.

FIGURA 12 – ESQUEMA DA SOBREPOSIÇÃO DE PROCESSOS E REVESTIMENTO



FONTE: adaptado de Khor, Cheang e Wang (1997).

FIGURA 13 – SOBREPOSIÇÃO DE TRÊS TIPOS DE REVESTIMENTOS DE HA



FONTE: Khor, Cheang e Wang (1997).

Pawlowski (2008), comenta que o revestimento de próteses foram as primeiras aplicações da AT para o uso na medicina. As próteses que eram revestidas por esse processo, de modo geral, foram: de quadril, de joelho, de braço e de dentes. Entretanto, de 2004 até os dias atuais houve uma grande expansão das pesquisas nessa área e a AT encontrou diversas áreas de atuação dentro da medicina. Com o desenvolvimento de novos materiais e as possibilidades de execução desta tecnologia se torna difícil de mensurar os limites de aplicação.

Para as aplicações mais tradicionais e aquelas que desejem que ocorra o crescimento do osso sobre o implante, é importante garantir os requisitos listados por Winkler-Gniewek *et al.* (1988) e Brunette *et al.* (2012):

- Grande porosidade, para ampliar a superfície da prótese;
Do ponto de vista da fixação biológica, a porosidade é desejável devido à possibilidade de crescimento do tecido na estrutura porosa, no entanto, isso tem efeitos de enfraquecimento das propriedades mecânicas do revestimento.
Os poros gerados durante a AT são normalmente de natureza bimodal, com poros grandes em torno de 30 - 50 μm e poros pequenos com menos de 1 μm. Esses poros, menores que 1 μm, são extremamente pequenos para que ocorra o crescimento do tecido

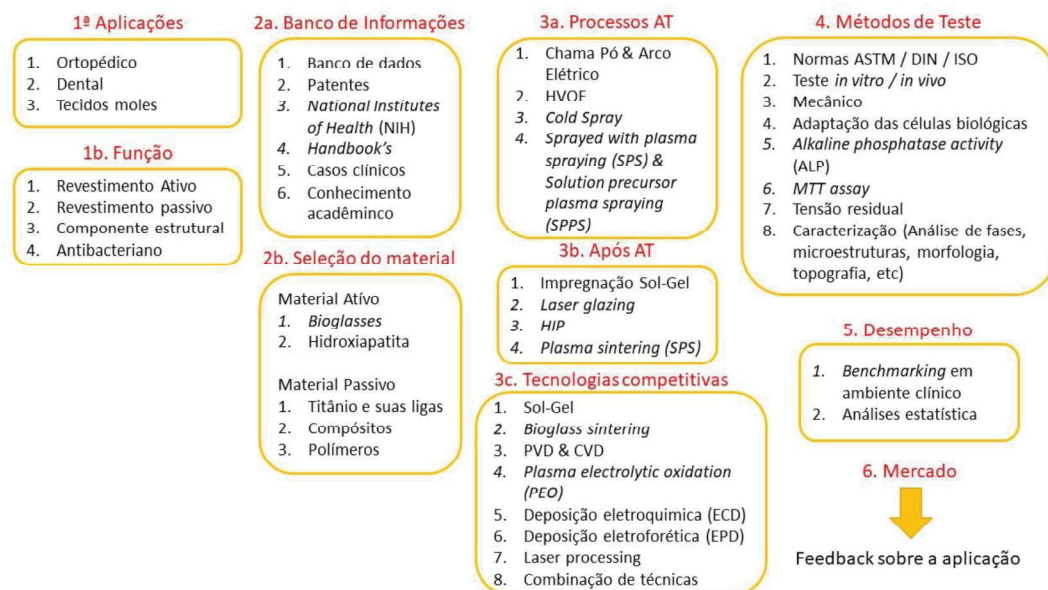
macio / vascular, ou seja, não tem interesse para esse tipo de aplicação. (KHOR; CHEANG; WANG, 1997)

- Biocompatibilidade e estabilidade no corpo;
- Boa adesão ao substrato, o revestimento não deve se desprender durante sua função.

Estudos demonstram que quase todos os processos de AT já foram testados com o objetivo de criar superfícies biocompatíveis. Vardelle *et al.* (2016) apresentam um fluxograma que considera a relação da direção futura da AT e seu relacionamento com o desenvolvimento da aplicação de biomateriais.

A figura 14, apresenta um fluxograma que sugere as etapas principais para o desenvolvimento de um dispositivo médico tratado superficialmente pela técnica de AT.

FIGURA 14 – FLUXOGRAMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS POR AT



FONTE: adaptado de Vardelle *et al.* (2016).

Como primeira etapa, deve-se escolher sobre a possível aplicação do dispositivo, definindo a finalidade e a função que o revestimento proposto deve ter. Posteriormente, realizar uma revisão bibliográfica com objetivo de ter um entendimento aprofundado do estudo proposto, bem como definir quais materiais são aptos a realizar a função sugerida. Após a definição dos materiais, substrato e

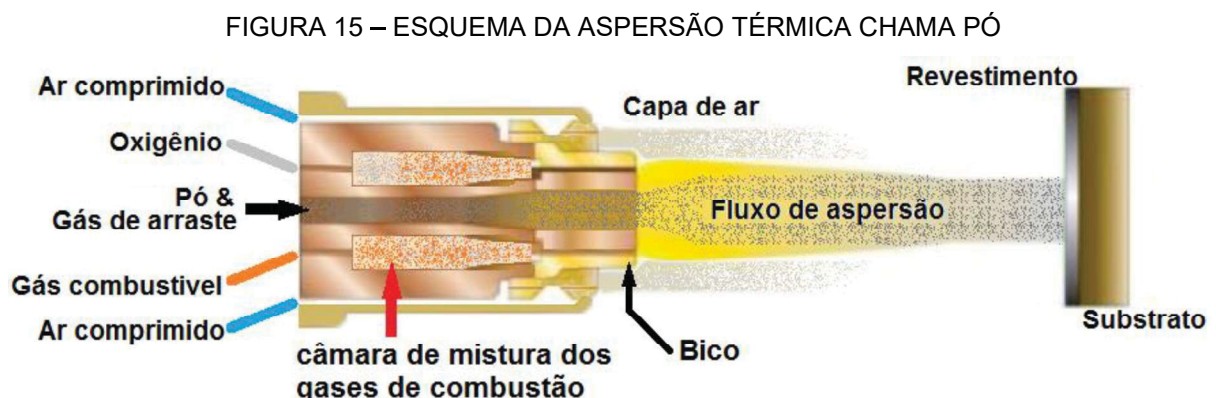
revestimento, deve-se escolher um processo da AT, verificar se terá a necessidade de realizar algum tratamento posterior a deposição e comparar a tecnologia escolhida com as demais técnicas existentes. Por fim, o dispositivo deve ser submetido a testes, conforme as normas e legislação vigente, além de realizar uma análise do desempenho clínico.

2.11.3 Aspersão térmica por Chama Oxiacetilênica pó (*Flame Spraying* - FS)

Comumente chamado de Aspersão Térmica por chama pó ou, simplesmente, chama pó, este processo utiliza fonte de calor para fundir e acelerar partículas de pó para impactar sobre um substrato e formar um revestimento. Ele foi, cronologicamente, o primeiro processo desse grupo, sendo desenvolvido pelo engenheiro suíço Schoop, no começo do último século. Inicial era utilizado com metais de baixo ponto de fusão, como estanho e chumbo, posteriormente foi expandido para metais refratários e alguns materiais cerâmicos (SCHOOP, 1912) (PAWLOWSKI, 2008).

No processo de AT chama pó, a energia resultante da combustão de um gás combustível com O_2 , normalmente acetileno (C_2H_2) + oxigênio, é usada para gerar uma chama de alta temperatura. Este processo se caracteriza pela atomização do pó aquecido por meio de ar comprimido, e as camadas de revestimentos são formadas pelo ancoramento mecânico do material aspergido em elevada temperatura e alta velocidade no substrato (BRUNETTE *et al.*, 2012).

Conforme apresentado na figura 15, o gás de arraste, gás inerte, em conjunto com o pó é introduzido no bocal.



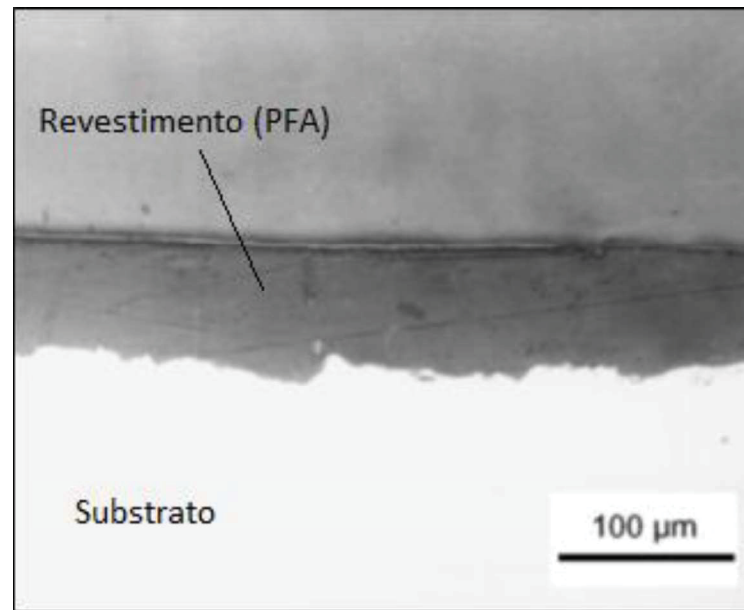
FONTE: Sucharski (2016).

As partículas são fundidas e aceleradas no interior da chama em direção ao substrato criando o revestimento, formado pelo ancoramento mecânico do material aspergido em elevada temperatura e velocidade no substrato.

Os revestimentos depositados pelo processo à chama são tipicamente porosos e possuem um conteúdo de óxido significativo, visível como manchas e linhas escuras na micrografia óptica de uma seção transversal. Além disso, os revestimentos dessa tecnologia são interligados mecanicamente com a superfície do substrato que geralmente foi preparada anteriormente por jateamento, método preferido e mais eficaz para a ativação da superfície antes da deposição. Entretanto, os revestimentos criados por FS geralmente não são usados para aplicações médicas (PAWLOWSKI, 2008). Porém este processo destaca-se por ser uma técnica de revestimento de fácil manuseio e baixo custo do equipamento, justificando estudos desse processo para aplicações em dispositivos médicos (PAREDES, 2015).

Leivo *et al.* (2004), produziram vários revestimentos a partir de fluoropolímeros; fluoreto de polivinilideno (PVDF), o cloreto de etileno clorotrifluoroetileno (ECTFE), o perfluoroalcoxi alcano (PFA) e o perfluoroetileno propileno (FEP). Todos estes pós de fluoropolímero são tipicamente usados na deposição eletrostática, entretanto nesse estudo esses materiais foram utilizados em um equipamento de AT, processos por chama pó e a plasma. A figura 16 apresenta a seção transversal da amostra de revestimento de PFA. Após a deposição e a caracterização foi possível identificar que todos os revestimentos ficaram com alta qualidade e aderiram bem ao substrato, liga de ferro (Fe 37). A estrutura dos revestimentos pulverizados foi caracterizada e sua resistência à corrosão foi determinada em vários eletrólitos agressivos. O revestimento de PFA apresentou os melhores resultados em relação ao teste de resistência à corrosão. Os autores salientam que a AT provou ser um método adequado para fabricar revestimentos de fluoropolímero para proteção de componentes contra corrosão. Contudo, é essencial que tenha um controle cuidadoso da temperatura e que a fonte de calor seja de baixa energia e/ou chama de baixa temperatura para que não superaquecem o material polimérico do revestimento.

FIGURA 16 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA DE REVESTIMENTO POLIMÉRICO PFA



FONTE: adaptado de Leivo *et al.* (2004).

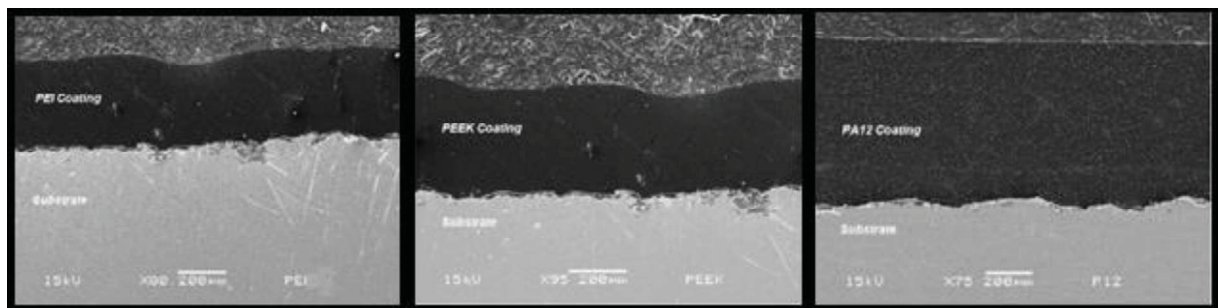
Alamara, Saber-samandari e Berndt (2010), afirmam que o processo de AT é um método prático para produzir revestimento polimérico, PP. Utilizando a AT chama pó, eles avaliaram a influência da distância da pistola ao substrato (*stand-off distance* – SOD) e seu efeito sobre a morfologia do pó após colidir com uma superfície plana. O termo *Splat* (panquecas) foi utilizado para identificar esse achatamento do pó. Foi possível produzir panquecas uniformes e integras, com formato de disco e com nível de respingos mínimo, mantendo o SOD entre 15 e 25 cm. Distâncias superiores a essas provocam deformação dos *Splats*. Além disso, salientam a dificuldade do processamento da partícula até deixá-la completamente fundida sem que ocorra a degradação e recomendam não utilizar partículas com diâmetro superior a 100 μm , pois no processo a chama pó as partículas tendem a ficar com o exterior degradado, enquanto o núcleo permanece sem fusão.

Aspersão Térmica é um bom processo para a criação de revestimentos poliméricos. No estudo realizado por Lima, Souza e Camargo (2013), o qual analisa o desgaste e a resistência à corrosão dos revestimentos poliméricos depositados por AT, fica evidente o sucesso desse processo. Três materiais poliméricos, Polieterimida (PEI), PEEK e Poliamida 12 (PA12) foram depositados com sucesso em substratos de aço Carbono, AISI 1020, por AT chama pó, conforme apresentado na figura 17. Todas as amostras foram jateadas, rugosidade média de 1,6 μm , pré-aquecidas a 230 $^{\circ}\text{C}$, e aspergidas com fluxo médio entre 8 a 12 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ a uma distância de 85 mm do

substrato, esta curta distância evita o superaquecimento e reduz o tempo de voo das partículas. O gás de combustão utilizado foi C_2H_2 e O_2 , com fluxo de 54 e 27 litros padronizados por minutos (slpm), respectivamente, e pressão de 206 kPa. Os revestimentos ficaram com 300 μm de espessura e rugosidade média de 0.39 μm . Foram realizados testes de desgaste abrasivo, padrão ASTM-G-65-04, e de corrosão em solução muito agressiva de H_2SO_4 a 40%, conforme ASTM D1308-02 (2007).

Os revestimentos apresentaram bons desempenho nos testes. A AT de polímero melhorou a superfície do material, concedendo resistência ao desgaste, à corrosão e estabilidade química. Além disso, também se mostrou como uma alternativa com potencial de reduzir custos referentes a matéria-prima do revestimento e como uma técnica de deposição muito versátil.

FIGURA 17 – SEÇÃO TRANSVERSAL DOS SUBSTRATOS E REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS



FONTE: adaptado de Lima, Souza e Camargo (2013).

Estudos recentes apresentam a aplicabilidade da AT chama pó na criação de revestimentos compósitos, polímero/metálico. Em um estudo inovador, Jia *et al.* (2017), apresentaram uma solução com potencial para aplicações marítimas garantindo excelente resistência a corrosão e a incrustação (*biofouling*). Foi desenvolvido um revestimento compósito formado a partir do polietileno de alta densidade (PEAD) e cobre (Cu), depositado sobre placas de aço por AT chama pó. A criação desse revestimento permitiu a união de duas características, resistência a corrosão e incrustação, que são ditas como desafios para os revestimentos *biofouling*. Isso é possível por causa da resistência à corrosão do PEAD e a característica especial desse revestimento; a liberação contínua de íons de Cu.

De modo semelhante ao proposto neste projeto de pesquisa, Oliveira *et al.* (2015), realizaram um estudo de caracterização de revestimentos de Ti sobre substrato de PEEK, aplicado através do processo de AT por chama para aplicações

de implantes. O equipamento utilizado foi uma máquina de Aspersão Térmica da marca Sulzer, equipada com uma pistola modelo 6P-II. O gás de transporte das partículas foi Argônio e Nitrogênio com parâmetro de 15 SCFH. Para a combustão foi utilizado oxigênio, 100 SCFH, e acetileno (C_2H_2), 60 SCFH. A deposição do Ti foi lenta, pois foi utilizado ar comprimido para resfriar as amostras no intervalo de cada passe. A distância da pistola ao substrato foi variada entre 30 a 50 cm. Posteriormente à deposição e à caracterização, concluíram que é possível preparar bons revestimentos de Ti sobre substrato PEEK, utilizando o processo chama pó. Perceberam que utilizando o Argônio como gás de transporte, diminui a formação de Nitreto de titânio (TiN), apresentando um menor coeficiente de atrito. Também observaram, com auxílio do teste de desgaste, que nenhum revestimento fraturou até 150.000 ciclos.

Por fim, no teste de bioatividade da superfície do revestimento, foi avaliada a bioatividade por testes *in vitro* por imersão das amostras em fluido corporal simulado (SBF) durante diferentes períodos de tempo, até um total de 23 dias. Os revestimentos foram analisados por SEM e EDS após a imersão em SBF, e revelou que foi formada uma camada contendo Cálcio (Ca) e Fósforo (P), compostos similares aos ossos (apatita). Demonstrando que o revestimento obtido tem potencial para ser utilizado como implante ortopedista estático, porque apresenta bioatividade e, quando não submetido ao desgaste, o revestimento é aparentemente estável.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa será utilizado o processo de AT chama pó, verificando a viabilidade de produzir revestimento de Ti+PTFE sobre PTFE, avaliando as propriedades: físicas, químicas, topográfica e a bioatividade.

3.1 MATERIAIS

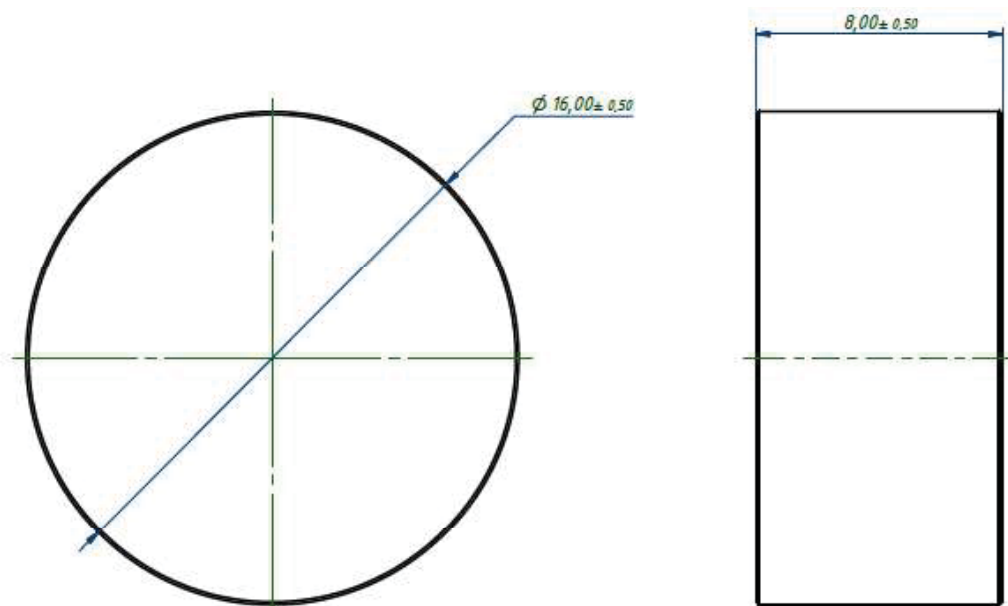
Os materiais necessários para a realização deste experimento são listados na sequência.

3.1.1 Substrato Polimérico

Tarugo de PTFE branco e PEEK natural, Ø16 mm, cortado no formato de discos de espessura 8 mm, seguindo o desenho abaixo, figura 18. O tamanho final de cada amostra deve ser Ø16x8 mm.

Um suporte foi adicionado as amostras apenas para possibilitar e facilitar o fluxo das amostras pelos processos propostos.

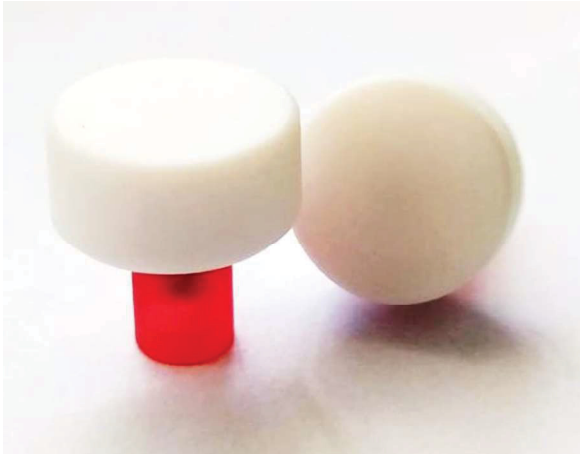
FIGURA 18 – DESENHO DOS SUBSTRATOS, PTFE E PEEK



FONTE: o autor.

As dimensões dos substratos foram manufacturados seguindo o desenho, apenas trocando a matéria-prima para atender ao PTFE, figura 19, e ao PEEK, figura 20.

FIGURA 19 – SUBSTRATOS DE PTFE



FONTE: o autor.

FIGURA 20 – SUBSTRATOS DE PEEK

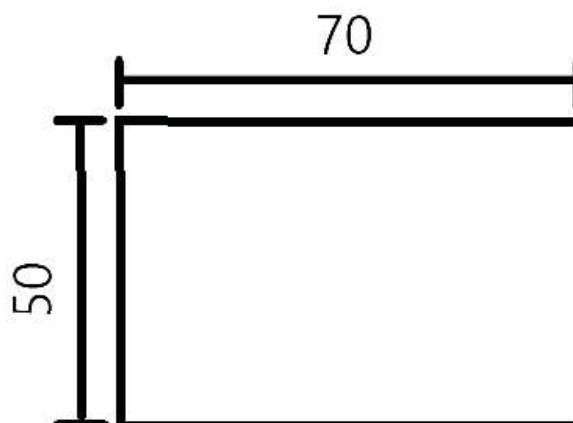


FONTE: o autor.

3.1.2 Substrato Metálico

Chapa de aço inoxidável 304 (SS304), conforme norma ASTM A276 (2017), nas dimensões 70x50x1,5mm, conforme desenho, figura 21.

FIGURA 21 – DESENHO SUBSTRATO DE SS304



FONTE: o autor.

3.1.3 Matéria-prima do revestimento

Para atender a este estudo foi proposto a utilização de tipos de revestimento, podem ser simples, um único material, ou composto, mistura de pós. O revestimento composto deve ser criado a partir da mistura de um material metálico e um material polimérico, conforme descrito na tabela 8. Para fazer o revestimento composto, a mistura deve ser realizada em função da porcentagem mássica.

TABELA 8 – MATÉRIA-PRIMA DO REVESTIMENTO

TIPO	PÓ METÁLICO GRANDE	PÓ METÁLICO FINO	PÓ POLIMÉRICO GRANDE	PÓ POLIMÉRICO FINO
Nome	Titânio Grande	Titânio Fino	PTFE Grande	PTFE Fino
Granulometria (μm)	-180 +106	-106 +63	-180 +106	-106 +63

FONTE: o autor.

Titânio liga, Ti-6Al-4V, norma ASTM F1108 (2014). Para obtenção dos pós foi realizado o processo de moagem em uma fragmentadora e, posteriormente, moagem em um moinho picotador.

O pó polimérico PTFE proposto para esta pesquisa é o comercialmente denominado Teflon. Para obtenção dos pós foi utilizado um triturador.

Todos os pós foram peneirados garantindo a granulometria, conforme tabela 8.

Na preparação dos pós é fundamental garantir uma baixa taxa de umidade. Desta forma, os pós metálicos são submetidos a uma estufa por um período de 4 dias em temperatura de 80 a 100° C. Os pós poliméricos foram submetidos a jatos de ar quente, aproximadamente 40°C.

A mistura dos pós deve ser realizada em porcentagem usando uma balança para garantir o equilíbrio. Posteriormente, em um misturador os pós são submetidos a um ciclo de 60 minutos de mistura. A figura 22 apresenta um exemplo da conferência da porcentagem, sendo assegurado que o peso total corresponda as porcentagem propostas.

FIGURA 22 – PESAGEM DO PÓ TITÂNIO COM PTFE



FONTE: o autor.

3.1.4 Grãos Abrasivos para Jateamento

Na etapa de preparação da superfície foi necessário realizar o processo de jateamento, com objetivo de preparar a superfície do substrato para a deposição do revestimento. Os grãos abrasivos utilizados deve ser de óxido de alumínio branco com granulometria de 40 *mesh* (80% das partículas são menores ou iguais à 0.350 mm) para os substratos poliméricos e 20 *mesh* (80% das partículas são menores ou iguais à 0.800 mm) para os substratos metálicos, classificados seguindo a norma ASTM C721 (2015). A figura 23 apresenta um exemplo da preparação dos substratos de PTFE e PEEK. Entretanto, as amostras de aço inoxidável também foram jateadas.

FIGURA 23 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PTFE E PEEK



FONTE: o autor.

3.1.5 Gases de Processo

No processo de AT chama pó, alguns gases estão envolvidos devido as funções de gerar a combustão, transportar os pós que irão formar o revestimento e criar uma camada protetora para o bocal de aspersão. Na tabela 9 estão descritos quais serão os gases utilizados neste estudo.

TABELA 9 – GASES DE PROCESSO

	GASES DE COMBUSTÃO		GÁS DE TRANSPORTE DOS PÓS	GÁS DE PROTEÇÃO
Nome	Acetileno	Oxigênio	Argônio	Ar comprimido
Sigla	C ₂ H ₂	O ₂	Ar	-
Fluxo (SCFH)	60	40	15	-*

SCFH = pé cúbico padrão por hora. Unidade utilizada pelo fabricante da máquina de aspersão Térmica, Sulzer.

* A pressão do sistema de ar comprimido deve ser entre 1.5 a 2 bar.

FONTE: o autor.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Preparação da superfície

Para a realização das atividades de obtenção da rugosidade superficial e limpeza, foi selecionado processo de jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco, seguindo os parâmetros da tabela 10.

TABELA 10 – PARÂMETROS DE RUGOSIDADE PARA PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

RUGOSIDADE MÉDIA (RA)	MÁXIMA DISTÂNCIA PICO VALE (RY)	RUGOSIDADE MÉDIA PARCIAL (RZ)
7 – 9 µm	28 – 45 µm	40 – 50 µm

FONTE: o autor.

Os parâmetros do jateamento foram; pressão de 25 psi, ângulo de 90 graus e distância da pistola de 100 mm. As amostras poliméricas foram submetidas a 40 segundos de jateamento. Esse tempo foi determinado, após testes iniciais,

objetivando uma rugosidade média parcial de aproximadamente 45 μm . Para as amostras metálicas o tempo foi de 60 segundos, com aumento da pressão para 32 psi.

Após o jateamento, as superfícies dos substratos poliméricos devem apresentar ótimo grau de limpeza, similarmente ao Sa3, obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN – 0170. As amostras poliméricas foram higienizadas com álcool etílico.

A figura 24 apresenta o equipamento utilizado para avaliar a rugosidade do substrato garantindo que todos estejam dentro dos parâmetros inicialmente propostos.

FIGURA 24 – MEDIÇÕES RUGOSIDADE



FONTE: o autor.

3.3 ASPERSÃO TÉRMICA

Para realizar a deposição é necessário um equipamento que disponha desse recurso, no laboratório LABATS da UFPR está disponível uma infraestrutura de Aspersão Térmica chama pó que possui uma unidade alimentadora de pós, 5MPE, além da pistola 6P-II, ambos fabricados pela empresa Sulzer Metco.

Os principais parâmetros, para este estudo, do processo de chama pó que influenciam diretamente a qualidade dos revestimentos depositados são as seguintes:

- Matéria-prima do revestimento.
- Distância pistola – substrato.
- Taxa de alimentação do Pó.
- Pré-aquecimento.

Em relação aos parâmetros fixos do processo, temos:

- Pressão e Fluxo de Oxigênio e Acetileno utilizado para a formação da chama.
- Pressão e Fluxo de Argônio, utilizado para transferir as partículas até o substrato.
- Rugosidade substrato (preparação da superfície).
- Limpeza da superfície após jateamento.
- Tamanho das partículas.

No estudo proposto existem 4 fatores a serem estudados. Diante disso, foi selecionado um arranjo ortogonal padrão, permitindo a realização de experimentos. Os níveis utilizados são escolhidos dentro dos limites do processo de AT abordado neste estudo, correspondendo a valores afastados entre si. Sendo que o nível inicial será de valores fornecidos pelo catálogo técnico do fabricante do equipamento utilizado, com suaves alterações para adequação a pesquisa, e o outro determinado por testes preliminares e aproximações realizadas por outros pesquisadores, conforme descrito na revisão bibliográfica.

3.3.1 Parâmetros de processo e Fatores de controle

Os fatores de controles e os níveis a serem testados são apresentados na tabela 11 e 12. Cada proposta de revestimento deve ser alternada respeitando os parâmetros e fatores de controle definidos.

TABELA 11 – PARÂMETROS DO PROCESSO A CHAMA PÓ

FATOR	NÍVEL I	NÍVEL II
Distância tocha-substrato	300 mm	500 mm
Taxa alimentação do pó	45 g/min	60 g/min
Temperatura do substrato (°C)	TA*	100

* TA = Temperatura ambiente

FONTE: o autor.

TABELA 12 – FATORES DE CONTROLE

ENSAIO	DISTÂNCIA TOCHA-SUBSTRATO	TAXA ALIMENTAÇÃO DO PÓ	TEMPERATURA DO SUBSTRATO
1	300 mm	45 g/min	TA
2	300 mm	60 g/min	100
3	500 mm	45 g/min	100
4	500 mm	60 g/min	TA

FONTE: o autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A falta de normatização para a avaliação e caracterização das superfícies dos implantes tem dificultado a integração e a valorização de todos os resultados. Não existe um conjunto de regras para avaliação e caracterização das superfícies de implantes, entretanto é fundamental realizar técnicas para caracterização física, química e topográfica.

3.4.1 Propriedades físicas

Nos processos de AT, a adesão do revestimento ao substrato deve ser avaliada. Deste modo, o teste de adesão do revestimento foi realizado de maneira análoga a norma ASTM-633-13 (2017), a qual prevê a junção do corpo de prova com uma contraparte. Para a junção, é utilizado um adesivo sobre o revestimento e uma resina na base do substrato. Após a cura do adesivo e da resina, o conjunto montado é tracionado até que ocorra a separação. Avalia-se, então, a adesão do revestimento e a região da fratura. Desconsiderando o revestimento, o limite de adesão que o sistema comporta é 4,5 MPa, com base em testes iniciais, os quais apresentaram falha na resina (cola).

A figura 25 apresenta a montagem do sistema para a realização do ensaio de adesão. O equipamento utilizado é uma máquina de multifuncional, modelo Mecmesin, com uma célula de carga acoplada de 2.5kN e configurada para o teste de tracionamento.

FIGURA 25 – MONTAGEM DO SISTEMA PARA ENSAIO DE ADESÃO



FONTE: o autor.

Em várias situações os dispositivos implantáveis trabalham sobre compressão. Por esse motivo, os revestimentos também devem ser avaliados para essa condição, sendo indicado a realização de um teste similar à norma VDI 3198 (1991). Aplicando uma carga conhecida sobre o revestimento e realizar uma comparação ao aspecto das indentações.

O equipamento utilizado foi um Wilson Hardness, com indentador cônico e pré carga de 3 N. O posicionamento da amostra se deu de forma perpendicular ao indentador e o local de teste foi escolhido de forma a minimizar as influências do centro e da borda da amostra, conforme figura 26.

FIGURA 26 – POSICIONAMENTO DA AMOSTRA PARA TESTE DE INDENTAÇÕES



FONTE: o autor.

3.4.2 Propriedades morfológicas e químicas

Para o estudo da morfologia e avaliação semi-quantitativa da composição química foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (*Scanning Electronic Microscopy* – SEM) com espectrômetro de dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

3.4.3 Propriedades da topografia superficial

Foram analisados os perfis e as rugosidades das superfícies dos revestimentos. Com auxílio do microscópio confocal, foi avaliado o perfil superficial do revestimento em três pontos de cada amostra, usando ampliações de 5x, 10x, 20x e 50x, quando aplicável.

As rugosidades das amostras foram medidas no Laboratório de Metrologia da UFPR, utilizando-se para isso um rugosímetro Mitutoyo, modelo SJ-201. Após acomodação sobre a base, as amostras foram analisadas com apalpador esférico de diamante de 2 μm de raio e amplitude de ação de 1 mm; o curso de análise foi de aproximadamente 4 mm e *cut-off* de 0.25 mm. Foram realizadas 5 medições em cada amostra, obtendo em cada medição a rugosidade média e rugosidade total, bem como o desvio padrão da medição.

3.5 PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO

No fluxo de fabricação de dispositivos médicos implantáveis, algumas etapas têm grande importância, tais como: a higienização, embalagem e esterilização. Estas são consideradas as principais operações do processo, sendo fundamental assegurar que o dispositivo suporte as mesmas. Deste modo, a resposta do dispositivo resultante da passagem por essas etapas contribui para a segurança do produto.

Para avaliar o comportamento do dispositivo perante o processo determinam-se pré-requisitos. Sendo assim, como critério de aceitação, as amostras testadas devem resistir a 1 ciclo completo (higienização, embalagem e esterilização), sem comprometer suas características.

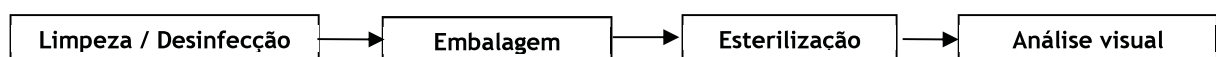
As instruções de uso de dispositivos médicos apontam que as amostras não estéreis devem ser lavadas com detergente enzimático, auxílio de ultrassom com frequência alta e tempo de 25 minutos. Ao fim da etapa de limpeza, as amostras devem ser desinfetadas por 10 minutos com desinfetante alto nível. Logo após, embaladas individualmente em papel grau cirúrgico, selando-as com o auxílio de seladora e submetendo-as ao processo de esterilização a vapor por meio da autoclave. Neste processo, o ar é removido pela formação interna de vácuo, permitindo a penetração do vapor nas embalagens.

Após cada etapa de esterilização, as amostras devem ser submetidas à análise visual, realizada de forma individual em cada amostra, para identificar possíveis irregularidades, tais como: deslocamento do revestimento, manchas e oxidação.

A análise visual foi considerada como requisito obrigatório, qualquer anormalidade percebida deve ser evidenciada. Caso sejam percebidas anormalidades após o ciclo, a amostra estará reprovada no teste.

Conforme figura 27, um ciclo completo do teste possui 4 etapas:

FIGURA 27 – FLUXO DO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO



FONTE: o autor.

De acordo com o guia do FDA “*Reprocessing Medical Devices in Health Care Settings: Validation Methods and Labeling Guidance for Industry and Food and Drug Administration Staff*”, os parâmetros de esterilização para dispositivos médicos na condição de vácuo, devem seguir conforme tabela 13:

TABELA 13 – PARÂMETROS DO PROCESSO DE ESTERILIZAÇÃO

PARÂMETROS DE ESTERILIZAÇÃO	
Tempo de esterilização	4 minutos
Temperatura de esterilização	132°C
Tempo de secagem	Mínimo 20 minutos

FONTE: o autor.

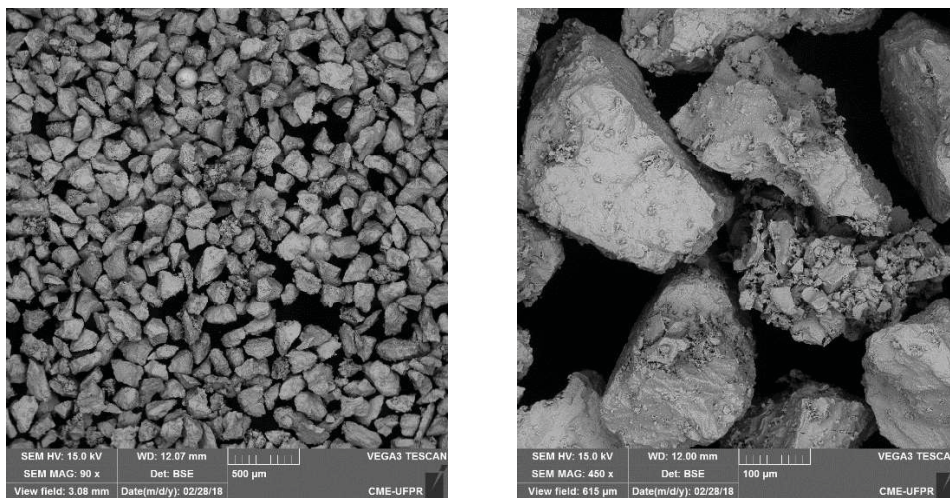
4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas deposições e testes de aplicações por AT.

4.1 MORFOLOGIA DOS PÓS

Compreende-se que para a interpretação dos resultados sobre os testes de aplicação por AT, com as diferentes misturas de Ti e PTFE, pressupõe que estes pós sejam abordados pormenorizadamente. A figura 28 (a) representa a imagem do Ti, material utilizado como pó metálico. Esta revela que a geometria e o tamanho dos grãos dos pós são *standard*. Na figura 28 (b) são visíveis detalhes importantes como a superfície da partícula, a própria geometria e algumas imperfeições.

FIGURA 28 – IMAGEM POR SEM, PÓ METÁLICO (Ti)



A: SEM dos pós metálicos Ti.

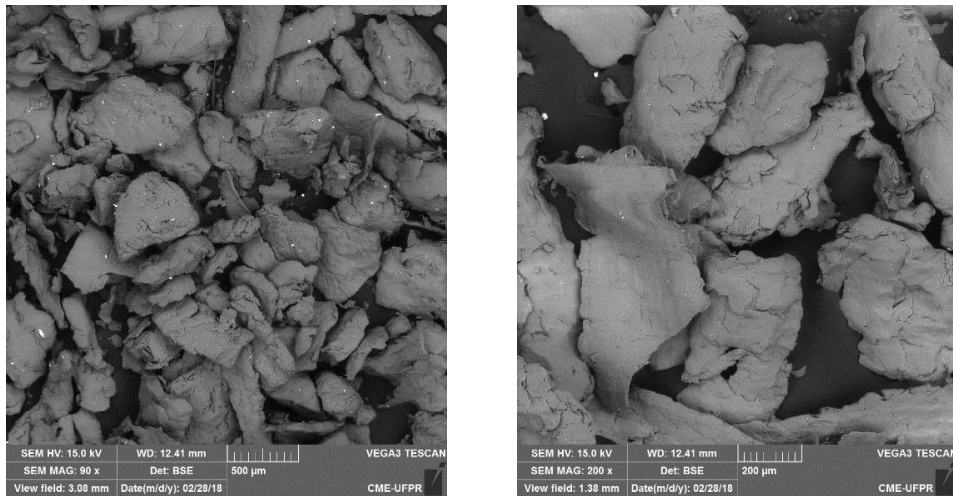
B: SEM dos pós metálicos Ti, 450x.

FONTE: o autor.

A geometria do pó PTFE foi igualmente avaliada pela imagem SEM, que demonstra irregularidades, impurezas e ainda variações vincadas na geometria, de acordo com a figura 29.

Contudo, diferentes padrões geométricos podem ser depositados por AT, embora não se tenha informação sobre os efeitos destas variações geométricas, no referido processo. Reconhece-se que é desejável que a matéria-prima tenha um fluxo contínuo ao longo do processo.

FIGURA 29 – IMAGEM POR SEM, PÓ POLIMÉRICO (PTFE)

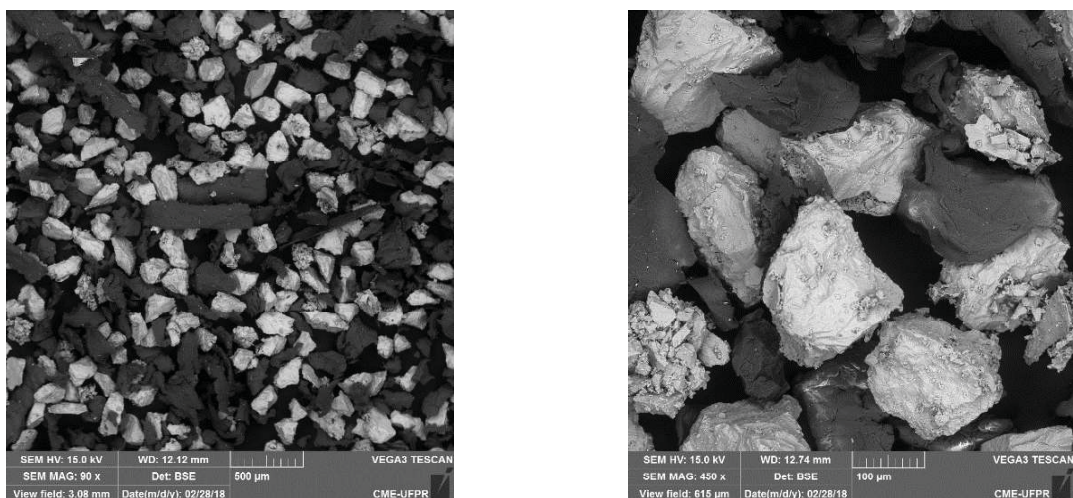


A: SEM dos pós poliméricos PTFE. B: SEM dos pós poliméricos PTFE, 200x.

FONTE: o autor.

A matéria-prima do revestimento, proposta inicialmente, consiste em uma mistura de porcentagem de pós. Desta forma, os dois materiais foram agrupados e misturados para a obtenção do revestimento do material, como representado na figura 30. As imagens de SEM potenciam uma diferença de cores, que ilustram os materiais. Assim, revelam-se pontos mais claros e mais escuras, correspondendo a Ti e PTFE, respetivamente.

FIGURA 30 – EXEMPLO DA MATÉRIA-PRIMA DO REVESTIMENTO (TI+PTFE)



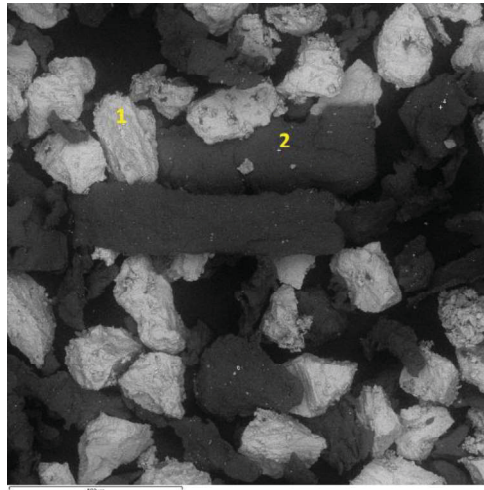
A: Mistura dos pós Ti+PTFE

B: Mistura dos pós Ti+PTFE, 450x.

FONTE: o autor.

A figura 31, tem objetivo de apresentar quais foram os pontos analisados por EDS para identificar a composição de cada pó. De maneira aleatória, foram selecionados três pontos de cada grupo de partículas (claras e escuras).

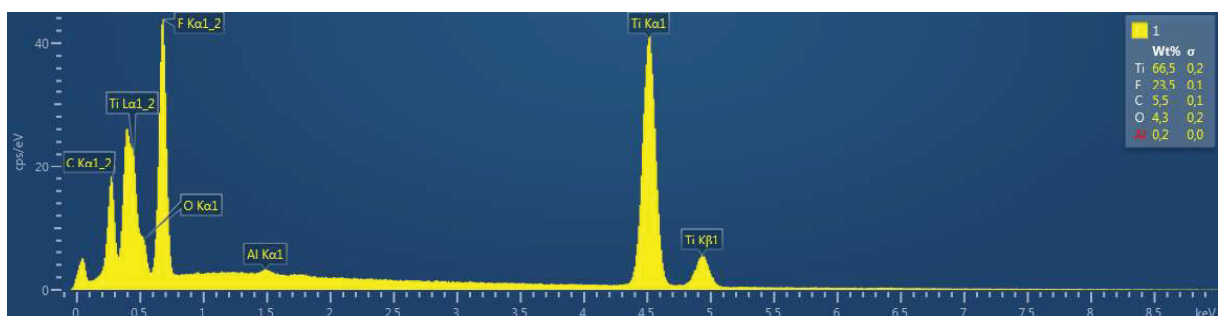
FIGURA 31 – PONTOS ANALISADOS NA AMOSTRA DA MISTURA DOS PÓS DE TI E PTFE PARA ANALISAR A COMPOSIÇÃO



FONTE: o autor.

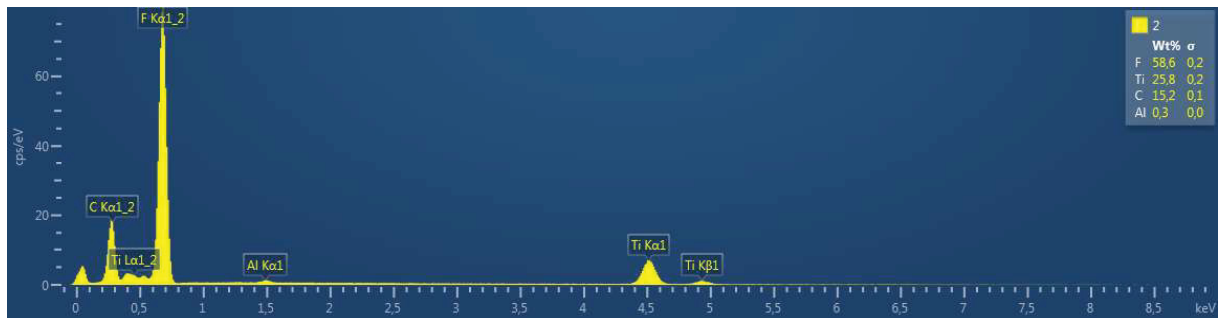
A análise preliminar, por EDS apresentada nas figuras 23 e 24, da composição da mistura de pós revelou a presença de Ti, F e C em todos os pontos. Entretanto, a concentração de Ti e F em cada ponto possibilitou a identificação de cada partícula. Os pontos mais claros representam as partículas de Ti (composição de 66,5% em peso de titânio), ver figura 33, e os pontos mais escuros representam as partículas de PTFE, devido à alta concentração em peso de F (58,6%) e C (15,2%), ver figura 33. O suporte das amostras para a análise por EDS é fabricado de Alumínio.

FIGURA 32 – ANÁLISE DE EDS DO PONTO 1



FONTE: o autor.

FIGURA 33 – ANÁLISE DE EDS DO PONTO 2



FONTE: o autor.

4.2 TESTES DE APLICAÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA COM DIFERENTES MISTURAS DE TI E PTFE

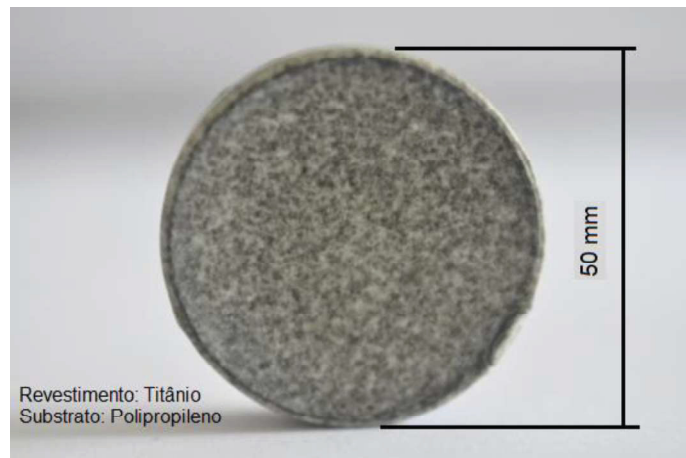
Devido à complexibilidade deste tipo de deposição foi necessário realizar diversos testes. Vários parâmetros foram testados, buscando os limites de aplicação dos parâmetros do processo. Desta forma, algumas limitações foram encontradas, porém possibilitou inicialmente direcionar para as escolhas dos parâmetros, permitindo uma validação inicial do processo de deposição.

4.2.1 Testes preliminares

Para realizar os testes preliminares, os seguintes fatores de controle foram adotados como variáveis de grande impacto para o processo de formação do revestimento, conforme indicado nas tabelas 11 e 12.

A figura 34 apresenta uma amostra de Polipropileno (PP), sobre sua superfície a deposição de Ti Fino por AT chama pó foi testada no laboratório de Aspersão Térmica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (DEMEC/UFPR), LABATS. Esta amostra não foi caracterizada, pois foi apenas um teste preliminar. Entretanto, pode ser estimado a possibilidade de usar a AT para criar um revestimento sobre polímero, mesmo em PP, que possui temperatura de fusão cristalina de apenas 165°C. Contudo, a formação do revestimento não foi claramente evidenciada. Através de análise visual estimou-se a ocorrência do ancoramento de pequenas partículas de titânio. Deste modo, imagens por microscópico óptico foram realizadas, a fim de revelar alguns possíveis pontos de ancoramento das partículas, conforme apresentado na figura 35.

FIGURA 34 – AMOSTRA DE POLIPROPILENO REVESTIDA COM Ti ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: o autor.

FIGURA 35 – AMOSTRA AMPLIADA DE POLIPROPILENO REVESTIDA COM Ti ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: o autor.

Um polímero com maior ponto de fusão foi testado, o PTFE. Respeitando os fatores de controle, diversos testes foram efetuados. A figura 36 apresenta o substrato de 16 mm de diâmetro e dois resultados obtidos para a deposições sobre o substrato PTFE.

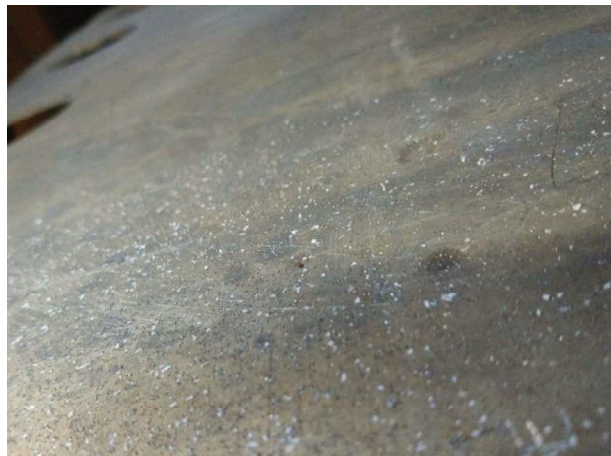
FIGURA 36 – AMOSTRA DE PTFE REVESTIDA ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: o autor.

Sobre a superfície do PTFE foi possível identificar pequenas partículas de Titânio, porém durante o processo de deposição foi observado que as partículas ricocheteavam dificultando o processo de criação do revestimento, conforme demonstrado na chapa de apoio, ver figura 37.

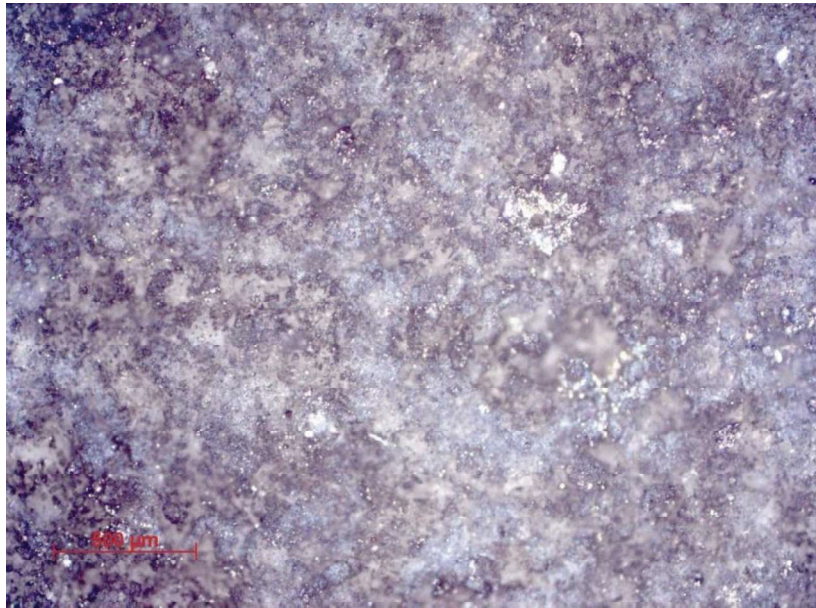
FIGURA 37 – PARTÍCULAS DE PÓS NÃO ADERENTES



FONTE: o autor.

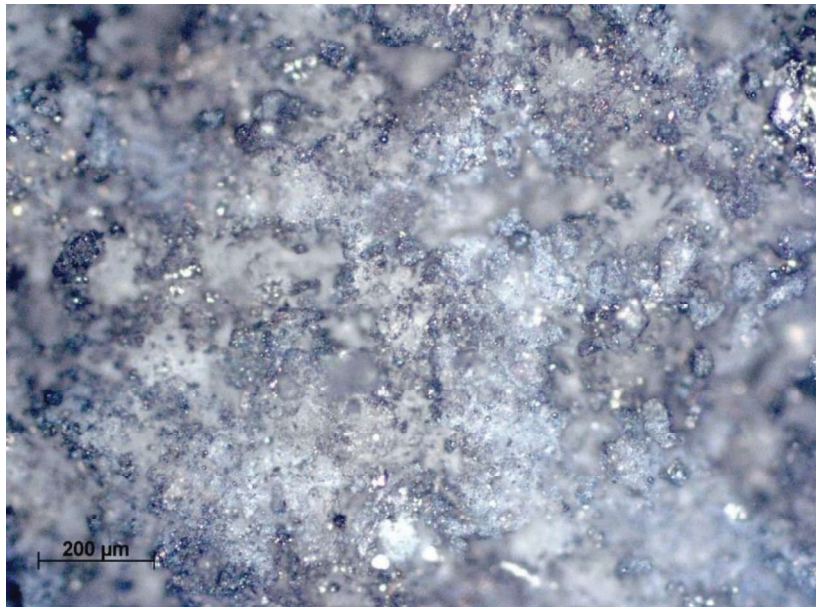
As figuras 38 e 39 demonstram pontos de coloração mais clara que se diferenciam do substrato. Esses pontos apresentam as partículas aderentes ao substrato.

FIGURA 38 – PTFE REVESTIDA COM Ti, 5X



FONTE: o autor.

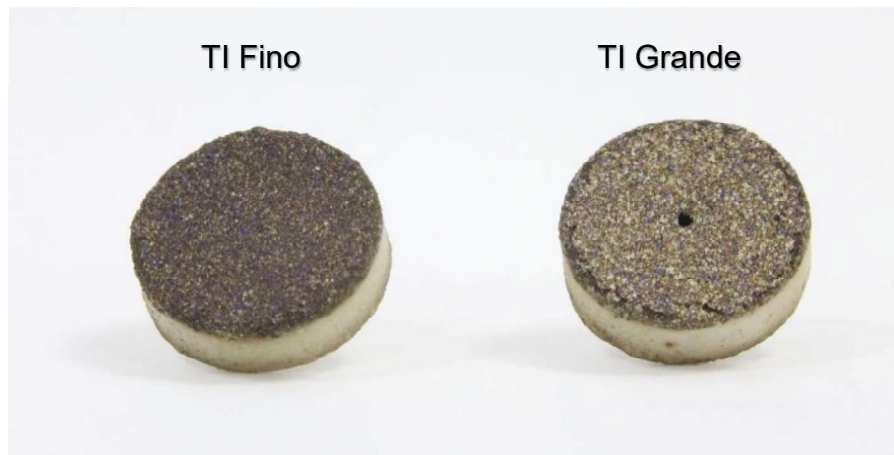
FIGURA 39 – PTFE REVESTIDA COM Ti, 10X



FONTE: o autor.

Com o mesmo objetivo foi testada a deposição Ti sobre o substrato PEEK, variando os fatores de controle e método do interpasses. Após a definição dos parâmetros e estratégia de deposição foi possível criar o revestimento apresentado na figura 40. Para essa deposição foi utilizada a matéria-prima Ti Fino e Ti Grande.

FIGURA 40 – AMOSTRA DE PEEK REVESTIDA ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: o autor.

Sobre as amostras de PTFE e PEEK foi testada a deposição da matéria-prima contendo PTFE, porém não foi possível criar um revestimento. Além de diversos problemas com o processo de deposição terem ocorrido, por exemplo entupimento e fluxo intermitente de deposição. Todavia, mesmo após ajustes no processo, não foi possível obter o revestimento compósito sobre os materiais poliméricos.

FIGURA 41 – FALHA NO FLUXO DE DEPOSIÇÃO

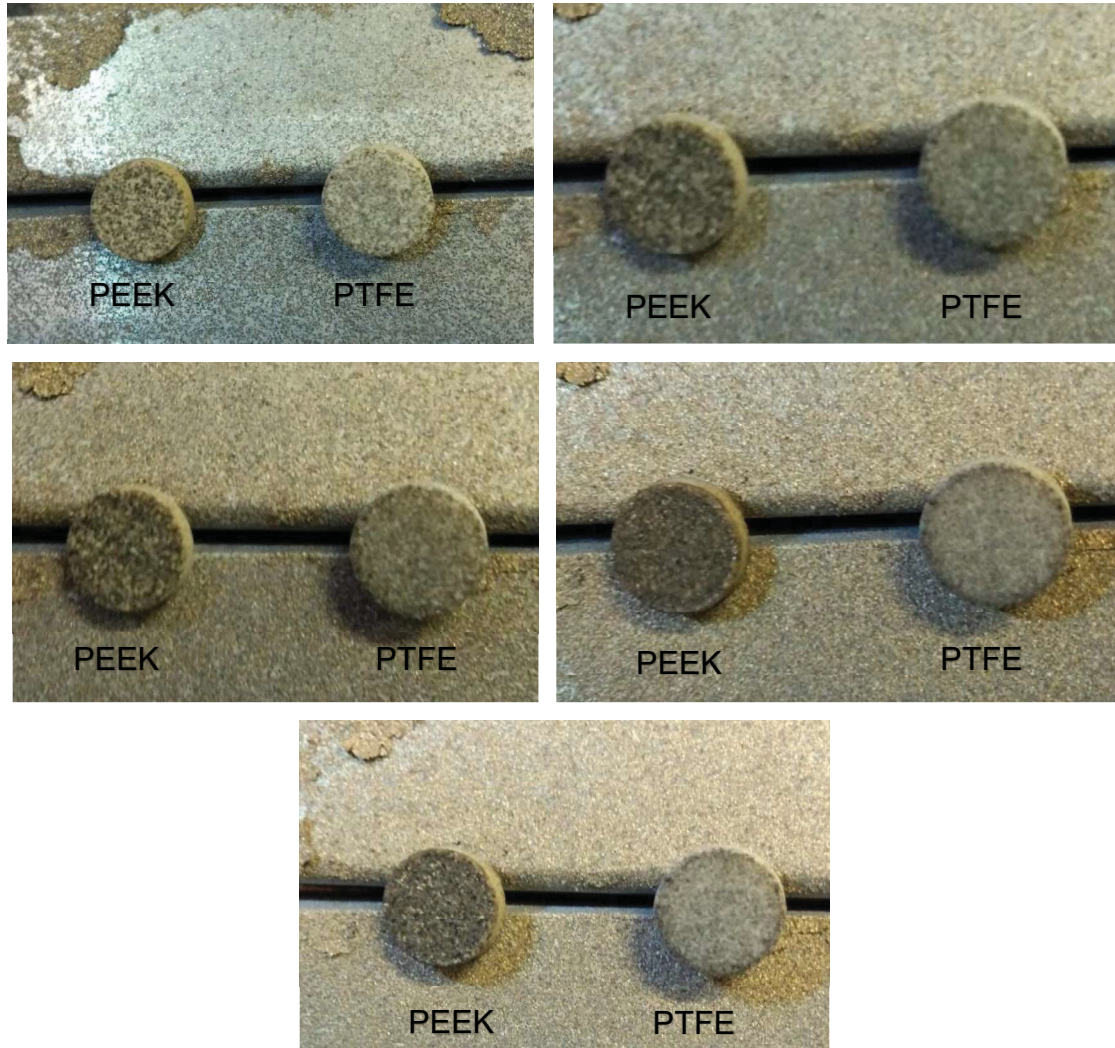


FONTE: o autor.

Tentou-se, novamente, a deposição do revestimento contendo PTFE sobre os polímeros, PEEK e PTFE, utilizando parâmetros diferentes. Entretanto, a formação de

um revestimento espesso não foi possível. A figura 42 apresenta a tentativa de deposição, seguindo uma cronologia da esquerda para a direita. A amostra de PEEK está posicionada à esquerda das imagens.

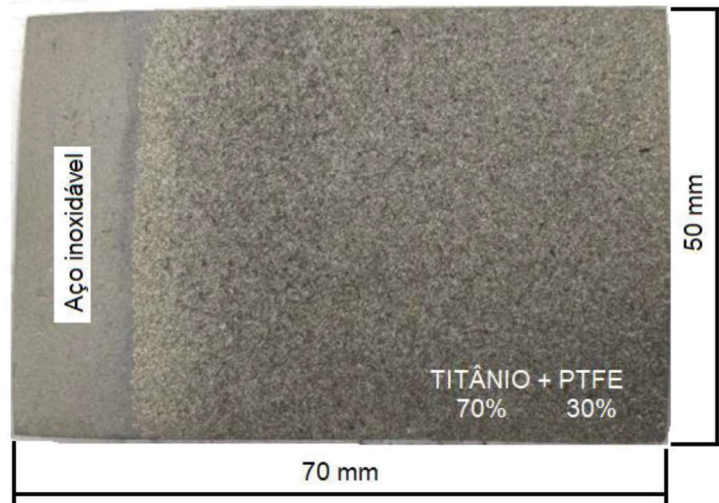
FIGURA 42 – TENTATIVA DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO TI+PTFE SOBRE PTFE E PEEK



FONTE: o autor.

A figura 43 demonstra uma amostra de aço inoxidável (SS304) revestida com Ti+PTFE, depositado por AT chama pó, utilizando mistura de pós de Ti e PTFE. Pó de Ti, com granulometria $-106 +63 \mu\text{m}$ e Pó de PTFE granulometria $-180 +106 \mu\text{m}$, com concentração mássica, 70% de Ti e 30% de PTFE.

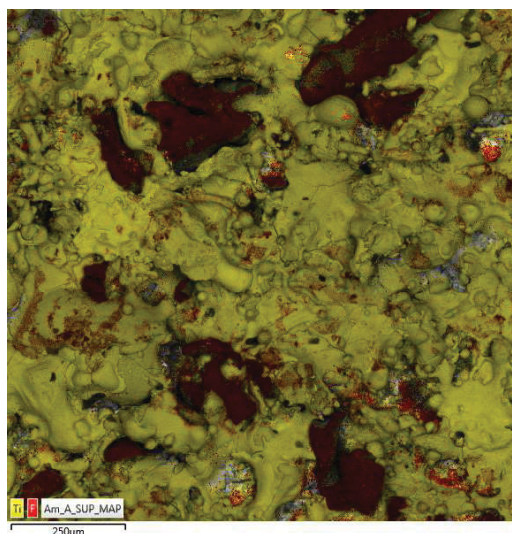
FIGURA 43 – AMOSTRA DE INOX REVESTIDA COM Ti+PTFE ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: o autor.

A figura 44, obtida por SEM-EDS, revela a distribuição do Ti (em amarelo) sobre a superfície da amostra de SS304. Também permite observar a distribuição pontual e aleatória do PTFE (flúor identificado em vermelho). Este estudo inicial, teve objetivo de apenas testar a criação do revestimento compósito metal+polímero, mesmo os dois materiais possuindo ponto de fusão bem distintos. Entretanto, os parâmetros de deposição precisam ser ajustados para garantir um revestimento mais homogêneo.

FIGURA 44 – SEM-EDS DA AMOSTRA DE INOX REVESTIDA COM TI+PTFE ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: o autor.

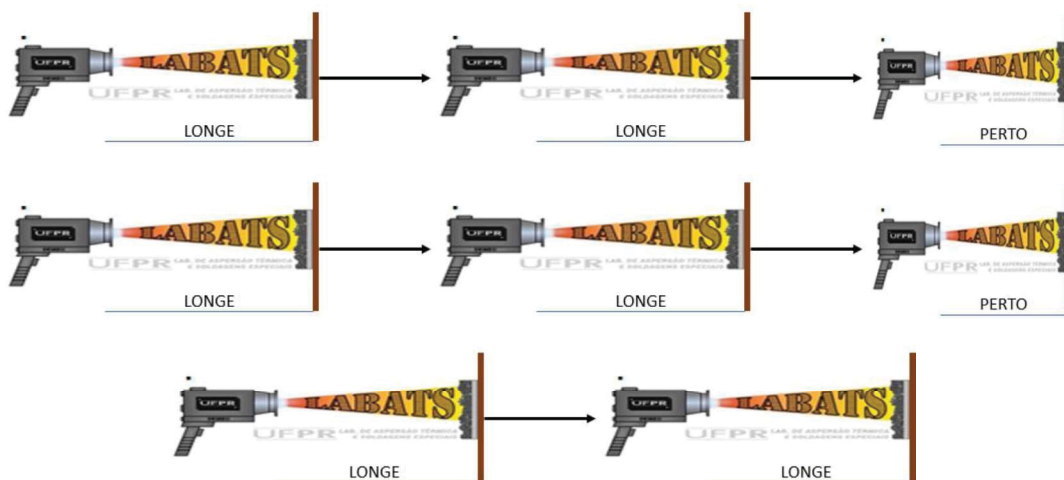
4.2.2 Processo de obtenção dos revestimentos

O substrato de aço inoxidável comportou-se de modo conhecido, favorecendo a deposição sobre sua superfície, não sendo necessário alterar o método de deposição. No entanto, com auxílio dos testes preliminares foi possível identificar a inviabilidade no método convencional de deposição sobre os poliméricos.

Observou-se que os parâmetros escolhidos possuem grande influência no processo de deposição, porém a maneira de analisar essas variáveis sofreu alteração. Os principais parâmetros considerados são: Distância tocha-substrato, Taxa alimentação do pó e Temperatura do substrato (°C). As seguintes considerações foram tomadas para permitir a criação do revestimento:

Em relação à distância tocha-substrato: esse parâmetro indica qual a distância da tocha à superfície do substrato. Pelo método convencional é proposto uma deposição fixando esse parâmetro, ou seja, durante a deposição o distância tocha-substrato não deve ocorrer variações. Entretanto, notou-se que o processo de criação do revestimento desempenhou melhor resultado ao alterar a distância entre os passes. Após alguns testes optou-se por variar este parâmetro. Desta forma, os revestimentos sobre polímero, PEEK e PTFE, seguiram a sequência conforme figura 45. Seguindo os níveis propostos a distância “LONGE” (L) equivale à 350 mm e “PERTO” (P) igual à 150 mm.

FIGURA 45 – PARÂMETRO DISTÂNCIA TOCHA-SUBSTRATO



FONTE: o autor.

Em relação a Taxa alimentação do pó: os níveis propostos inicialmente foram relativamente satisfatórios ao processo. Contudo, observou-se uma leve tendência de entupimento do equipamento ao utilizar uma taxa de alimentação de 60 g/min. Desta forma, optou-se em padronizar a deposição em 45 g/min.

Em relação a Temperatura do substrato: as amostras inicialmente estavam sendo degradadas pelo acúmulo de calor. Como estratégia para evitar o superaquecimento das amostras, a cada passe as amostras foram resfriadas com jatos de ar comprimido. O limite superior da temperatura do substrato foi de 100°C e o limite inferior foi 35°C. Essas temperaturas apresentaram melhores resultados nos testes preliminares, tanto para criação do revestimento quanto para não degradação do substrato.

Diante dessas considerações, os fatores de controle foram atualizados conforme tabela 14 para os substratos poliméricos.

TABELA 14 – NOVOS FATORES DE CONTROLE

ENSAIO	DISTÂNCIA TOCHA-SUBSTRATO	TAXA ALIMENTAÇÃO DO PÓ	TEMPERATURA DO SUBSTRATO
1	150 - 350 mm L L P L L P L L	45 g/min	TA – 100°C Resfriando a cada passe

FONTE: o autor.

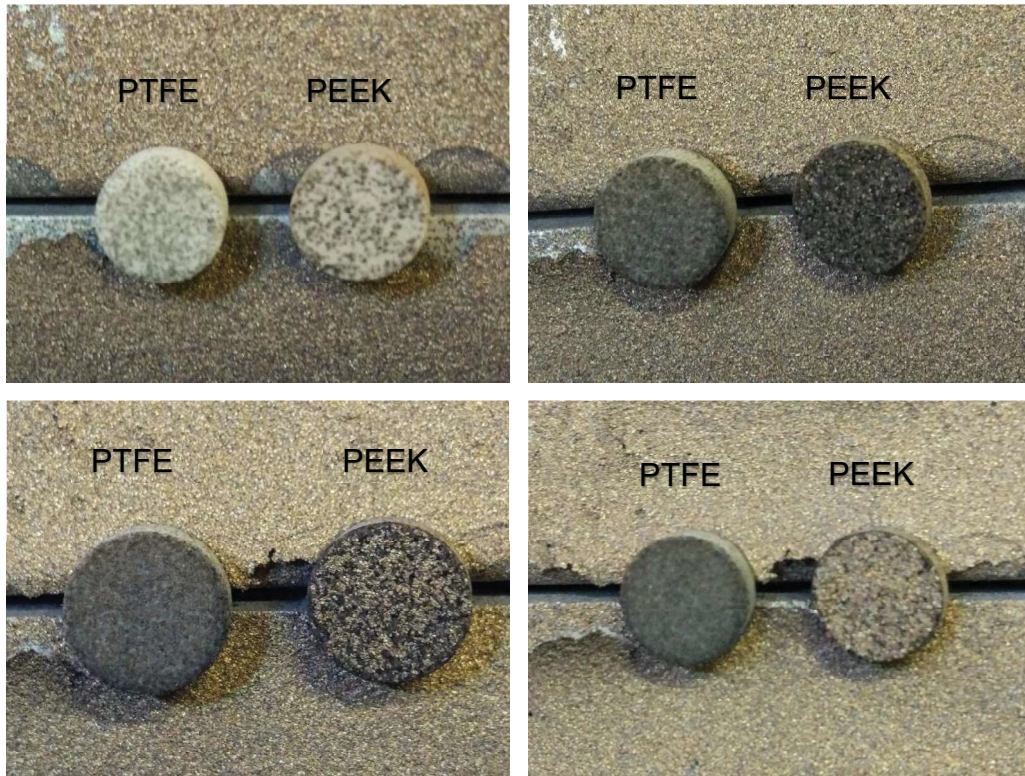
4.2.3 Formação do revestimento

O processo de AT chama pó mostrou-se capaz de realizar a deposição de revestimento de titânio sobre substrato polimérico. Algumas imagens foram registradas com objetivo de exemplificar o processo de formação do revestimento. As próximas figuras demonstram a deposição de Ti sobre PEEK e PTFE. A deposição sobre SS304 seguiu o método convencional.

Utilizando os fatores de controle da tabela 14, realizou-se a deposição de Ti simultaneamente sobre substrato de PTFE e PEEK. Essa estratégia foi adotada para comparar o processo de formação do revestimento. Na sequência das imagens duas amostras, PTFE e PEEK, são apresentadas, a esquerda e a direita, respectivamente. Entre os passes e o processo de resfriamento foi capturada a imagem das superfícies,

conforme figura 46. Mesmo seguindo as mesmas condições não foi possível criar o revestimento sobre o PTFE.

FIGURA 46 – FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO TI+PTFE SOBRE PTFE E PEEK



FONTE: o autor.

De modo similar, titânio foi depositado sobre a superfície do PEEK, conforme exemplo abaixo, figura 47. Nessa situação o processo foi melhorado possibilitando a deposição de cinco amostras simultaneamente, garantindo similaridade nas condições de deposição.

FIGURA 47 – FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO TI SOBRE PEEK

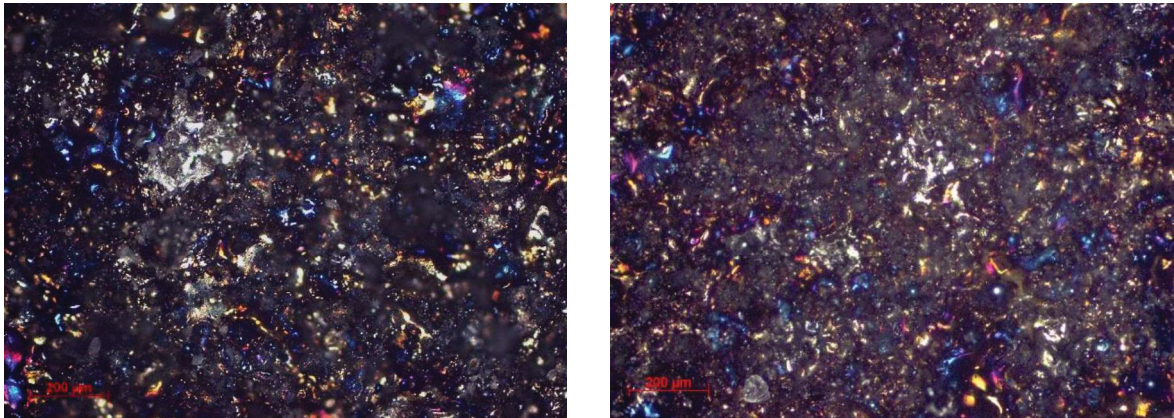




FONTE: o autor.

Visando estressar o processo foi proposto a deposição do revestimento de Ti sobre o substrato de PEEK sem preparação prévia, jateamento. A amostra não passou pelo processo de jateamento e foi submetida à deposição. Ao realizar o processo de deposição não se notou diferença em relação ao processo de formação do revestimento, além do revestimento ter características muito similares à mesma amostra, porém com jateamento. A figura 48 apresenta a superfície do revestimento de Ti sobre PEEK não jateado (esquerda) *versus* o mesmo revestimento, porém com toda a preparação inicial (direita).

FIGURA 48 – REVESTIMENTO TI SOBRE PEEK NÃO JATEADO VERSUS JATEADO



FONTE: o autor.

4.3 VERIFICAR A POSSIBILIDADE DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO PROPOSTO SOBRE BIOMATERIAL POR AT CHAMA PÓ

Com auxílio dos testes preliminares foi possível identificar os tipos de revestimentos usuais para esse estudo, seguindo a tabela 15.

TABELA 15 – DESCRIÇÕES DOS REVESTIMENTO

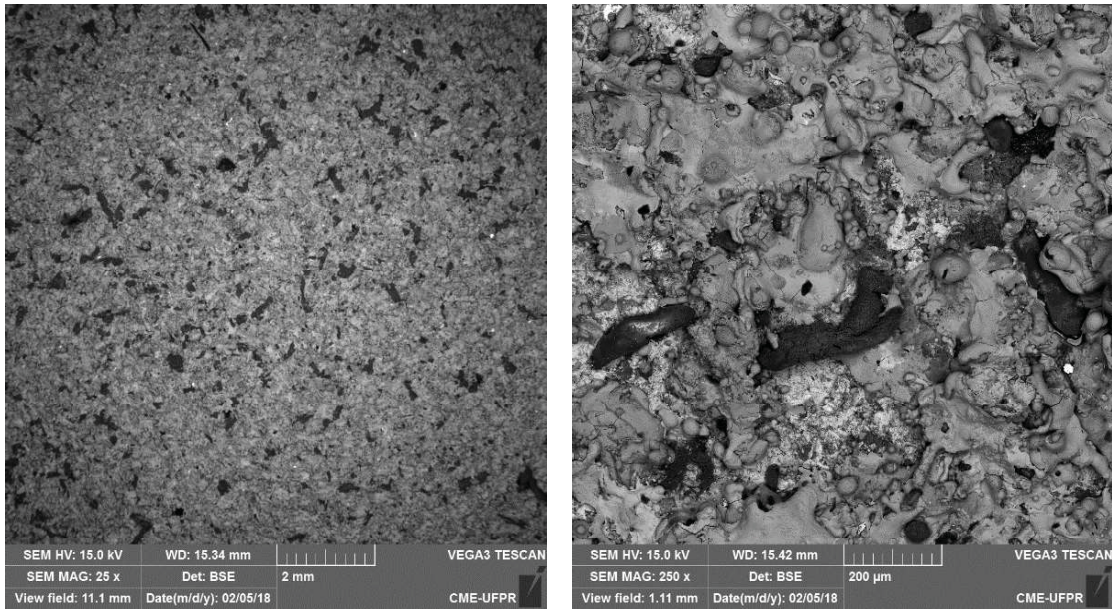
DESCRIÇÕES	TIPO DO REVESTIMENTO	MATÉRIA-PRIMA
A1	Compósito	Pó Metálico Fino (70%) + Pó Polimérico Grande (30%)
A2	Compósito	Pó Metálico Fino (70%) + Pó Polimérico Fino (30%)
X1	Simples	Pó Metálico Grande
X2	Simples	Pó Metálico Fino

FONTE: o autor.

A utilização dos parâmetros de processo, conforme os parâmetros de controle, permitiu a criação dos revestimentos sobre o material metálico SS304. Duas amostras foram selecionadas e classificadas consoante os revestimentos utilizados. Portanto, a primeira amostra corresponde ao “revestimento A1 sobre SS304” e a segunda amostra corresponde ao “revestimento A2 sobre SS304”, de acordo com a tabela 15. As imagens, representadas pela figura 49, revelam visualmente a aparência

e distribuição do revestimento, de um ponto de vista mais geral e outro mais detalhado. De forma análoga, a figura 50 revela a superfície do revestimento A2 sobre SS304.

FIGURA 49 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO A1 SOBRE SS304

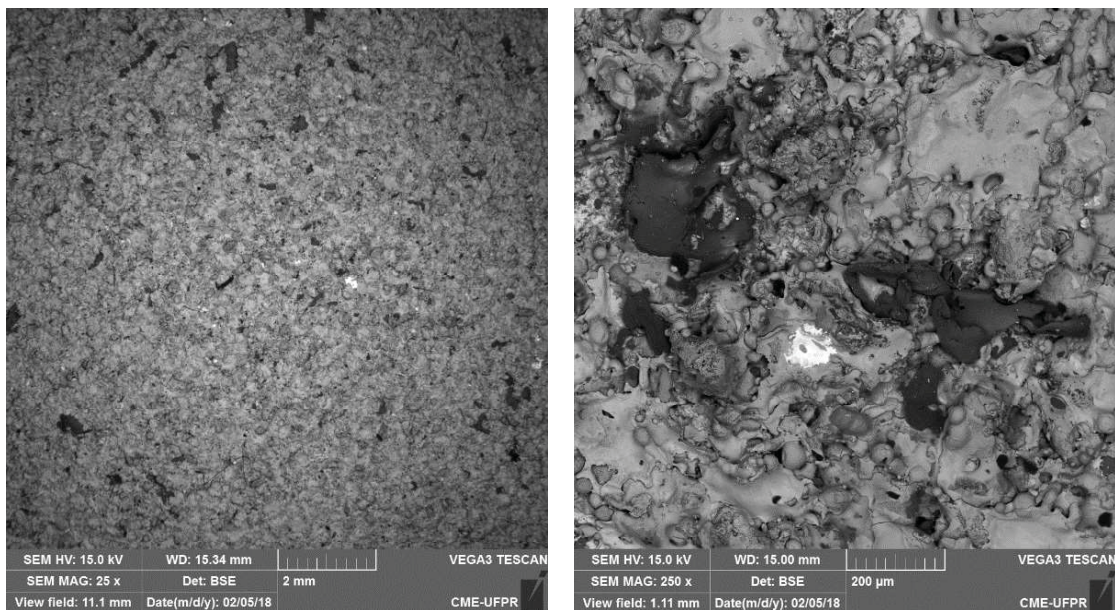


A: Revestimento A1 sobre SS304

B: Revestimento A1 sobre SS304, 250x.

FONTE: o autor.

FIGURA 50 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO A2 SOBRE SS304



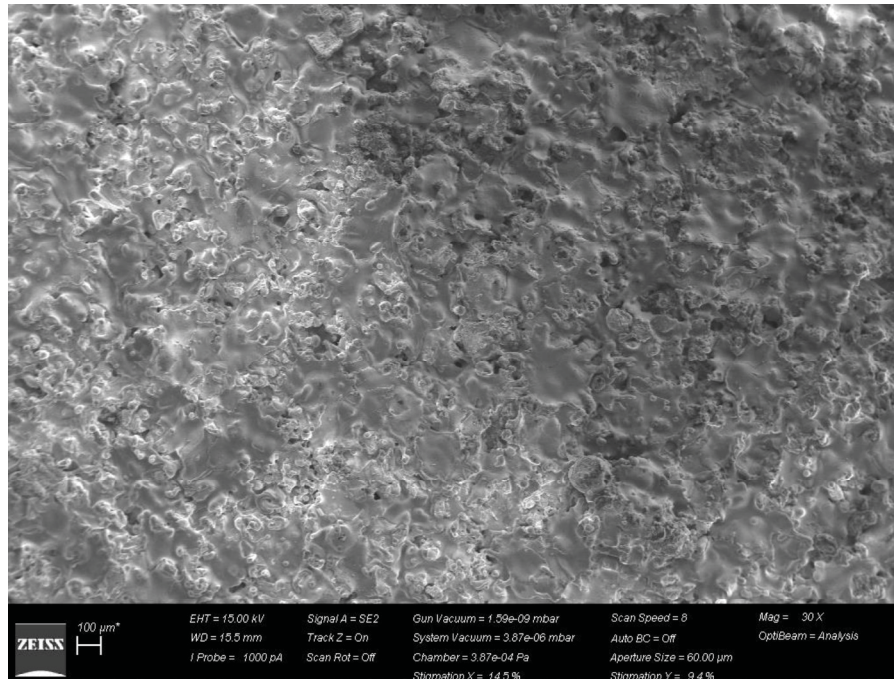
A: Revestimento A2 sobre SS304

B: Revestimento A2 sobre SS304, 250x.

FONTE: o autor.

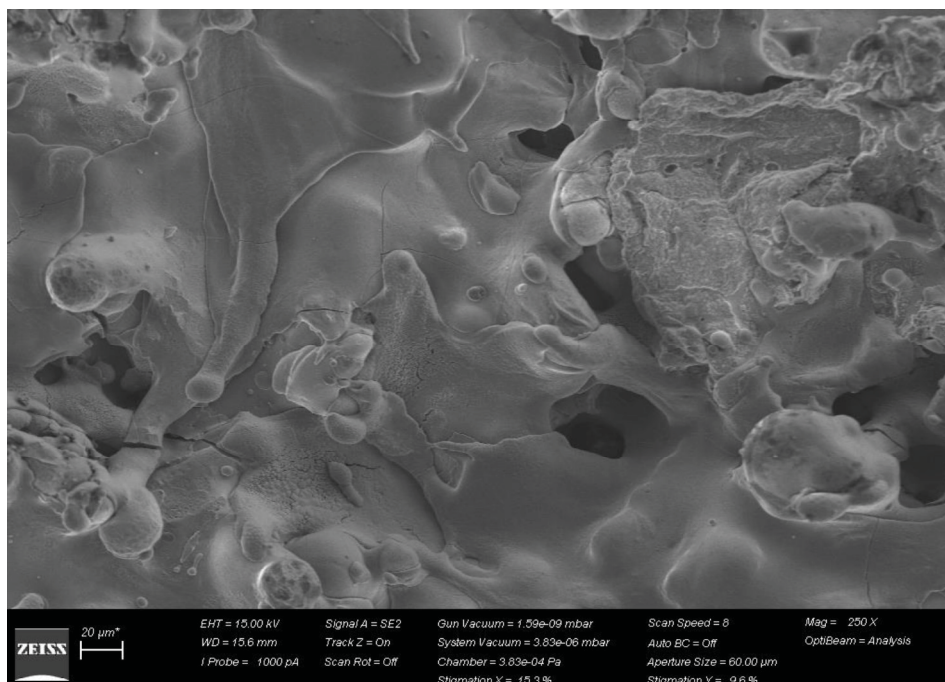
Seguindo os novos fatores de controle e respeitando os parâmetros de processo foi possível a criação dos revestimentos sobre o material polimérico PEEK.

FIGURA 51 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK



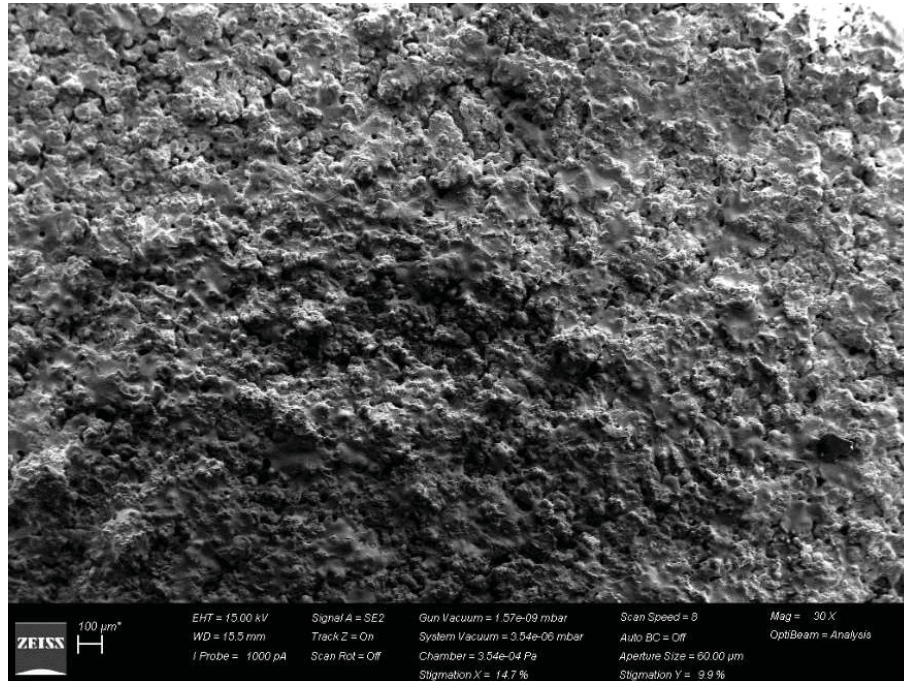
FONTE: o autor.

FIGURA 52 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK. 250X



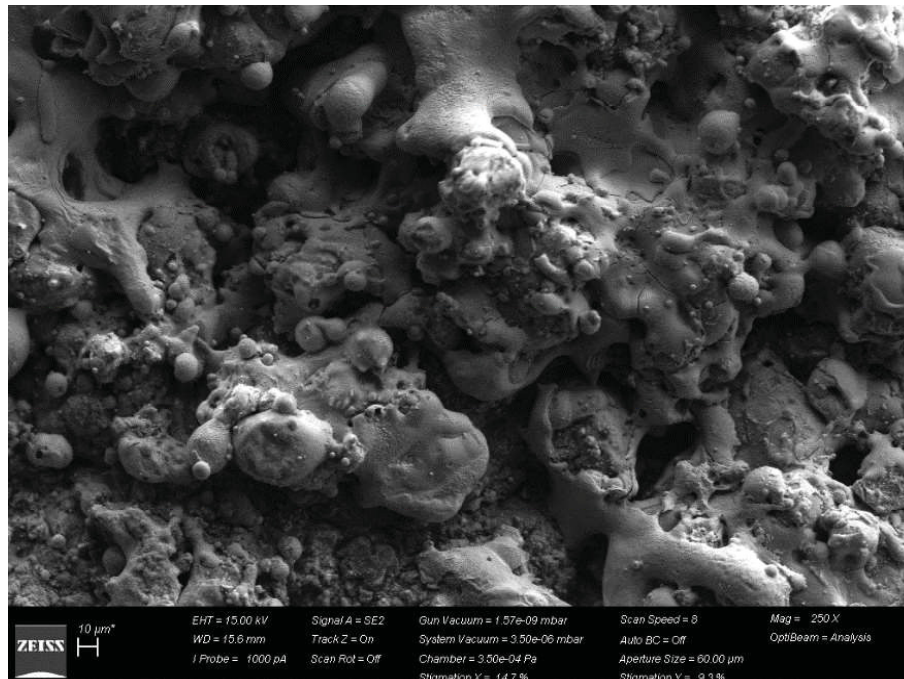
FONTE: o autor.

FIGURA 53 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK



FONTE: o autor.

FIGURA 54 – IMAGEM SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK. 250X



FONTE: o autor.

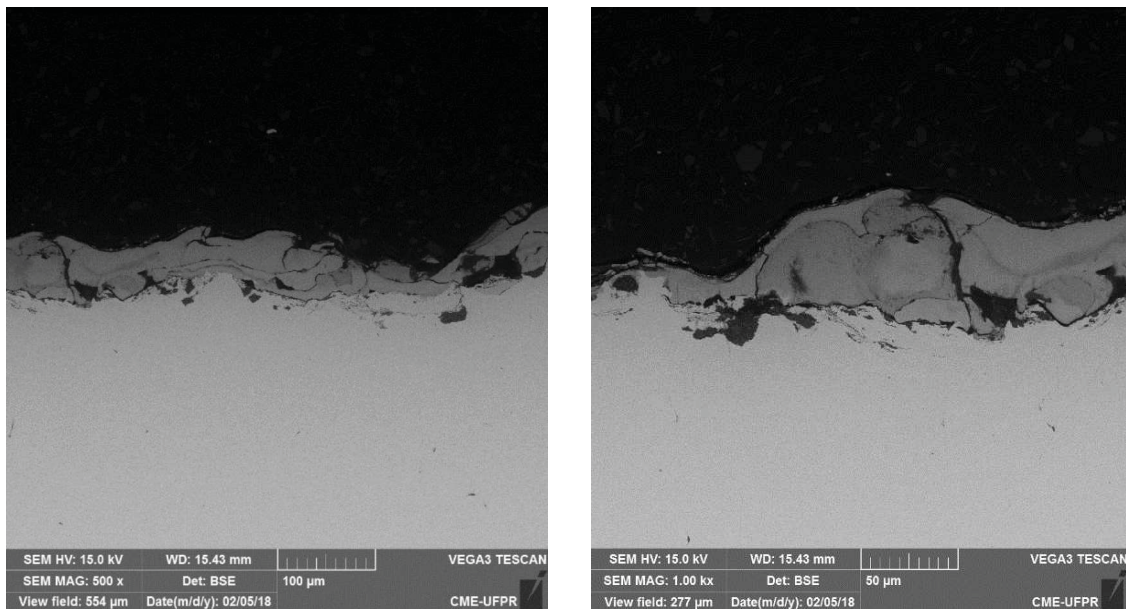
Os revestimentos X1 e X2 sobre o PEEK demonstram características distintas. O revestimento X1 revela uma maior quantidade de partículas fundidas,

permitindo a criação de um revestimento aparentemente mais coeso. Entretanto, acredita-se que devido ao tamanho menor das partículas, a quantidade de material depositado no revestimento X2 tenha sido maior em comparação ao revestimento X1, mesmo seguindo os mesmos parâmetros. Esse fato tende a ocasionar uma menor quantidade de partículas fundidas, pois é suposto que o calor gerado seja dividido por uma massa maior, oriunda do aumento do número de partículas.

4.4 MORFOLOGIAS DOS REVESTIMENTOS POR MEIO DO SEM.

A avaliação do revestimento torna-se relevante pela importância que o mesmo apresenta para as análises morfológicas. Para isto, foi necessário apresentar imagens de seções transversais ao revestimento, permitindo à compreensão da interface substrato/revestimento e desenvolvimento do revestimento. Nas figuras 55 e 56, as amostras com revestimento A1 e A2 sobre SS304 revelam, respectivamente, a seção transversal dos revestimentos.

FIGURA 55 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO A1 SOBRE SS304

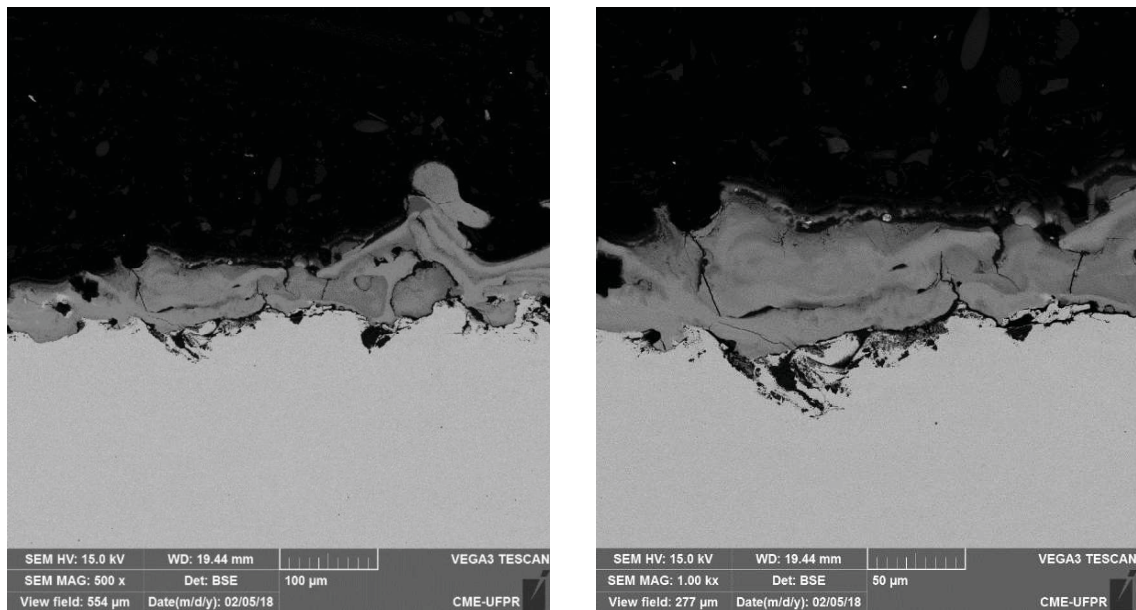


A: Revestimento A1 sobre SS304

B: Revestimento A1 sobre SS304, 1000x.

FONTE: o autor.

FIGURA 56 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO A2 SOBRE SS304



A: Revestimento A2 sobre SS304

B: Revestimento A2 sobre SS304, 1000x.

FONTE: o autor.

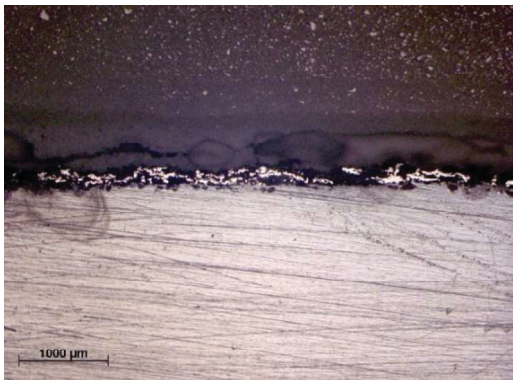
A análise transversal permite a medição da espessura do revestimento, sendo que ambas as amostras tinham revestimentos de espessura semelhantes, aproximadamente 68 microns (μm). No entanto, a preparação inicial da superfície da amostra dificulta a medição da espessura, devido ao perfil de superfície variável causado pelos picos e vales. Lembrando que essa rugosidade cria pontos de ancoragem proporcionando melhor aderência do revestimento ao substrato. Os parâmetros do processo são essenciais para realizar uma boa interface de revestimento com redução dos poros e partículas não fundidas. As Figuras 55 e 56 revelam características importantes do sistema de revestimento/substrato como pontos de ancoragem, partículas fundidas e semi-fundidas e empilhamento adequado das partículas. Embora o revestimento apresente algumas trincas e falhas ocasionais de ancoragem, isso sugere que a espessura pode ser aperfeiçoada, aumentando-a para uniformizar o revestimento. Mudanças nos parâmetros também podem ser realizadas como outra alternativa para suavizar o revestimento.

Os revestimentos X1 e X2 sobre o PEEK apresentaram uma boa interface entre o revestimento e o substrato. Em relação ao revestimento X1 fica visível a identificação de vazios sobre vários pontos do revestimento, muitos deles com intercomunicação. Pensando em uma futura aplicação, essa característica do revestimento tende a favorecer o fluxo de sangue originando mais pontos de

ancoramento para as células. De modo menos acentuado pode-se observar característica semelhante no revestimento X2. Todavia, os vazios são aparentemente de menor tamanho. Esse revestimento, X2, possui camadas mais homogêneas, a sobreposição das partículas contribuiu para um revestimento mais harmonioso.

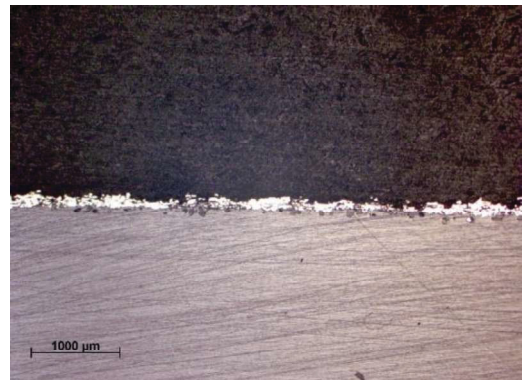
As imagens transversais dos revestimentos X1 e X2 sobre o PEEK podem ser vistas nas figuras 57 a 64. Com objetivo de identificar se os revestimentos possuíam vazios com interligações foi realizada a preparação das amostras de duas formas. O revestimento X1 foi embutido a frio utilizando resina, porque deste modo a resina não ocupa os espaços vazios. Porém, as imagens ficaram um pouco comprometidas por causa da dificuldade de focar no topo do revestimento. Em relação ao revestimento X2 foi utilizado o embutimento a quente, baquelite, com pressão de 150 bar e temperatura de 180 °C.

FIGURA 57 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 2.5X



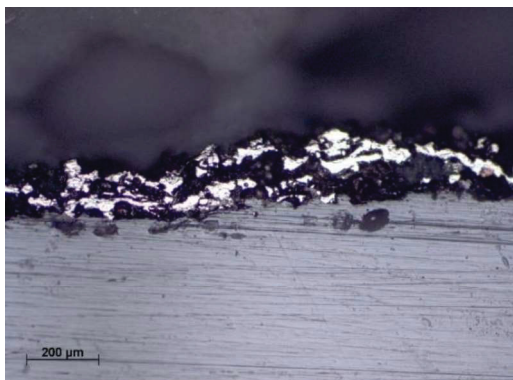
FONTE: o autor.

FIGURA 59 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 2.5X



FONTE: o autor.

FIGURA 58 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 10X



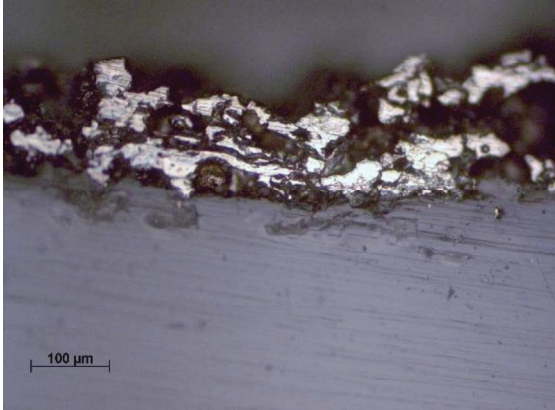
FONTE: o autor.

FIGURA 60 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 10X



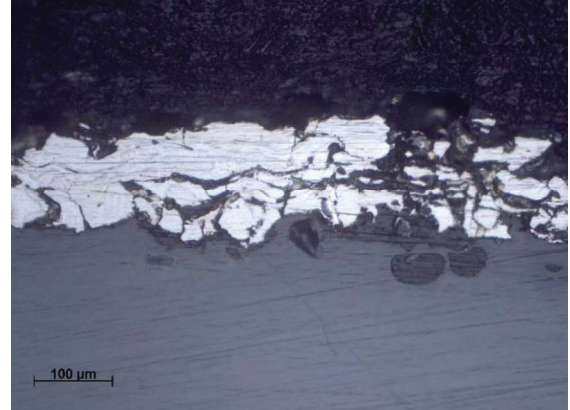
FONTE: o autor.

FIGURA 61 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 20X



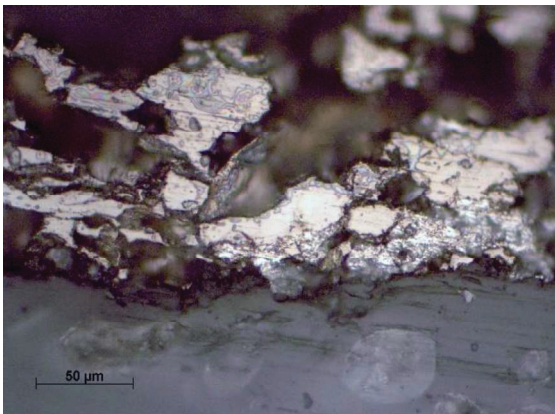
FONTE: o autor.

FIGURA 63 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 20X



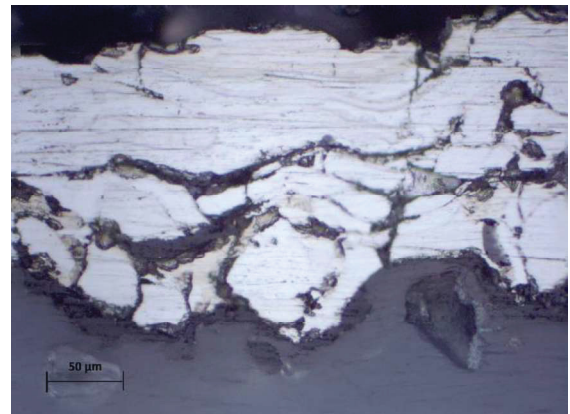
FONTE: o autor.

FIGURA 62 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK, 50X



FONTE: o autor.

FIGURA 64 – IMAGEM TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK, 50X



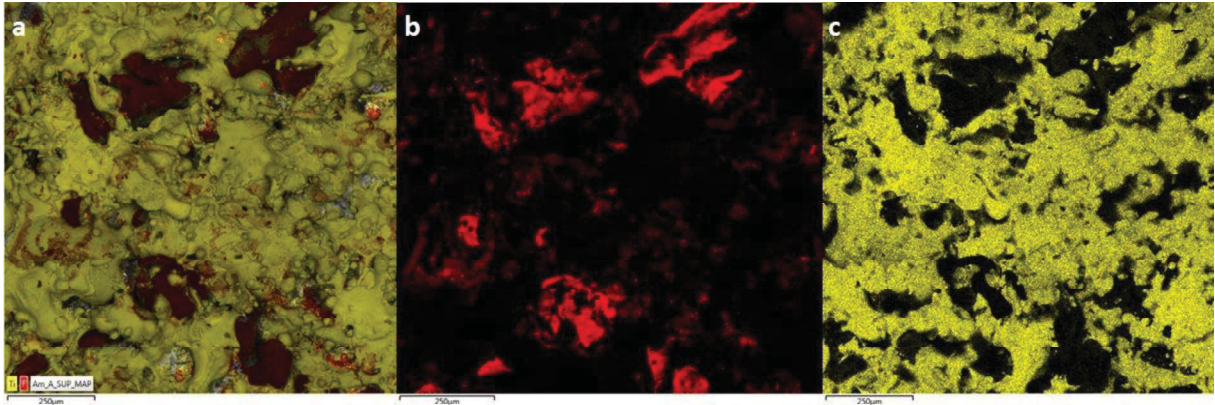
FONTE: o autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA PERMANÊNCIA DOS ELEMENTOS NA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO

Com o objetivo de caracterizar a permanência de PTFE na morfologia do revestimento, buscando a presença de C e F e comprovar a presença de Ti na superfície do revestimento, foi realizada uma avaliação/análise da composição química por EDS. Na figura 65 é possível observar algum aglomerado de F na superfície do revestimento A1 sobre SS304. Apesar disso, a geometria desse mesmo aglomerado pode significar, ou não, a não degradação do PTFE. Não obstante, diversos pontos de F são visíveis de forma separada na superfície. Por outro lado,

verifica-se que há Ti disperso por toda a superfície do revestimento, sendo indicativo de uma distribuição uniforme e coesa dos pós metálicos.

FIGURA 65 – EDS DO REVESTIMENTO A1 SOBRE SS304



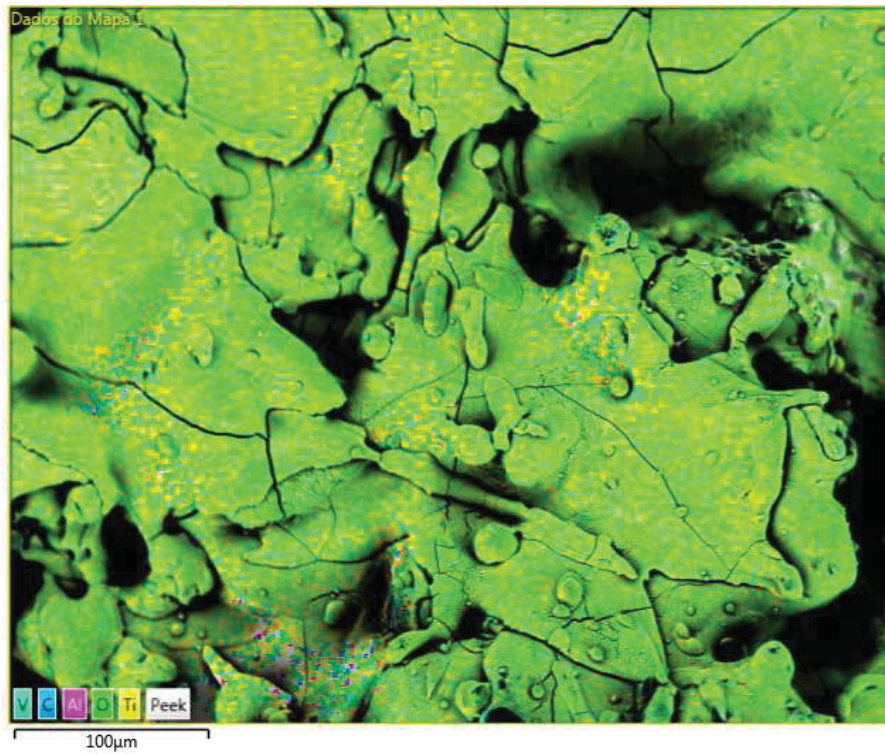
FONTE: o autor.

O mapeamento primário da superfície do revestimento, através das cores, pode ser visualizado na figura 65. Neste sentido, estas cores demonstram diferentes elementos, que indicam a composição da amostra. Assim, a cor vermelha representa o F, como mostra na figura 65 (b). De modo similar, o Ti pode ser identificado na figura 65 (c), sendo representado pela cor amarela.

No processo de AT, as partículas de Ti oxidam, apesar do gás condutor ser inerte. Isso ocorre, predominantemente, pelo contato com o O_2 existente na combustão que transfere as partículas fundidas para o substrato. Além do fluxo de ar comprimido utilizado para proteger o bocal de aspersão de um superaquecimento e do ar ambiente contido na sala.

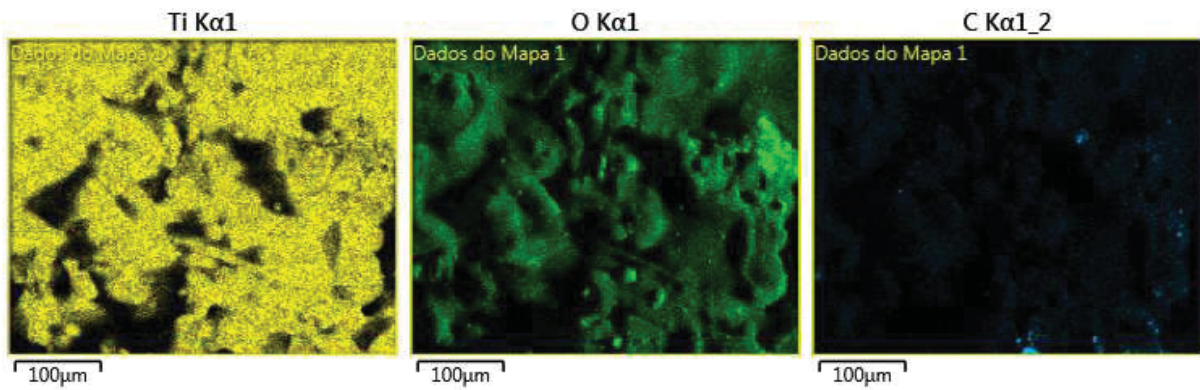
De forma similar, o revestimento X1 sobre o PEEK foi mapeado nas figuras 66 e 67. Optou-se pela realização da análise de EDS por mapa para identificar a distribuição dos materiais por área.

FIGURA 66 – EDS DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK



FONTE: o autor.

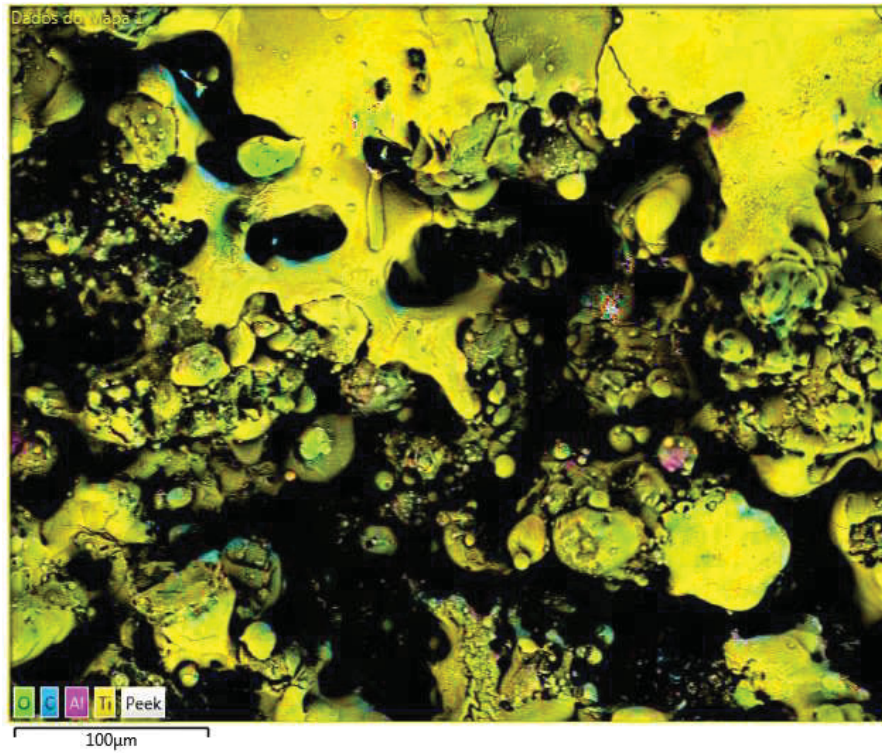
FIGURA 67 – ANÁLISE POR ELEMENTO DO REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK



FONTE: o autor.

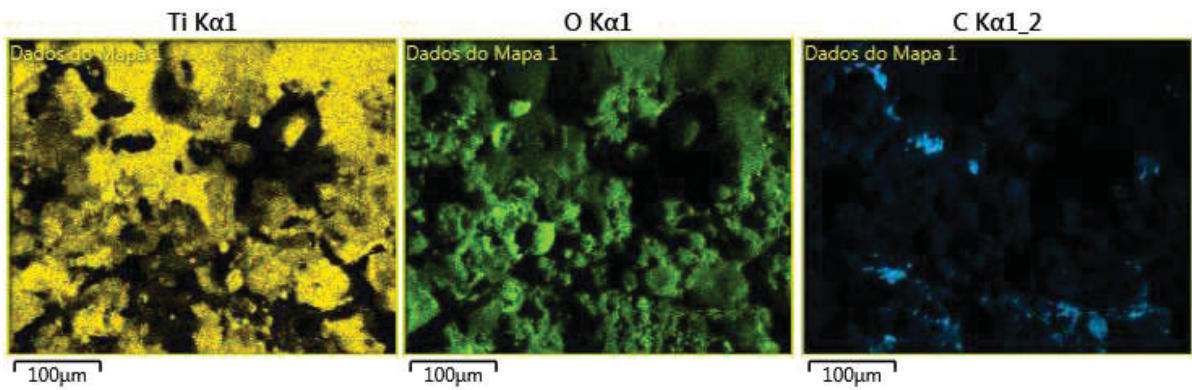
Seguindo a mesma estratégia para o revestimento X2 sobre o PEEK, conforme figuras 68 e 69 .

FIGURA 68 – EDS DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK



FONTE: o autor.

FIGURA 69 – ANÁLISE POR ELEMENTO DO REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK



FONTE: o autor.

Ambos revestimentos apresentaram titânio na superfície, confirmando que o revestimento contém esse material.

4.6 TESTE DA ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO

O adesivo selecionado para garantir a fixação do revestimento precisa passar pelo processo de aquecimento e cura, 160 °C por 4 horas. Para garantir a mesma pré-carga para todas as amostras foi utilizado o dispositivo apresentado na figura 70.

FIGURA 70 – DISPOSITIVO PARA FIXAÇÃO DAS AMOSTRAS



FONTE: o autor.

Todos os revestimentos foram avaliados. O equipamento utilizado realiza a medição da força (tração) em Newton (N). Diante disso, foi necessário calcular em Mega Pascal (MPa) para permitir comparação entre os resultados.

$$Adesão = \frac{Tração (N)}{Área (m^2)}$$

Sendo a Tração a resposta apresentada pelo equipamento e a área calculada da seguinte forma:

Para as amostras cilíndricas, PEEK, a área de interesse foi calculada pela equação abaixo:

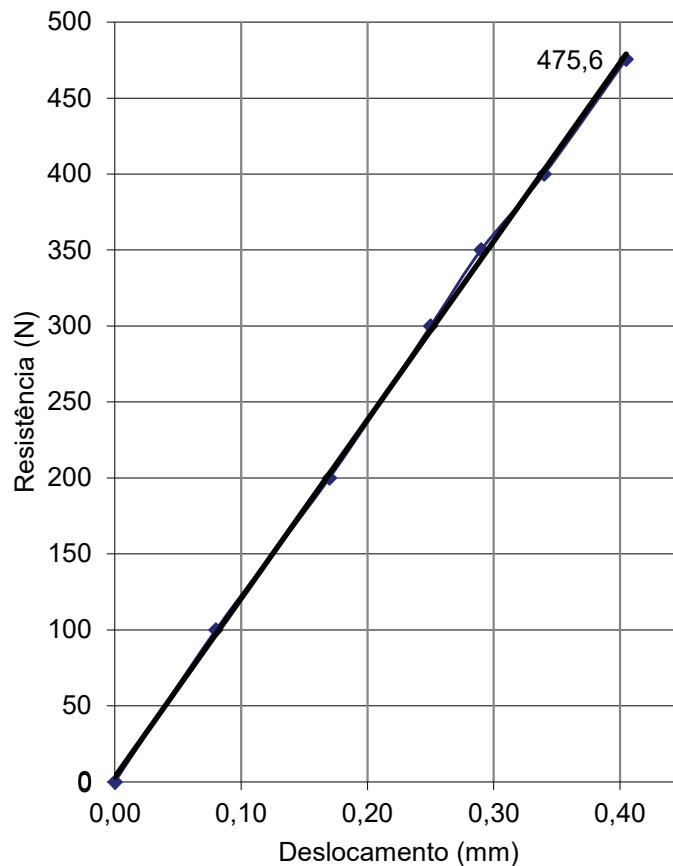
$$Área_{PEEK} = \pi r^2$$

Para as amostras retangulares, SS304, a área de interesse foi calculada multiplicando os lados do retângulo, conforme equação abaixo:

$$Area_{SS304} = ab$$

O revestimento X1 sobre o substrato PEEK apresentou o menor desempenho em relação a Adesão, aproximadamente 2,4 MPa. Conforme apresentado na figura 71.

FIGURA 71 – RESULTADO ADESÃO REVESTIMENTO X1



FONTE: o autor.

O revestimento apresentou ser bastante coeso, demonstrando integridade mesmo após o arrancamento. O modo de falha está apresentado na figura 72.

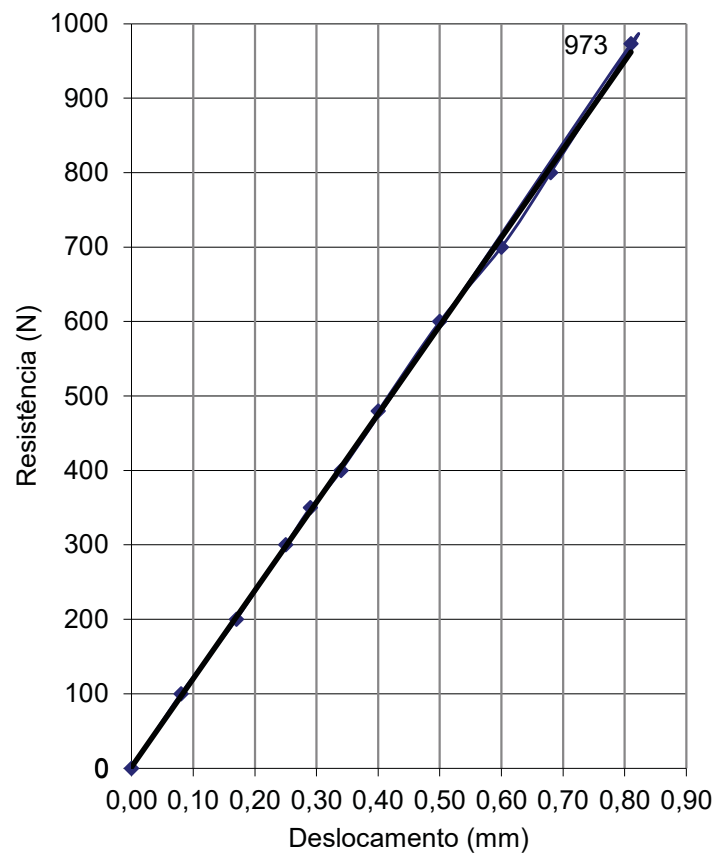
FIGURA 72 – MODO DE FALHA, REVESTIMENTO X1



FONTE: o autor.

Os demais revestimentos suportam carga superior a 4,5 MPa, visto que todas as falhas ocorreram na região da resina e não na interface revestimento/substrato. Conforme apresentado nas figuras 73, 74 e 75.

FIGURA 73 – RESULTADO ADESÃO REVESTIMENTO X2



FONTE: o autor.

FIGURA 74 – MODO DE FALHA, REVESTIMENTO X2



FONTE: o autor.

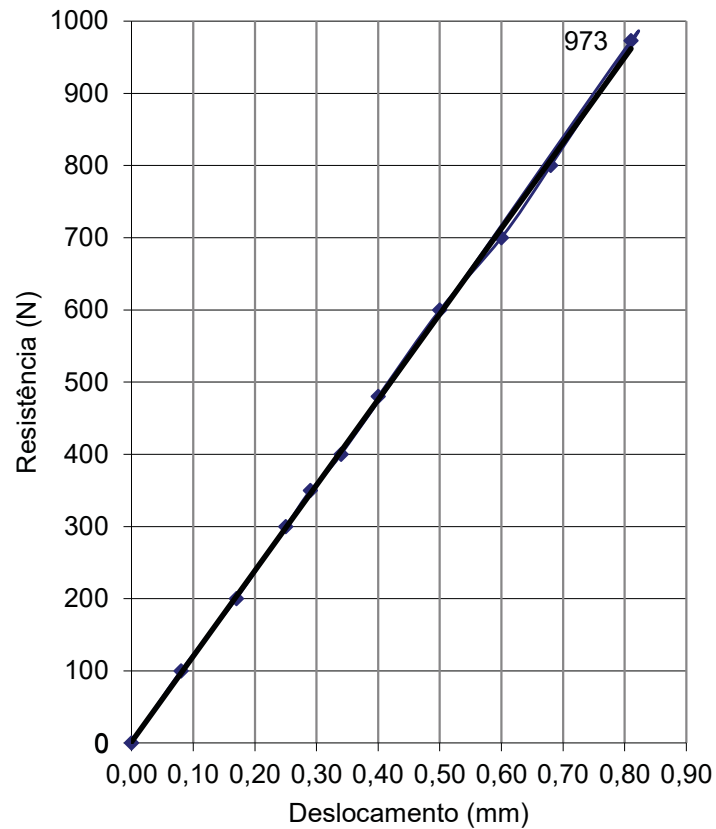
As amostras com revestimento A1 e A2 sobre substratos de SS304 foram recortadas, 5 x 10 mm, para diminuir a área de estudo. Deste modo, a força necessária para falha de adesão durante o teste tende a diminuir. Isto foi necessário devido à expectativa de melhor resposta a adesão desses revestimentos. Além disso, também foi alterada a resina para tentar proporcionar uma resistência maior. Todavia, como esperado o revestimento suportou a carga e a falha ocorreu na resina. A força de 973 N resultou em uma resistência acima de 19 MPa, conforme figuras FIGURA 75 e FIGURA 76.

FIGURA 75 – MODO DE FALHA E ADESÃO, REVESTIMENTOS A1 E A2



FONTE: o autor.

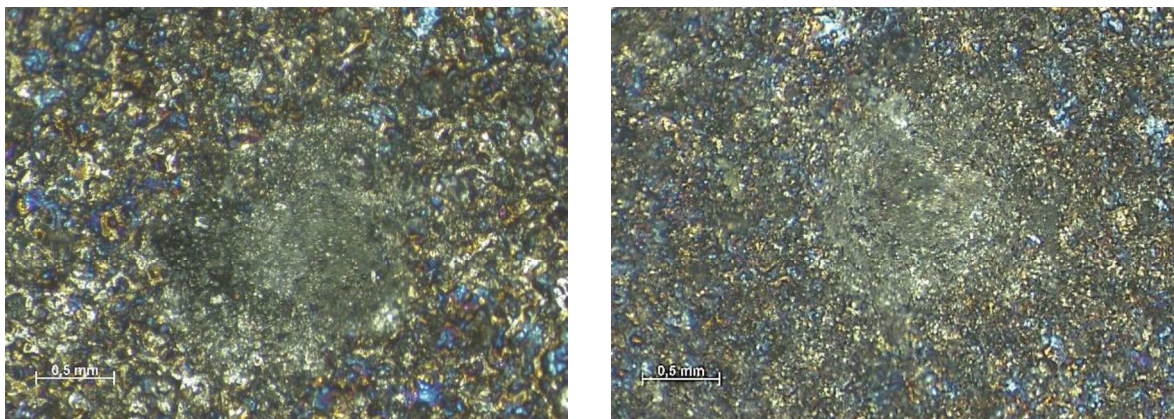
FIGURA 76 – RESULTADO ADESÃO REVESTIMENTO A1 E A2



FONTE: o autor.

Os revestimentos também foram avaliados pelo teste de indentação. Inicialmente foi proposto uma carga de 15 N, porém o resultado da indentação não foi facilmente identificado por ter sido muito superficial. Sugeriu-se aumentar a carga para 30 N, permitindo a comparação entre os revestimentos, conforme figura 77.

FIGURA 77 – INDENTAÇÃO X1 E X2, 30 N

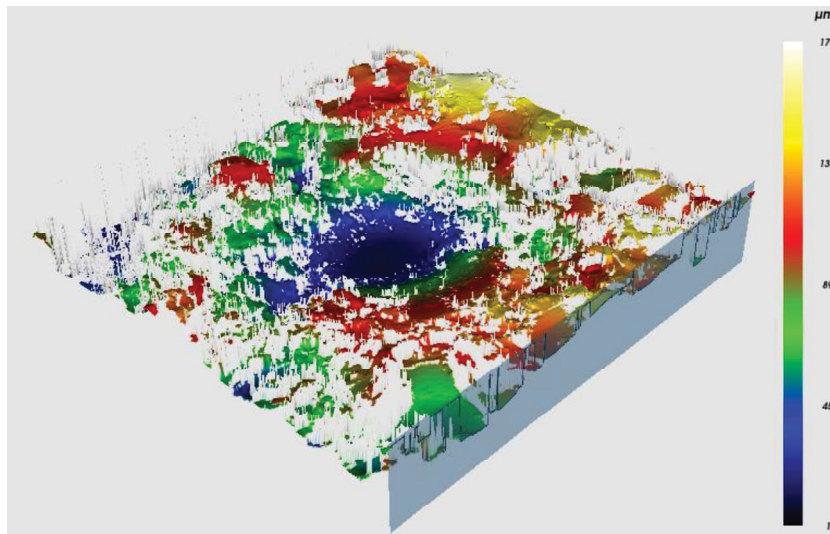


FONTE: o autor.

Não foram observadas diferenças significativas no comportamento dos revestimentos, ao aplicar a carga o revestimento acompanhou a deformação plástica do substrato, PEEK.

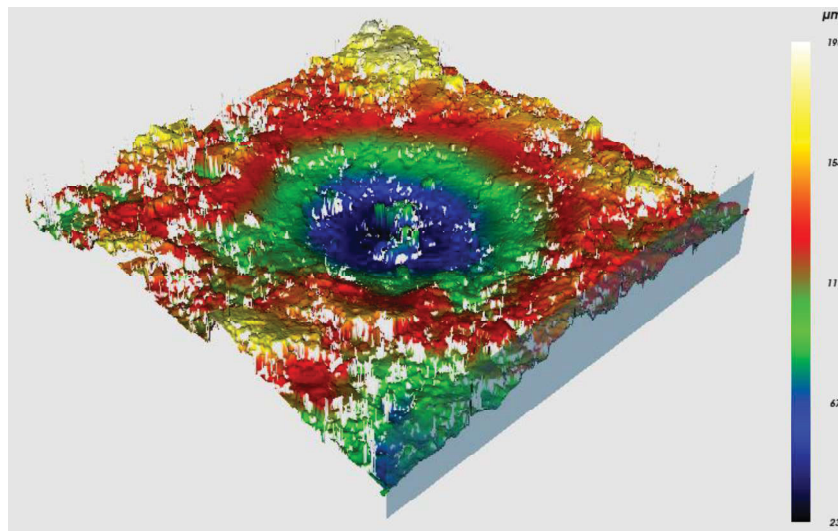
Pode ser visualizado o perfil da superfície dos revestimentos X1 e X2 após a indentação. Os perfis das profundidades resultantes da carga aplicada estão apresentados nas figuras 78 e 79, respectivamente.

FIGURA 78 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO X1, 30 N



FONTE: o autor.

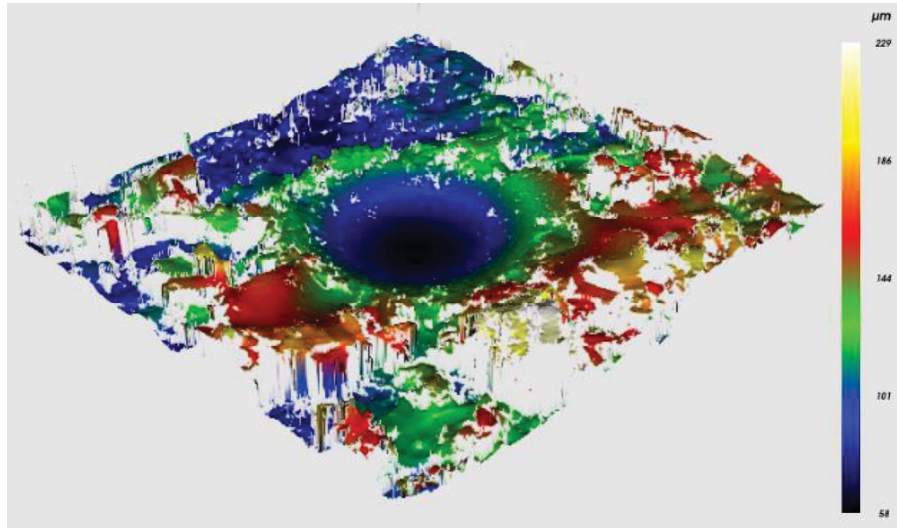
FIGURA 79 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO X2, 30 N



FONTE: o autor.

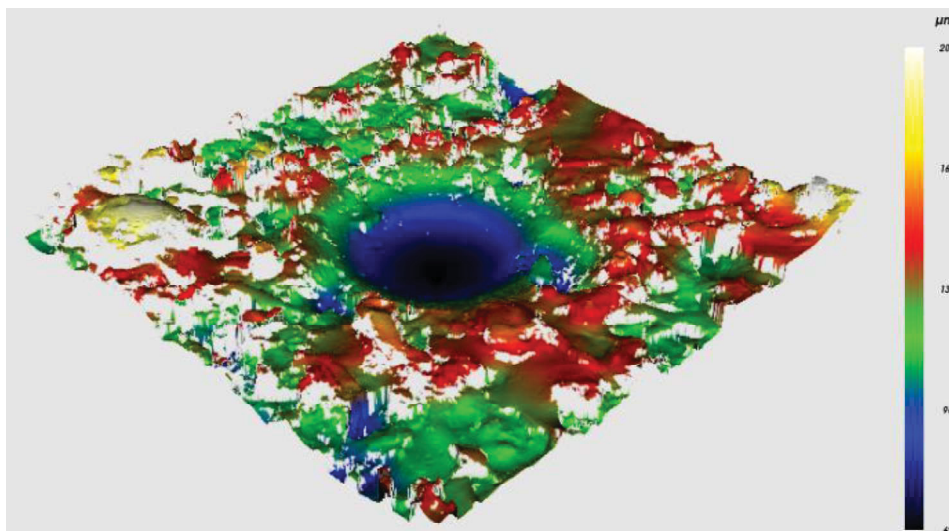
De mesma forma, os revestimentos A1 e A2, após indentação, são apresentados nas figuras 80 e 81. As profundidades são relativamente similares, sendo aproximadamente 43 e 34 μm , respectivamente.

FIGURA 80 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO A1, 30 N



FONTE: o autor.

FIGURA 81 – ANÁLISE DA INDENTAÇÃO A2, 30 N

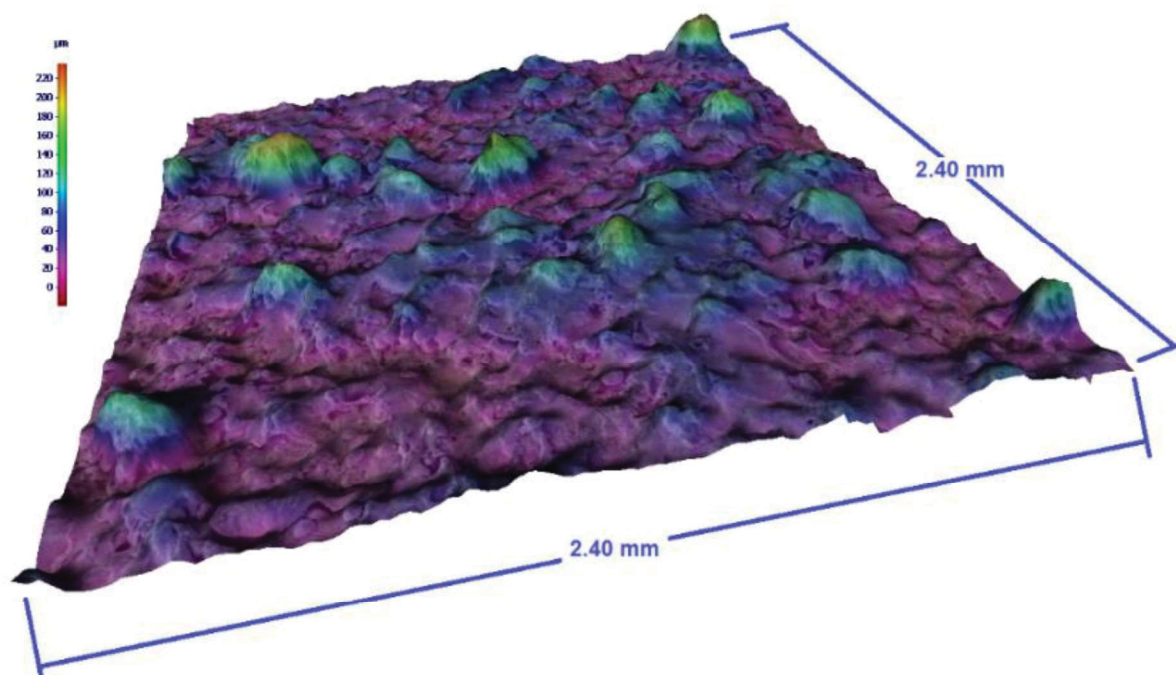


FONTE: o autor.

4.7 ANÁLISE DO PERFIL DE RUGOSIDADE POR MICROSCOPIA CONFOCAL E RUGOSÍMETRO

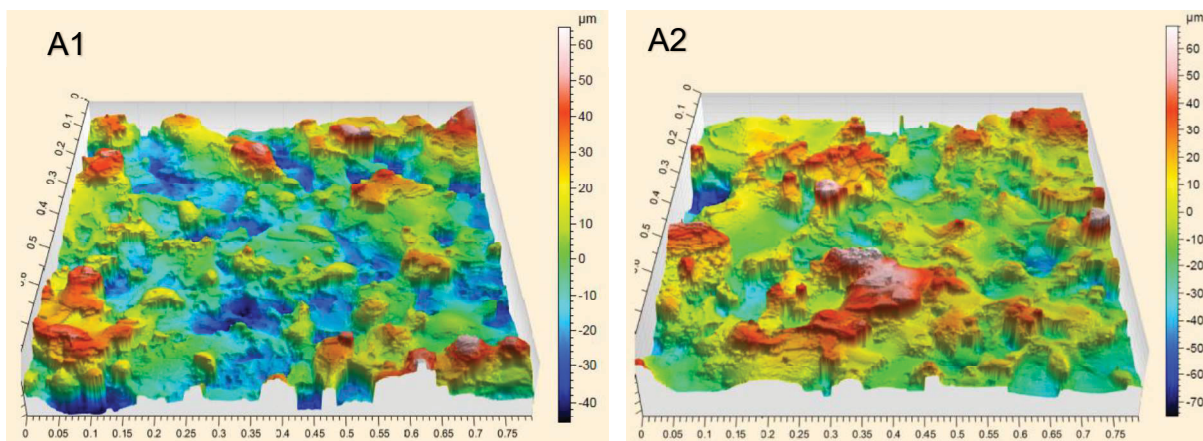
O mapeamento 3D da superfície ilustra a topografia e a rugosidade do revestimento, conforme exemplificado na figura 82. Os dois revestimentos sobre SS304 têm perfil de rugosidade semelhante e estão representadas na figura 83.

FIGURA 82 – MAPEAMENTO 3D - REVESTIMENTO A2



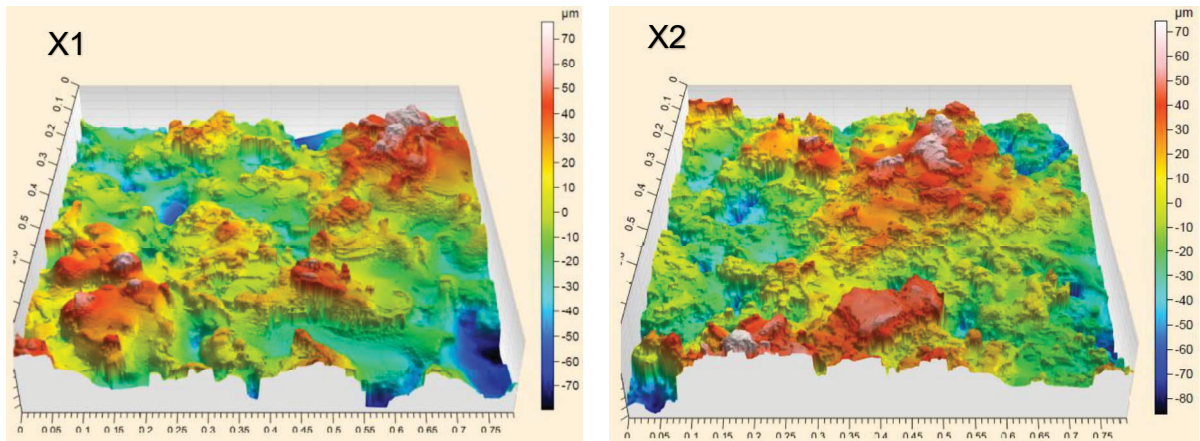
FONTE: o autor.

FIGURA 83 – MAPEAMENTO 3D - REVESTIMENTO A1 E A2



FONTE: o autor.

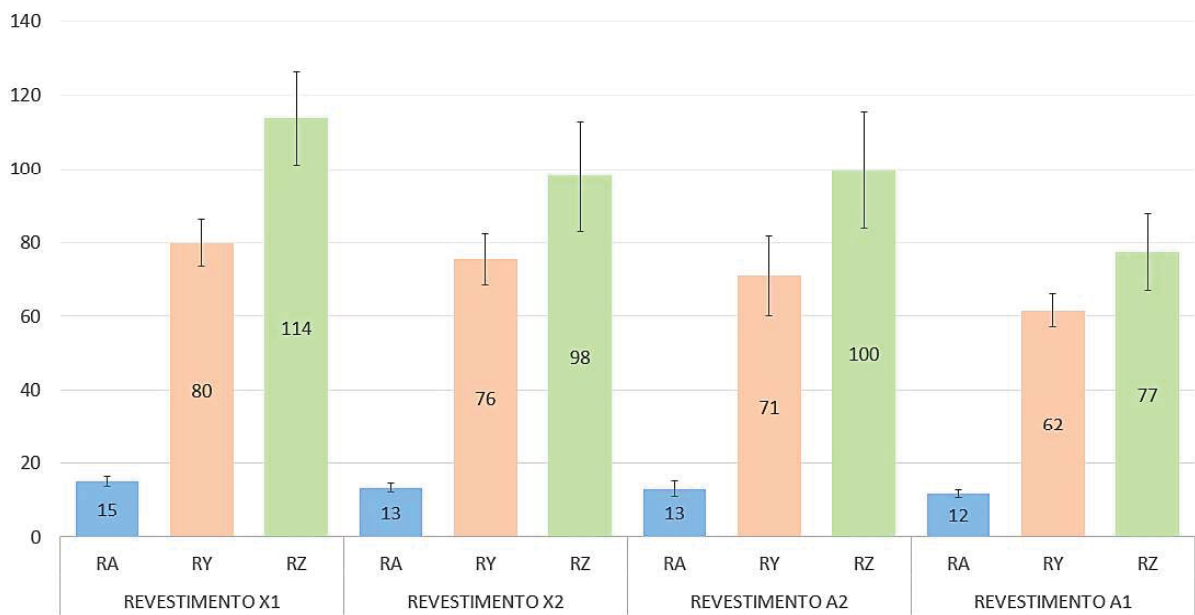
FIGURA 84 – MAPEAMENTO 3D - REVESTIMENTO X1 E X2



FONTE: o autor.

Posteriormente à análise da superfície torna-se possível avaliar/medir alguns parâmetros da própria superfície. Utilizando um rugosímetro, foi realizado 5 medições em cada amostra, sendo utilizado duas amostras de cada revestimento. Em cada medição foi obtida a rugosidade média e rugosidade total, bem como o desvio padrão da medição. A figura 85 apresenta as médias com desvio padrão das medições em microns.

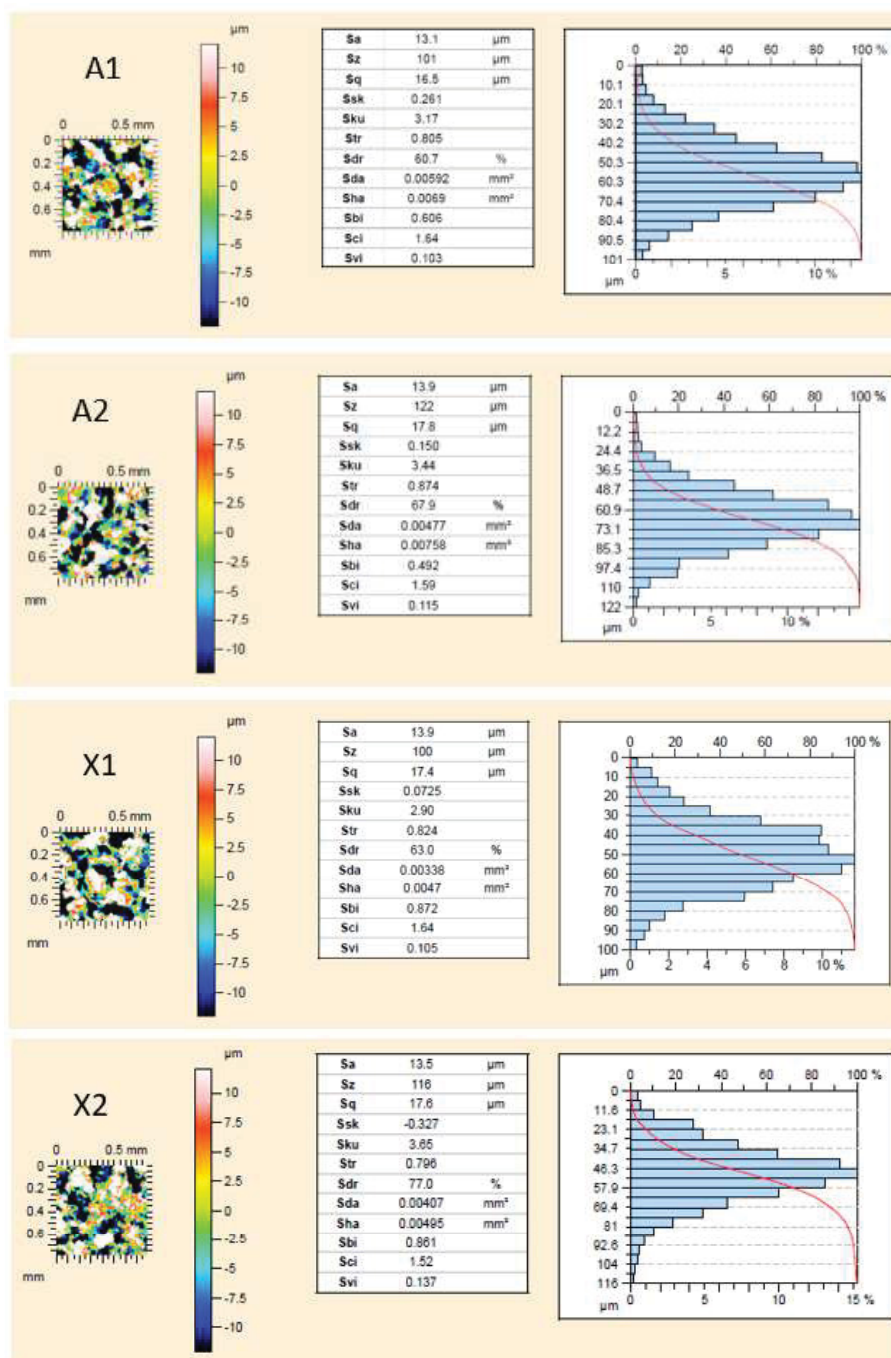
FIGURA 85 – MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO



FONTE: o autor.

Estatisticamente a rugosidade média (Ra e Sa) para todos os revestimentos é semelhante. Entretanto, a máxima distância pico vale (Ry) e a rugosidade média parcial (Rz e Sz) foram afetados pelo tipo de revestimento e substrato. A semelhança do perfil de rugosidade (Sa e Sz) dos revestimentos é comprovada pela medição de forma digital, conforme figura 86. Os demais parâmetros apresentam a distribuição dos valores de rugosidade.

FIGURA 86 – MEDIÇÃO DIGITAL DA RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO



FONTE: o autor.

4.8 TESTE AO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO

Os equipamentos utilizados estão descritos na tabela 16;

TABELA 16 – EQUIPAMENTOS DO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO, EMBALAGEM E ESTERILIZAÇÃO

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO	DATA CALIBRAÇÃO
Autoclave	Systemec	DX-23	26/07/2018
Ultrassom	Sony-Tech	SONI-TOP 416A	Não Aplicável
Seladora	Selapack	SM 25 Plus	Não Aplicável

FONTE: o autor.

Para garantir a não influência de fatores externos, as condições do ambiente foram controladas. Os testes foram realizados em ambiente seco com temperatura de $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

O ciclo do Processo de Higienização, Embalagem e Esterilização foi realizado seguindo o procedimento estabelecido. As figuras abaixo demonstram evidências das etapas do processo.

As amostras de SS304 foram cortadas na dimensão 10 x 10 mm por limitações de espaço nos equipamentos utilizados.

Conforme indicado na etapa de método, o teste inicia pelo processo de limpeza. A figura 87 apresenta um exemplo do processo.

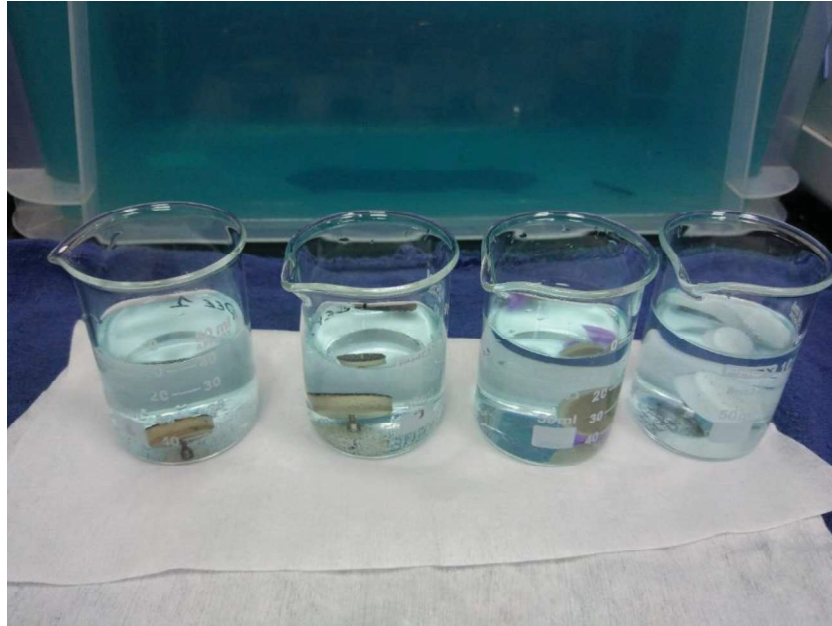
FIGURA 87 – PROCESSO DE LIMPEZA



FONTE: o autor.

Ao fim da etapa de limpeza, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada e iniciou-se o processo de desinfecção, conforme apresentado na figura 88. As amostras não apresentaram falhas ou danos.

FIGURA 88 – PROCESSO DE DESINFECÇÃO



FONTE: o autor.

Após a conclusão do processo de desinfecção, as amostras foram embaladas, conforme figura 89. Não foi identificada falhas ou danos ao revestimento.

FIGURA 89 – PROCESSO DE EMBALAGEM



FONTE: o autor.

Por fim, as amostras foram levadas ao processo de esterilização.

Os revestimentos foram aprovados, todos suportaram o processo de higienização, embalagem e esterilização.

Os revestimentos A1 e A2 sobre o SS304 não apresentaram nenhuma irregularidade.

FIGURA 90 – AMOSTRA DO REVESTIMENTO A1 E A2 SOBRE SS304



FONTE: o autor.

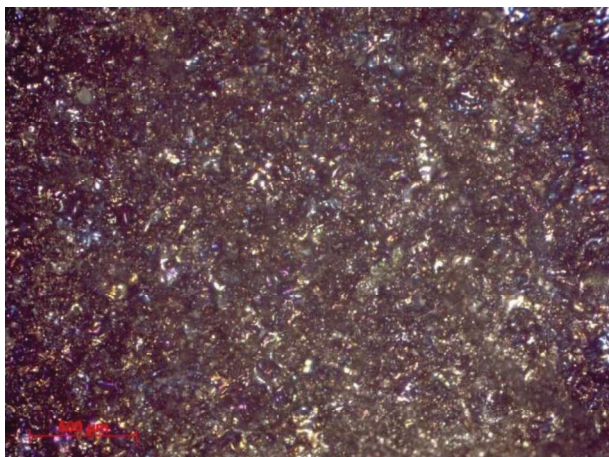
Semelhantemente pode-se observar os revestimentos X1 e X2 sobre o PEEK através da figura 91, 92 e 93 que não há nenhum tipo de irregularidade nas amostras, tais como: deslocamento de revestimento ou manchas.

FIGURA 91 – AMOSTRA DO REVESTIMENTO X2 E X1 SOBRE PEEK



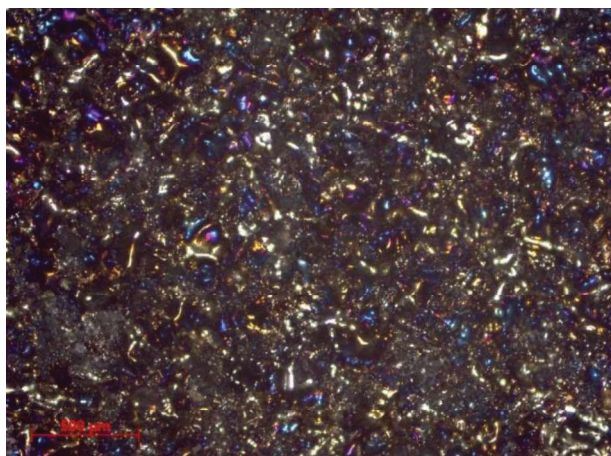
FONTE: o autor.

FIGURA 92 – REVESTIMENTO X2 SOBRE PEEK APÓS ESTERILIZAÇÃO



FONTE: o autor.

FIGURA 93 – REVESTIMENTO X1 SOBRE PEEK APÓS ESTERILIZAÇÃO



FONTE: o autor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Posteriormente aos resultados apresentados, surgem algumas constatações e conclusões. Neste sentido, tornou-se possível realizar a deposição de um revestimento compósito, Ti+PTFE, sobre um substrato metálico através do processo de Aspersão Térmica chama pó. De forma geral, o processo de deposição se mostrou satisfatório para criar um revestimento compósito sobre substrato metálico.

O processo de deposição tradicional precisou ser alterado para se adequar a deposição de titânio sobre polímero, os dois principais pontos foram:

- Resfriamento entre passes tornou-se fundamental para garantir a criação do revestimento e a não degradação do substrato.
- Movimentos radiais foram menos eficientes, sendo aconselhado realizar uma variação axial durante o processo de deposição. Conforme os resultados dos testes, as partículas se sobrepõem mais facilmente neste sentido, além de auxiliar a não degradação do substrato.

A análise EDS detectou a presença de Titânio e Flúor no revestimento A1 e A2, sendo que o primeiro material foi identificado sobre toda a superfície. Além disso, conclui-se que existem diferenças entre os revestimentos, ocasionadas pelas diferenças dos parâmetros de processo, granulometria. Contudo, a variação de parâmetros não trouxe resultados conclusivos em relação a qualidade do revestimento, pois em ambos o objetivo de criar o revestimento foi alcançado.

Pode-se afirmar que é possível depositar titânio sobre polímero pelo processo de aspersão térmica chama pó, todavia os melhores resultados foram sobre o substrato PEEK.

Considerando o processo convencional de aspersão térmica chama pó e as estratégias indicadas neste estudo, não foi possível criar um revestimento sobre o PTFE. Entretanto, partículas de titânio ficaram ancoradas sobre o substrato.

As características do revestimento X1 tende a favorecer o fluxo de sangue originando mais pontos de ancoramento para as células. De modo menos acentuado pode-se observar característica semelhante no revestimento X2. Todavia, todos os revestimentos criados apresentaram cavidades e vazios, as quais demonstram potencial para serem pontos de ancoragem para as células, gerando um ambiente favorável para o crescimento e, conseqüentemente, promotor da osteointegração.

As amostras avaliadas foram aprovadas após 1 ciclo do Processo de Higienização, Embalagem e Esterilização, respeitando o critério de aceitação estabelecido. Todas atendem aos principais processos produtivos de um dispositivo médico.

4.9 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos indicam que o titânio é utilizado com sucesso em odontologia e ortopedia. Quando aplicado como dispositivo invasivo apresenta boa bioatividade, permitindo a formação de osso, quando esse está em contato com a superfície do material. Neste sentido, a deposição de titânio sobre um material polimérico tem grande potencial para conceder essas propriedades ao material de base.

A nível de bioatividade, a superfície do dispositivo tem uma função importante sobre o sistema osso/implante. Por consequência, criar essa superfície de contato utilizando um material consagrado no campo de atuação dos biomateriais para dispositivo médicos permite indicar que o dispositivo também pode potencializar os resultados de bioatividade. Essa avaliação pode ser dada via teste *in vitro* ou teste *in vivo*. Recomenda-se para futuros trabalhos a avaliação dos revestimentos por meio desses testes, além de citológicos e corrosão.

Buscando otimizar os revestimentos, por exemplo diminuir a quantidade de trincas e aumentar a espessura, é recomendado um método estatístico para avaliar o efeito de cada parâmetro.

Por fim, observou-se potencial para utilizar esse revestimento em outras áreas, como: industrial e naval. Diante disso, recomenda-se avaliar a corrosão, o desgaste, a adesão e a estabilidade do revestimento visando promover futuras aplicações.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. **NBR-6405: Rugosidade das superfícies**. Rio de Janeiro, 1988. 9 p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 5832-2: Implantes para cirurgia - Materiais metálicos. Parte 2: Titânio puro**. Rio de Janeiro: Abnt, 2001. 3 p.
- ALAMARA, Kadhim; SABER-SAMANDARI, Saeed; BERNDT, Christopher C.. Splat formation of polypropylene flame sprayed onto a flat surface. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 205, n. 7, p.2518-2524, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.056>.
- ALMEIDA FILHO, Edson de *et al.* Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-cp modificada por aspersão térmica. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 5, p.1129-1232, out. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000500034>.
- ASM HANDBOOK. **Materials Characterization**, Ninth Edition: 10: 297-320, e 323-426. 1992.
- ASTM F1108-14, Standard Specification for Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy Castings for Surgical Implants (UNS R56406), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org
- ASTM F2026-17, Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
- ASTM A276 / A276M-17, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
- ASTM C633-13, Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org
- ASTM C721-15, Standard Test Methods for Estimating Average Particle Size of Alumina and Silica Powders by Air Permeability, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
- BABIAK, Z.; WENZ, T.; ENGL, L. Fundamentals of Thermal Spraying, Flame and Arc Spraying. In: BACH, F.W.; LAARMANN, A.; WENZ, T. **Modern Surface Technology**. Alemanha, Weinheim, Universidade de Hannover: Copyright WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, p. 119-123, 127-133.
- BAGNO, Andrea *et al.* Contact profilometry and correspondence analysis to correlate surface properties and cell adhesion in vitro of uncoated and coated Ti and Ti6Al4V disks. **Biomaterials**, [s.l.], v. 25, n. 12, p.2437-2445, maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.018>.
- BOCCACCINI, A.R. *et al.* Polymer/bioactive glass nanocomposites for biomedical applications: a review. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1764-1776, 2010.

BOYAN, Barbara D. *et al.* The Titanium-Bone Cell Interface In Vitro: The Role of the Surface in Promoting Osteointegration. **Engineering Materials**, [s.l.], p.561-585, 2001. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4_17.

BRÂNEMARK, P. I. Introduction to Osseointegration. In: **Tissue Integrated Prostheses**. Osseointegration in clinical dentistry, Chicago, Quintessence, p.1-6, 1985.

BRAMOWICZ, Miroslaw *et al.* Mechanical properties and fractal analysis of the surface texture of sputtered hydroxyapatite coatings. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 379, p.338-346, ago. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.077>>. Acesso em: 12 out. 2016.

BRAUER, Delia S. *et al.* Fluoride-containing bioactive glasses: Effect of glass design and structure on degradation, pH and apatite formation in simulated body fluid. **Acta Biomaterialia**, [s.l.], v. 6, n. 8, p.3275-3282, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.01.043>.

BRUNETTE, Donald M., *et al.* (ed.). Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. **Springer Science & Business Media**, 2012.

BUSER, Daniel *et al.* Long-term evaluation of non-submerged ITI implants. Part 1: 8-year life table analysis of a prospective multi-center study with 2359 implants. **Clinical Oral Implants Research**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.161-172, jun. 1997. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0501.1997.080302.x>.

CARVALHEIRA, Pedro de Figueiredo Vieira. **Combustão: Propriedades dos Gases e Teoria Cinética dos Gases**. Coimbra: Universidade de Coimbra DEM-FCTUC, 2012. 38 slides, color.

CICERO, S. *et al.* Failure analysis of a hip implant by using the FITNET fitness for service procedure. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 74, p. 688-702, 2007.

CORAÇA, D.C. *et al.* Osteointegration of poly(L-lactic acid) PLLA and poly(L-lactic acid) PLLA/poly(ethylene oxide) PEO implants in rat tibiae. **J. Mater. Sci.: Mater. Med.** v. 19, p. 2699-2704, 2008.

COSTA, Tatiana Cidral da. **Avaliação da interface osso-implante em superfícies de Ti6Al4V e do aço ISO 5832-9 tratadas eletroquimicamente**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-graduação - Pipe, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Cap. 3.

DASMAH, Amir *et al.* Integration of fluoridated implants in onlay autogenous bone grafts – An experimental study in the rabbit tibia. **Journal Of Cranio-maxillofacial Surgery**, [s.l.], v. 42, n. 6, p.796-800, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcms.2013.11.014>.

DAVIES, J.R. **Handbook of Materials for Medical Devices**, ASM International, 2003, doi: 10.1361/hmmd2003p001.

DUPONT FLUOROPRODUCTS (Org.). **Teflon PTFE fluoropolymer resin: Properties Handbook**. U.s.a: Dupont Fluoroproducts, [2016]. 34 p. Reorder No.: H-37051-3.

EBNESAJJAD, Sina. Surface Preparation of Metals. **Handbook Of Adhesives And Surface Preparation**, [s.l.], p.83-106, 2011. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-4377-4461-3.10006-9>.

EBNESAJJAD, Sina. Polytetrafluoroethylene. **Expanded Ptfе Applications Handbook**, [s.l.], p.9-24, 2017a. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-4377-7855-7.00002-x>.

EBNESAJJAD, Sina. Medical and Surgical Applications of Expanded PTFE. **Expanded Ptfе Applications Handbook**, [s.l.], p.193-211, 2017b. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-4377-7855-7.00009-2>.

EBNESAJJAD, Sina, 7 - Properties, Characteristics, and Applications of Expanded PTFE (ePTFE) Products, In *Plastics Design Library*, William Andrew Publishing, Oxford, 2017c, Pages 163-170, **Expanded PTFE Applications Handbook**, ISBN 9781437778557, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7855-7.00007-9>.

ESPALLARGAS, N.. Introduction to thermal spray coatings. **Future Development Of Thermal Spray Coatings**, [s.l.], p.1-13, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-85709-769-9.00001-4>.

FAN, Xin *et al.* Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 19, n. 2, p.347-352, abr. 2009. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(08\)60276-](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(08)60276-)

GROSS, Kārlis A.; BERNDT, C.c.. Thermal Spraying of Hydroxyapatite for Bioceramic Applications. **Key Engineering Materials**, [s.l.], v. 53-55, p.124-129, 1991. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.53-55.124>.

GRUNER, Heiko. Thermal Spray Coatings on Titanium. **Engineering Materials**, [s.l.], p.375-416, 2001. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4_12.

HALLAB, Nadim James; JACOBS, Joshua James. Chapter II.5.6 Orthopedic Applications. In: RATNER, Buddy D. *et al.* **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2013. Cap. II.5.6. p. 841-878. ISBN: 978-0-12-374626-9.

HOBKIRK, John A.; WATSON, Roger; SEARSON, Lloyd. **Introducing Dental Implants**. London: Churchill Livingstone, 2003. 184 p. ISBN: 9780702059339.

JIA, Zhengmei *et al.* Flame spray fabrication of polyethylene-Cu composite coatings with enwrapped structures: A new route for constructing antifouling layers. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 309, p.872-879, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.071>.

JUSIMED. **Produtos**. Disponível em: <<http://www.jusimed.com.br/site/pt-br/produtos>>. Acesso em: 24 fev. 2019.

LEIVO, E. *et al.* Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 49, n. 1, p.69-73, jan. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.011>.

LYE, Kok Weng *et al.* Bone Cements and Their Potential Use in a Mandibular Endoprosthesis. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, [s.l.], v. 15, n. 4, p.485-496, dez. 2009. Mary Ann Liebert Inc. <http://dx.doi.org/10.1089/ten.teb.2009.0139>.

KELLER, John C. *et al.* Characterizations of titanium implant surfaces. III. **Journal of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 28, n. 8, p.939-946, ago. 1994. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820280813>.

KHOR, K. A.; CHEANG, P.; WANG, Y.. The thermal spray processing of HA powders and coatings. **Jom**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.51-57, fev. 1997. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02915482>.

KOKUBO, T. *et al.* Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. **Journal Of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 24, n. 6, p.721-734, jun. 1990. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820240607>.

LIU, Xiang Dong *et al.* **Functional Materials And Biomaterials**. Berlin: Springer-verlag, 2007. 243 p. (Advances in Polymer Science 209). ISBN: 3540715088,978-3-540-71508-5.

LIU, Xuanyong; CHU, Paul K.; DING, Chuanxian. Surface nano-functionalization of biomaterials. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 70, n. 3-6, p.275-302, nov. 2010. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.013>>. Acesso em: 12 out. 2016.

LU, Xiong; LENG, Yang. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid. **Biomaterials**, [s.l.], v. 26, n. 10, p.1097-1108, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.05.034>.

MÄNDL, S; RAUSCHENBACH, B. Improving the biocompatibility of medical implants with plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v.156, p. 76-283, 2002.

MAXIMO, Felipe Silveira *et al.* Análise da superfície e osseointegração de implantes dentários com superfícies biomiméticas contendo Ca, Mg e F. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.196-203, mar. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160001.0017>

MEDACTA INTERNACIONAL. **HIP REPLACEMENT**. Disponível em: <https://www.medacta.com/EN/hip-replacement>>. Acesso em: 28 jan. 2018.

NUNES, J. *et al.* In Vitro Behavior and Surface Morphology of Modified 316L Stainless Steel Stents. **Microscopy And Microanalysis**, [s.l.], v. 14, n. 3, p.35-36, set. 2008. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s1431927608089307>.

NUNES, J.; PIEDEDE, A.p.. Nanoindentation of functionally graded hybrid polymer/metal thin films. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 284, p.792-797, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.009>.

N.N.: Guide to Engineered Materials. In: **Advanced Materials & Processes**, 159 (12), Dec, 2001.

OJIMA, Iwao (Ed.). **Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. 640 p. ISBN 978-1-4051-6720-8.

OLIVEIRA, Antônio *et al.* Characterization of titanium coatings on substrate of PEEK, poly (ether-etherketone), applied through thermal spray process for implant applications. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.66-70, 21 jun. 2015. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v34i2.994>.

OSHIDA, Yoshiki. **Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials**. 2. ed. Indianapolis: Elsevier, 2013. 500 p.

OSTEOMED. **Produtos**. Disponível em: <<http://osteomedimplantes.com/produto/>>. Acesso em: 24 fev. 2019.

PAREDES, Ramón S. Cortés. **ASPERSÃO TÉRMICA**. Curitiba: Departamento de Engenharia Mecânica da Ufpr, 2015. 107 slides, color.

PAREDES, R.s.c.; AMICO, S.c.; D'OLIVEIRA, A.s.c.m.. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 200, n. 9, p.3049-3055, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.200>.

PAOLI, Marco-aurelio de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [s. L.]: Chemkeys, 2008. 227 p. Editado por João Carlos de Andrade.

PAWLOWSKI, Lech. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition**. 2. ed. Villeneuve D'ascq: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. 646 p. ISBN: 978-0-471-49049-4.

PERIAGO, R. Z. Osteointegración en amputados de miembros. **Rehabilitación (Madr)**, v. 41, n. 4, p. 180-184, 2007.

PETROBRAS. **N-2568**: Revestimentos Metálicos Anticorrosivos Depositados por Aspersão Térmica. C ed. [s. L.]: Contec, 2016. 64 p.

PIEIDADE, A.P.; NUNES, J.; VIEIRA, M.T. Thin films with chemically graded functionality based on fluorine polymers and stainless steel. **Acta Biomaterialia**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.1073-1080, jul. 2008. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2008.02.023>>. Acesso em: 12 out. 2016.

POITOUT, Dominique G. Bone as Biomaterial. **Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics**, [s.l.], p.3-10, 2016. Springer London. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-84882-664-9_1.

PREVER, Elena Maria Brach del *et al.* UHMWPE for arthroplasty: past or future?. **Journal of Orthopaedics and Traumatology**, [s.l.], v. 10, n. 1, p.1-8, 24 dez. 2008. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10195-008-0038-y>.

PULEO, David A. *et al.* Osteoblast responses to orthopedic implant materials in vitro. **Journal of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.711-723, jun. 1991. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820250603>.

RATNER, Ed. R. D. *et al.* **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 3. ed. Oxford: Elsevier, 2013. 1555 p.

RIBEIRO, Carla de Oliveira. **Comportamento de proteínas em stents vasculares modificados por pulverização catódica**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica, Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2009.

RODRIGUES, Luciano Brito. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, [s.l.], v. 9, n. 2, p.63-76, 4 out. 2013. UNISINOS - Universidade do Vale do Rio Dos Sinos. <http://dx.doi.org/10.4013/ete.2013.92.02>.

SAMPATH, S.; MCCUNE, R. Thermal-Spray Processing of Materials. **Mrs Bulletin**, [s.l.], v. 25, n. 07, p.12-13, jul. 2000. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2000.117>.

SCHOOP, M (1912) German Patent No 2585 005

SHALABI, M; WOLKE, J.G.C; CUIJPERS, V.M.J.I; JANSEN, J.A. Evaluation of bone response to titanium-coated polymethylmethacrylate resin (PMMA) implants by X-ray tomography. **J. Materi. Sci.: Mater. Med.** v. 18, p. 2033-2039, 2007.

SHRIDHAR, Puneeth *et al.* A Review of PMMA Bone Cement and Intra-Cardiac Embolism. **Materials**, [s.l.], v. 9, n. 10, p.821-835, 6 out. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9100821>.

SICHANI, Hesam Rezvani *et al.* The effect of APS parameter on the microstructural, mechanical and corrosion properties of plasma sprayed Ni-Ti-Al intermetallic coatings. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 309, p.959-968, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.051>.

SILVA, Viviane Viana. Aplicação de biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo. **Revista Saúde e Meio Ambiente – Resma**, Três Lagoas, v. 5, n. 2, p.14-27, ago. 2017. ISSN: 2447-8822.

SINHA RK *et al.* Surface composition of orthopaedic implant metals regulates cell attachment, spreading, and cytoskeletal organization of primary human osteoblasts in vitro. *Clin Orthop Rel Res* 305:258-272. 1994.

SUCHARSKI, G. B. **Estudo da erosão por cavitação sobre diferentes morfologias de revestimentos de FeMnCrSiB aplicados por aspersão térmica chama FS e HVOF com tratamento de shot peening**. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

SULZER METCO. An Introduction to Thermal Spray. Caderno informativo do fabricante. V.4, 2013.

SUN, Limin *et al.* Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. **Journal Of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 58, n. 5, p.570-592, 2001. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.1056>.

TONDELA, João Paulo dos Santos. **Filmes Finos de Titânio-Zircônio Nanoestruturados para Osteointegração**. 2014. 222 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências da Saúde Ramo de Medicina Dentária, Especialidade de Prótese Fixa, Faculdade de Medicina, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

VARDELLE, Armelle *et al.* The 2016 Thermal Spray Roadmap. **Journal Of Thermal Spray Technology**, [s.l.], v. 25, n. 8, p.1376-1440, dez. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-016-0473-x>.

VAZ, A.P. **Caracterização da superfície de implantes de Ti**. Curitiba, 2007, 77f. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Mecânica), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

VDI 3198, Coating (CVD, PVD) of cold forging tools. VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.

VRANCEANU, D.m. *et al.* Osseointegration of sputtered SiC-added hydroxyapatite for orthopaedic applications. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 8, p.10085-10093, jun. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.114>>. Acesso em: 12 out. 2016.

WOLNER, C; et. al. Possible reasons for the unexpected bad biocompatibility of metal-on-metal hip implants. **Materials Science and Engineering C**; v. 26, p. 34-40, 2006.