

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA  
E INFORMÁTICA INDUSTRIAL**

**CATARINA ALZIRA MONTENEGRO PEDDIS TORRES**

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO EM  
IMPLANTES DENTÁRIOS**

**TESE**

**CURITIBA**

**2021**

**CATARINA ALZIRA MONTENEGRO PEDDIS TORRRES**

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO EM  
IMPLANTES DENTÁRIOS**

**Characterization of Titanium Alloys in  
Dental Implants**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Doutor em Ciências” – Área de Concentração: Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Sergei Anatolyevich Paschuk

**CURITIBA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor (es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Curitiba**



CATARINA ALZIRA MONTENEGRO PEDDIS TORRES

### **CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO EM IMPLANTES DENTÁRIOS**

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutora Em Ciências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Engenharia Biomédica.

Data de aprovação: 26 de Março de 2021

Prof Sergei Anatolyevich Paschuk, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Claudia Marino, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Prof Hugo Reuters Schelin, Doutorado - Instituto de Pesquisa Pele Pequeno Principe - Ipppp

Prof.a Janine Nicolosi Correa, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Joaquim Teixeira De Assis, Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro (Ufrj)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 26/03/2021.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o amado da minha alma. Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente.

Ao CPGEI, pelo suporte a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Sergei Paschuk, pela orientação, apoio e confiança depositada no meu trabalho.

Ao implantodontista Felipe Caprillhone pelos implantes cedidos para pesquisa.

Ao Prof. Dr. Natanael Henrique Ribeiro Mattos pelos implantes cedidos para pesquisa.

Ao Dr. Guilherme Soares Zahn e Dra. Mitiko Saiki do Laboratório de Análises por Ativação Neutrônica (IPEN – CNEN/SP), pela contribuição com as análises por NAA feita para pesquisa.

Ao professor Dr. Luis Cesar Fontana e seu aluno de mestrado Lucas Kunicki do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (UDESC/SC), pela contribuição com as análises por XPS para a pesquisa.

Agradeço a todos os membros da banca, Dr. Joaquim Teixeira de Assim (UERJ), Dra Cláudia Eliana Bruno Marino (UFPR), Dra. Janine Nicolosi Corrêa (UTFPR), Dr. Hugo Reuters Schelin (Instituto De Pesquisa Pele Pequeno Principe – IPPPP) por aceitarem meu convite e pela valiosa contribuição.

Aos colegas de laboratório pelas colocações e incentivo.

À minha família, pelo incentivo aos estudos, pela força e por acreditarem em mim.

Ao meu esposo Elias Torres pelo amor dedicado e ao meu amado filho Rodrigo Torres, colaborador e companheiro nas madrugadas de estudo.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

TORRES, Catarina Alzira Montenegro Peddis. CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO EM IMPLANTES DENTÁRIOS. 2021. 115 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Uma liga biológica ideal para implantes dentários deve ter alta biocompatibilidade, o que significa que tal material não deve provocar resposta adversa grave ao tecido. Os implantes dentários são geralmente comercializados como titânio comercialmente puro (Ticp) devido às suas excelentes propriedades mecânicas e físicas. Entretanto, algumas vezes outras ligas são empregadas e, conseqüentemente, é essencial estudar os elementos químicos presentes que possam trazer prejuízos à saúde. Considerando os fatos, apesar das normas de fabricação para implantes dentários buscarem promover a padronização quanto ao tipo e limite de percentual para cada metal agregado às ligas, se faz necessário definir os critérios de análises de validação de implantes, além das normas de fabricação para registro desses materiais. Nesse sentido, o presente trabalho buscou caracterizar o tipo de liga e elaborar uma proposta de protocolo de controle de qualidade continuada para os implantes dentários. Foram analisados 33 implantes de marcas diferentes, novos e usados, para avaliar sua composição. Para caracterização de ligas e identificação de elementos foi utilizada a técnica de EDXRF. Este método permite realizar a análise qualitativa e quantitativa dos materiais utilizando os espectros de raios X característicos emitidos pelos elementos presentes nas amostras de metal. A montagem experimental foi baseada em um tubo de raios X, modelo Mini X com alvo Au e detector X-123SDD (AMPTEK) e um colimador de Cu de 0,5 mm, o qual otimizou as análises devido às características geométricas e topográficas das amostras. As técnicas complementares de EDS e XPS serviram para respaldar os resultados da técnica principal. A técnica de ativação por nêutrons foi usada para estabelecer o padrão de calibração para a análise quantitativa para técnica de EDXRF. Com base na caracterização dos implantes analisados nesta pesquisa e pelo cruzamento dos resultados obtidos pela técnica principal e as complementares, foi possível inferir que os implantes não são de Ticp nem Ti6Al4V, uma vez que os percentuais de elementos específicos como Ti, Al e V são incompatíveis para essa classificação. Para o Ti os maiores percentuais foram de  $98,9 \pm 1,5\%$  e  $98,0 \pm 1,4\%$ . O maior percentual de Al e V nas amostras foi de  $0,004 \pm 0,0005\%$  e  $1,3 \pm 0,01\%$ , respectivamente. Os implantes analisados são de uma liga de Ti contendo Al, V, Cr, Ni, Cu e Fe. Esses resultados das ligas analisadas, diferente do padrão esperado para Ticp e da liga Ti6Al4V, enfatizam a necessidade da implementação do protocolo de controle de qualidade proposto para atestar o tipo de liga de Ti e garantir as boas práticas de fabricação desse tipo de biomaterial.

**Palavras-chave:** Controle de qualidade. Florescência de raios -X. Implantes dentários. Ligas de Ti. XPS.

## ABSTRACT

TORRES, Catarina Alzira Montenegro Peddis. CHARACTERIZATION OF TITANIUM ALLOYS IN DENTAL IMPLANTS.2021. 115 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

An ideal biological alloy for dental implants must have very high biocompatibility, which means that such material should not provoke any serious adverse tissue response. Dental implants are generally marketed as commercially pure titanium (Ticp) due to their excellent mechanical and physical properties. However, sometimes other alloys are employed and consequently it is essential to study the chemical elements present in those alloys that could bring prejudice for the health. Considering the facts, although the manufacturing standards for dental implants seek to promote standardization as to the type and percentage limit for each metal added to the alloys, it is necessary to define the criteria for analyzing the validation of implants, in addition to the manufacturing standards for registration of these materials. In this sense, the present work sought to characterize the type of alloy and elaborate a proposal for a continuous quality control protocol for dental implants. Present work investigated 33 dental implants already used and without model or brand registration for evaluated the composition. For alloy characterization and identification of elements it was used EDXRF technique. This method allows to perform the qualitative and quantitative analysis of the materials using the spectra of the characteristic X-rays emitted by the elements present in the metal samples. The experimental setup was based on one X- ray tube, Mini X model with Au target and X-123SDD detector (AMPTEK) and a 0.5 mm Cu collimator, developed due to specific sample geometrical and topography characteristics. The complementary techniques of EDS and XPS served to support the results of the main technique. The neutron activation technique was used to establish the calibration standard for the quantitative analysis for EDXRF technique. Based on the characterization of the implants analyzed in this research and the crossing of the results obtained by the main technique and the complementary ones, it was possible to infer that the implants are not of Tip or Ti6Al4V, since the percentages of specific elements such as Ti, Al and V are incompatible for this classification. For Ti, the highest percentages were  $98.9 \pm 1.5\%$  and  $98.0 \pm 1.4\%$ . The highest percentage of Al and V in the samples was  $0.004 \pm 0.0005\%$  and  $1.3 \pm 0.01\%$ , respectively. The implants analyzed a Ti alloy containing Al, V, Cr, Ni, Cu and Fe. These results from non-standard alloys expected for Ticp emphasize the need to implement the proposed quality control protocol to certify the type of Ti alloy and ensure good manufacturing practices for this type of biomaterial.

**Keywords:** Quality control. X-ray fluorescence. Dental implants. Ti alloy. XPS.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Implante dentário e sua situação no espaço biológico de implantação .....   | 19 |
| Figura 2: Modelos de implantes dentários endósseos .....  | 20 |
| Figura 3: Toxicidade do metais nos sistemas corporais .....   | 29 |
| Figura 4: Esquema do mecanismo de reações para o produto da corrosão primária em metais   | 29 |
| Figura 5: Diagrama de emissão das linhas de raios X de um átomo. Linhas K e L. ....   | 34 |
| Figura 6: Ilustração do rendimento de fluorescência por número atômico dos elementos. ....  | 35 |
| Figura 7: Ilustração da interação do fóton de raios X com a matéria. ....   | 36 |
| Figura 8: Representação esquemática do efeito fotoelétrico e emissão de fluorescência de raios X. ....  | 37 |
| Figura 9: Ilustração esquemática do efeito Auger .....  | 37 |
| Figura 10: Representação esquemática do espalhamento Compton .....  | 39 |
| Figura 11: Esquema genérico do processo de XRF para obtenção dos espectros de XRF .....   | 42 |
| Figura 12: Esquema exemplificando a influência do tipo de superfície da amostra para EDS.   | 43 |
| Figura 13: Esquema da sequência de eventos típicos de uma reação ( $n, \gamma$ ) .....  | 45 |
| Figura 14: Espectro e fotoelétrico de uma amostra analisada por XPS .....   | 47 |
| Figura 15: Imagem do implante dentário e fotomicrografia obtida por mev, destaque para a microestrutura que recobre a superfície do material. ....    | 49 |
| Figura 16: Ilustração do equipamentos de XRF experimenter kit (Amptek), porta amostra com amostra .....   | 50 |
| Figura 17: Ilustração do colimador usado no tubo de raios X para saída do feixe .....   | 51 |
| Figura 18: Parte interna da amostra após preparo para nova análise .....  | 52 |
| Figura 19: Implantes usados na análise por EDS .....  | 53 |
| Figura 20: Implantes usados na análise por EDS/MEV .....  | 54 |
| Figura 21: Amostras analisadas por EDS na parte interna. ....   | 55 |
| Figura 22: Implante novo enviado para análise por NAA .....   | 56 |
| Figura 23: Amostras submetidas à análise elementar por XPS .....  | 57 |
| Figura 24: Amostras prontas para análise por XPS e a área de medição .....  | 58 |
| Figura 25: Ilustração do espectro de caracterização elementar da amostra A31 .....  | 64 |
| Figura 26: Ilustração do espectro de caracterização elementar da amostra A3 .....   | 65 |
| Figura 27: Ilustração do espectro de caracterização elementar da amostra A12 na qual o destaque está nas linhas de emissão dos elementos V e Cr ..... | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 28: Ilustração do espectro de caracterização elementar para amostra A10 com.....                       | 68 |
| Figura 29: Espectro da análise qualitativa por EDXRF para a amostra A33 .....                                 | 79 |
| Figura 30: Espectros <i>Survey</i> e <i>Scan</i> mostraram o pico em Al 2p do Al.....                         | 84 |
| Figura 33: Espectros <i>Survey</i> e <i>Scan</i> mostraram o pico em Ti 2p <sub>3/2</sub> relativo ao Ti..... | 86 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|   |    |
|---|----|
| Gráfico 1:Quantitativa para o elemento Ti em relação ao Ticp. ....            | 72 |
| Gráfico 2: Quantitativa para os elementos Al, V e Cr em relação ao Ticp. .... | 73 |
| Gráfico 3: Quantitativa para o Al em relação ao Ticp. ....                    | 73 |
| Gráfico 4: Representação da quantitativa para os elementos Al e V. ....       | 74 |
| Gráfico 5: Representação da quantitativa para os elementos V e Cr e com.....  | 75 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Classificação do Ticp grau 2 usado em implantes dentários .....   | 26 |
| Tabela 2: Composição elementar da liga Ti-6Al-4V .....  | 27 |
| Tabela 3: Concentrações de elementos em uma amostra de implante dentário por NAA .....  | 78 |
| Tabela 4: Energias de ligação e taxa de concentração atômica dos elementos .....  | 87 |
| Tabela 5: Comparativo das técnicas complementares EDS e XPS em relação à principal EDXRF para confirmar a presença dos elementos Al e V ..... | 89 |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>13</b> |
| 1.1 MOTIVAÇÕES .....   | 15        |
| 1.2 OBJETIVOS .....  | 16        |
| 1.2.1 OBJETIVO GERAL .....   | 17        |
| 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 17        |
| 1.3 ESTRUTURA DA TESE .....  | 17        |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>19</b> |
| 2.1 IMPLANTES DENTÁRIOS.....   | 19        |
| 2.1.1 DEFINIÇÃO E FUNÇÃO .....   | 19        |
| 2.1.2 Breve Histórico sobre a Implantodontia .....   | 19        |
| 2.1.3 TIPOS DE IMPLANTES DENTÁRIOS E COBERTURAS DE SUPERFÍCIE .....  | 20        |
| 2.1.4 TAMANHO DOS IMPLANTES DENTÁRIOS E SUAS APLICAÇÕES NA REABILITAÇÃO ORAL ..                                    | 22        |
| 2.2 TITÂNIO .....  | 23        |
| 2.3 PANORAMA MUNDIAL E NACIONAL DA MATÉRIA PRIMA PARA OBTENÇÃO DO<br>Ti .....                                      | 23        |
| 2.4 LIGAS DE Ti .....  | 24        |
| 2.4.1 TITÂNIO COMERCILAMENTE PURO (TiCP).....  | 26        |
| 2.4.2 LIGAS DE Ti-6Al-4V COMO BIOMATERIAL .....  | 27        |
| 2.5 BIOCMPATIBILIDADE, TOXICIDADE , NORMATIZAÇÕES E PANORAMA DE<br>MERCADO PARA LIGAS DE IMPLANTES DENTÁRIOS ..... | 28        |
| 2.5.1 TOXICIDADE DO METAIS .....   | 28        |
| 2.4.2 NORMATIZAÇÕES SOBRE CONTROLE DE QUALIDADE DAS LIGAS DE Ti EM IMPLANTES<br>DENTÁRIOS.....                     | 30        |
| 2.4.3 PANORAMA DO MERCADO DOS IMPLANTES DENTÁRIOS APREENDIDOS .....  | 31        |
| 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE<br>RAIOS X – XRF .....                               | 32        |
| 2.5.1 LINHAS CARACTERÍSTICAS .....   | 33        |
| 2.5.2 RENDIMENTO DA FLUORESCÊNCIA .....  | 35        |
| 2.6 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA .....  | 36        |
| 2.6.1 EFEITO FOTOELÉTRICO.....   | 36        |
| 2.6.2 EFEITO AUGER.....  | 37        |
| 2.6.3 ESPALHAMENTO COMPTON E RAYLEIGH .....  | 38        |
| 2.6.4 PARTICULARIDADES DOS ESPALHAMENTOS EM RELAÇÃO A ANÁLISES POR XRF.....  | 39        |
| 2.7 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM<br>ENERGIA (EDXRF) .....                           | 40        |
| 2.7.1 SISTEMA DE DETECÇÃO EM XRF.....  | 41        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.8 MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....             | 42        |
| 2.8.1 ELÉTRONS SECUNDÁRIOS ( <i>SECONDARY ELÉCTRON - SE</i> ).....                             | 43        |
| 2.8.2 ELÉTRONS RETROESPALHADOS ( <i>BACKSCATTERING ELÉCTRON – BSE</i> ) .....                  | 43        |
| 2.9 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (NAA).....   | 44        |
| 2.10 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS).....                          | 45        |
| <b>3 METODOLOGIA.....</b>  | <b>48</b> |
| 3.1 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA .....  | 48        |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS IMPLANTES DENTÁRIOS POR EDXRF .....                                    | 48        |
| 3.2.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA ANÁLISE POR EDXRF.....  | 49        |
| 3.2.2 PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO DO <i>EXPERIMENTER KIT - AMPTEK</i> .....                        | 50        |
| 3.2.3 SISTEMA DE COLIMAÇÃO DO TUBO DO <i>EXPERIMENTER KIT - AMPTEK</i> .....                   | 50        |
| 3.2.4 MÉTODOS DE MEDIÇÕES NAS AMOSTRAS .....   | 51        |
| 3.2.5 ANÁLISE QUANTITATIVA POR EDXRF .....   | 52        |
| 3.3 MÉTODOS DE ANÁLISES COMPLEMENTARES .....   | 53        |
| 3.3.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR EDS .....   | 53        |
| 3.3.1.1 REGIÕES DE MEDIÇÃO PARA TÉCNICA DE EDS NA PARTE EXTERNA DAS AMOSTRAS .....             | 54        |
| 3.3.1.2 Regiões de medição para técnica de EDS na parte interna das amostras .....             | 55        |
| 3.3.2 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (NAA).....   | 55        |
| 3.3.3 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS).....        | 57        |
| 3.3.3.1 Análise Qualitativa e Quantitativa por XPS .....                                       | 58        |
| 3.8 PROPOSTA DE CONTROLE DE QUALIDADE CONTINUADO PARA LIGAS DE TI EM IMPLANTES DENTÁRIOS ..... | 59        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>63</b> |
| 4.1 RESULTADOS DA ANÁLISE POR EDXRF .....  | 63        |
| 4.1.1 RESULTADOS PARA ANÁLISE QUALITATIVA POR EDXRF NA PARTE EXTERNA .....                     | 63        |
| 4.1.2 RESULTADOS PARA ANÁLISE QUANTITATIVA POR EDXRF.....                                      | 69        |
| 4.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES COMPLEMENTARES .....   | 76        |
| 4.2.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES POR NAA.....   | 77        |
| 4.2.2 COMPARATIVO DA ANÁLISE QUALITATIVA PARA AMOSTRA A33 POR EDXRF E NAA ....                 | 78        |
| 4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE QUALITATIVA E SEMIQUANTITATIVA POR EDS .....                         | 79        |
| 4.3.1 RESULTADOS DA ANÁLISE QUALITATIVA POR EDS NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS .....               | 79        |
| 4.3.2 RESULTADOS DA ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA POR EDS NA PARTE INTERNA DAS AMOSTRAS .....       | 82        |
| 4.3.3 RESULTADOS DA ANÁLISE ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS).....               | 83        |
| 4.3.3.1 Resultados da análise qualitativa por XPS .....  | 84        |
| 4.3.3.2 Resultados da análise quantitativa por XPS .....                                       | 86        |
| 4.3.4 COMPARATIVO DAS TÉCNICAS COMPLEMENTARES EDS E XPS COM A PRINCIPAL EDXRF .....            | 89        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.4 PROSTA DE PROTOCOLO DE CONTROLDE DE QUALIDADE CONTINUADO PARA LIGAS DE Ti EM IMPLANTES DENTÁRIOS..... | 90         |
| <b>5 CONCLUSÕES.....</b>  | <b>92</b>  |
| 5.1 CONCLUSÕES GERAIS .....   | 92         |
| 5.1.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....  | 93         |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>94</b>  |
| <b>ANEXO A – RELATÓRIO DA CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR ANÁLISE DE ATIVAÇÃO POR NÊUTRONS – NAA.....</b>    | <b>103</b> |
| <b>APÊNDICE A – RELATÓRIO DAS ANÁLISES DOS IMPLANTES NOVOS .....</b>                                      | <b>104</b> |
| <b>APÊNDICE B – RELATÓRIO DOS IMPLANTES USADOS ANALISADOS POR EDXRF SEM PREPARO .....</b>                 | <b>105</b> |
| <b>APÊNDICE C – RELATÓRIO DO PREPARO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PARA SEGUNDA ANÁLISE ELEMENTAR.....</b>   | <b>106</b> |
| <b>APÊNDICE D - RELATÓRIOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA POR EDXRF NA PARTE INTERNA.....</b>                    | <b>107</b> |
| <b>APÊNDICE E - RELATÓRIOS DAS ANÁLISES POR EDS/MEV NA PARTE EXTERNA .....</b>                            | <b>110</b> |
| <b>APÊNDICE F - RELATÓRIOS DAS ANÁLISES POR EDS/MEV NA PARTE INTERNA .....</b>                            | <b>112</b> |
| <b>APÊNDICE G - RELATÓRIO DAS ANÁLISES QUALITATIVAS POR XPS .....</b>                                     | <b>113</b> |
| <b>APÊNDICE H - RELATÓRIO DAS ANÁLISES QUALITATIVAS POR XPS .....</b>                                     | <b>114</b> |
| <b>APÊNDICE I – LISTA DE PUBLICAÇÕES.....</b>   | <b>115</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O implante é definido como sendo um material natural ou artificialmente elaborado que é inserido em uma estrutura orgânica, para preencher o espaço sem o dente e reestabelecer a função mastigatória do paciente (CRAIG; POWERS, 2006; HADDAD *et al.*, 2008).

De acordo com Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a classificação dos produtos para saúde é definida de acordo com o critério: classe associada à regra. Os implantes dentários estão incluídos na regra 08 - Produtos médicos implantáveis, cirurgicamente invasivo de uso prolongado e quanto à classe III – de alto risco (ANVISA, 2001). Ainda quanto às normatizações, não há obrigatoriedade de identificação de todos os elementos que venham compor a liga metálica ou o tratamento de superfície de implantes dentários. Há apenas, um indicativo de não produzir efeitos biológicos prejudiciais à saúde, por permanecerem por longos períodos dentro do paciente (ANVISA, 2001).

Os implantes dentários podem ser de titânio comercialmente puro (Ticp) grau 2. A liga Ti6Al4V, apesar de ser para aplicações em implantes cirúrgicos (NBR ISO 5832-3,2017), tem sido utilizada na implantodontia por suas propriedades mecânicas, resistência do material às forças da mastigação e resistência à corrosão (WATAHA, 2000). Há uma liga de Ti denominada liga de “reciclagem”, Ti4Al4V, conhecida como Ti-4-4, a qual é obtida por redução no percentual de Al para 4% da Ti6Al4V. A sua proposta é de maior resistência à corrosão, fato que indica uma boa utilização como biomaterial (JESUÍNO *et al.*, 2000). Há outras ligas de Ti, como a liga Ti-1313 composta por Ti-13Nb-13Zr, a qual é usada em implantes biomédicos e a liga TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe), muito usada em biomateriais devido ao seu baixo módulo de elasticidade (ZARDIACKAS *et al.*, 2004), mas essas ligas não são adequadas para a implantodontia.

Quanto à questão da toxicidade, os íons vanádio e alumínio, liberados do Ti6Al4V foram considerados responsáveis por problemas de saúde de longo prazo, incluindo doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalacia (EISENBARTH, *et al.* 2004). Devido a liberação de íons metálicos por algumas ligas e a associação destes aos processos moleculares, pode ocorrer deposição em órgãos e sistemas. Como resultado é possível que haja alguma toxicidade ao organismo e doenças associadas (KLAASSEN; WATKINS, 2012 e ASM, 1990).

A análise de engenharia dos implantáveis deve considerar melhorias nos projetos dos implantes relacionando ao modelo e o tipo de biomaterial, garantindo assim, a fabricação de implantes que poderão ser utilizados com segurança (MISCH, 2009).

Quanto ao crescimento do mercado de implantodontia, a Associação de Artigos e Produtos Médicos, Odontológicos e Hospitalares e de Laboratórios – ABIMO, afirma que o setor de implantes dentários está em ascensão. Segundo dados apresentados, a expectativa de crescimento do setor mundial passa de US\$ 3,2 bilhões em 2010 a US\$ 15,9 bilhões em 2025. Isso sem contar que apenas 3% da população sem dentes recebeu implantes dentários, ou seja, o mercado tende a expandir, 97% de pacientes candidatos a receber implantes. E essa demanda, apesar de gerar oportunidade para a classe odontológica traz consigo, riscos devido à ausência de instrumentos regulatórios. O consultor do setor de odontologia da associação e chefe da Delegação Brasileira na ISO/TC106 – Odontologia, Claudio Fernandes, alertou sobre a importância do trabalho em conjunto com a ABIMO para a criação dessas normas com critérios de análises mais rígidos para a validação de implantes. Pois, apesar das normatizações nacionais e internacionais, há um aumento real dos implantes falsificados que estão circulando no mercado nacional trazendo prejuízo aos pacientes (ABIMO, 2018).

Os debates sobre a qualidade e segurança de implantes na área da odontologia se estendem a outros temas relevantes como pirataria no setor. Fato este, que remete a uma proposta de combate aos implantes de procedência duvidosa em conjunto com a necessidade de um projeto de rastreabilidade na cadeia de produção, desde 2015 (FREITAS, 2015; ANVISA, 2016).

No entanto, os problemas se agravaram, a operação de apreensão “Operação Fake” foi deflagrada pela Anvisa em 2016, onde foram recolhidos cerca de 75 mil implantes falsificados em São Paulo, Goiânia e João Pessoa. As peças falsificadas seriam distribuídas para todo o Brasil e para o exterior (FREITAS, 2015; ANVISA, 2016).

Na segunda fase da operação, mais de 200 mil unidades de componentes de implantes dentários sem registro na ANVISA foram apreendidas em duas empresas no Paraná, uma em Curitiba e a outra em Pinhais. A ação ocorreu em conjunto com a Polícia Federal (ANVISA, 2016).

Considerando os acontecimentos, apesar das normas de fabricação para implantes dentários buscarem promover a padronização quanto ao tipo e limite de percentual para cada metal agregado às ligas (ASTM F67-06, 2008), se faz necessário definir os critérios de análises de validação de implantes, além das normas de fabricação para registro desses materiais.

Tendo em vista o exposto, neste trabalho buscou-se fazer a caracterização elementar em implantes dentários. A espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) foi o principal método de escolha para as análises. A fluorescência de raios X (XRF)

é uma técnica de análise baseada na medida da intensidade dos raios X característicos pela emissão dos elementos constituintes da amostra. Esta técnica permite uma análise qualitativa permitindo determinar a composição elementar em matrizes de amostras sólidas, biológicas, líquidas. Dentre as vantagens de utilização da técnica escolhida neste trabalho, a EDXRF, estão medição rápida e análise multielementar sem a necessidade de destruir as amostras (GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

Técnicas complementares foram usadas para comparar os resultados, a saber:

- A espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a qual permite a análise elementar e topográfica de uma amostra (DEVAVID, 2007).
- A técnica de análise por ativação de nêutron (NAA) foi utilizada para obter dados de calibração para análise quantitativa das amostras desta pesquisa.
- A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), usada por ser uma técnica sensível à superfície e para a análise específica dos elementos alumínio e vanádio.

Deste modo a presente pesquisa buscou caracterizar as ligas de Ti por técnicas que se complementam, usando à sensibilidade específica comum a todas as técnicas espectroscópicas a fim de promover os resultados mais assertivos.

## 1.1 MOTIVAÇÕES

O implante dentário é utilizado para recuperar a funcionalidade do sistema bucal. Embora nenhum implante substitua a fisiologia de um dente, os projetos desenvolvidos buscam a melhoria da qualidade de vida do paciente (NBR 16044, 2012).

Neste sentido, a biocompatibilidade é um fator preponderante para os materiais implantáveis. Assim, as ligas metálicas utilizadas para fabricação deste tipo de produto devem ter excelentes propriedades químicas, mecânicas, elétricas e específicas de superfície, a fim de promover o sucesso do implante. E esse conjunto de fatores visa garantir a interação benéfica entre o implante e o seu sítio de implantação (Schroeder *et al.*, 1994).

Neste contexto de recuperar a funcionalidade do sistema bucal e a qualidade de vida do paciente, surge um fator preponderante de normatização estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA): a classificação dos biomateriais implantáveis.

A referida classificação está pautada nos critérios de segurança para as boas práticas de uso dos biomateriais implantáveis, que no caso da presente pesquisa, são os implantes

dentários. E estes são categorizados como materiais invasivos, de uso prolongado, pertencentes portanto, à classe III – considerados de alto risco.

Segundo a Associação de Artigos e Produtos Médicos, Odontológicos e Hospitalares e de Laboratórios – ABIMO (2016), o setor de implantes dentários está em ascensão. Segundo dados apresentados, a expectativa de crescimento do setor mundial passa de US\$ 3,2 bilhões em 2010 a US\$ 15,9 bilhões em 2025. Isso sem contar que apenas 3% da população sem dentes recebeu implantes dentários, ou seja, o mercado tende a expandir, 97% de pacientes candidatos a receber implantes

Em contrapartida, os debates sobre a qualidade e segurança de implantes na área da odontologia se estendem a outros temas relevantes como “pirataria”. O que remete a uma proposta de combate aos implantes de procedência duvidosa em conjunto com a necessidade de um projeto de rastreabilidade na cadeia de produção já cogitado em 2015 (FREITAS, 2015; ANVISA, 2016).

Dentro deste panorama, a presente pesquisa que tem o caráter inovador fundamentado na necessidade de implementar, por meio de uma proposta de protocolo de controle de qualidade continuada para os implantes dentários, com vistas a minimizar os problemas relacionados à perda desses biomateriais, instrumentalizar os profissionais da área quanto a tomada de decisão na escolha do material a ser implantado e ajudar na promoção da qualidade de vida do paciente. Isto traz à tona a necessidade de fazer valer as normas nacionais de fabricação e ainda garantir ao implantodontista mais segurança quanto ao tipo de biomaterial a escolher, uma vez que esse profissional já lida com os demais fatores de risco para perda do material implantado, a saber, fatores intrínsecos a cada paciente, mas que não objetos desta pesquisa.

Assim, no intuito de investigar os elementos constituintes das ligas de titânio mais usuais na área da implantodontia, e com vistas à propor um protocolo de controle de qualidade continuado para minimizar os problemas de perda dos implantes dentários e dar mais segurança de decisão ao profissional da área, apresenta-se esta pesquisa.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é realizar a caracterização elementar em ligas de Ti em implantes dentários e conseqüentemente, o grau do titânio. Assim, confirmar-se-á a referência de Ti-grau 2 (comercialmente puro), requerido para aplicação na implantodontia.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho compreendem:

- Caracterizar o tipo de liga metálica dos implantes dentários comercializados no Brasil por fluorescência de raios X por dispersão em energia – EDXRF;
- Utilizar a técnica de NAA para obter um padrão de calibração para análise quantitativa por EDXRF;
- Usar técnicas complementares de espectroscopia de raios X por dispersão em energia - EDS e espectroscopia fotoeletrônica por raios X–XPS para implementar a caracterização de elementos como Al e V nas ligas de Ti;
- Avaliar a concordância do tipo de liga de Ti usadas em implantes dentários com normas vigentes para biomateriais;
- Elaborar uma proposta de controle de qualidade para implantes dentários com base nas necessidades do crescente mercado de implantodontia e das ligas usadas.

## 1.3 ESTRUTURA DA TESE

A dissertação está organizada em capítulos, os quais são descritos a seguir:

O capítulo 1 apresenta a introdução, onde o tema é abordado de forma geral, os objetivos gerais e específicos e as motivações, onde são colocados os fatos que motivaram o desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 2 uma abordagem dos principais pontos de conhecimentos da área científica de que trata este trabalho é abordada a fim de reunir informações necessárias que comportam e embasam a metodologia de pesquisa utilizada. Neste capítulo é realizada também uma revisão de literatura que apresenta os principais trabalhos relacionados com a presente pesquisa.

O capítulo 3 apresenta a metodologia da pesquisa, aborda por etapas os materiais e métodos usados para o desenvolvimento da proposta nesta pesquisa.

O capítulo 4 apresenta os resultados, análises e discussão dos mesmos, tendo como base o referencial teórico.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho e sua correlação com os objetivos propostos e sugestões de trabalhos futuros e por fim, são exibidas as referências e em seguida os apêndices e anexos os quais contêm detalhes técnicos desta pesquisa e de publicações associadas a este trabalho.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 IMPLANTES DENTÁRIOS

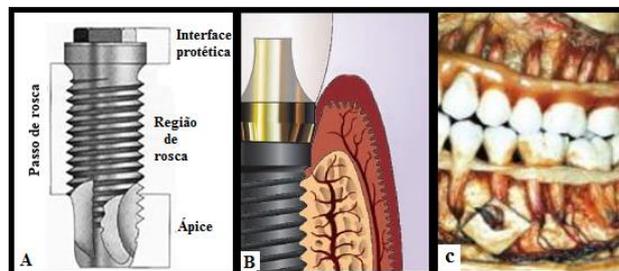
#### 2.1.1 Definição e Função

Um implante dentário constitui um componente para uma base protética que busca recuperar a funcionalidade do sistema bucal, mas sua implantação não possibilita a constituição de um sistema que reproduza as características do dente substituído. Embora nenhum implante substitua a fisiologia de um dente, os projetos desenvolvidos buscam a melhoria da qualidade de vida do paciente (NBR 16044, 2012).

Os objetivos e funções dos implantes dentários são os de restaurar a função e estética da cavidade oral. É um dispositivo metálico em forma de parafuso instalado com a finalidade de substituir raízes naturais dos dentes ausentes (CRAIG; POWERS, 2006).

A Figura 1 ilustra a estrutura de um implante, sua situação no espaço biológico no local de implantação e a vascularização do tecido perimplantar.

**Figura 1- Implante dentário e sua situação no espaço biológico de implantação**



Fonte: Torres (2015), adaptado de Davarpanah *et al.* (2013).

#### 2.1.2 Breve Histórico sobre a Implantodontia

Desde o período antigo até o contemporâneo há uma preocupação permanente do homem em substituir os dentes perdidos. Os primeiros relatos neste sentido ocorreram na cultura egípcia com a utilização de dentes de animais e de marfim. No período medieval eram feitos transplantes de dentes humanos. Entre 1800 e 1910 surgia a implantodontia endo-óssea com o uso de implantes de Au, Pt, Sn, Ag e até madeira. As inovações na implantodontia tiveram início no final da década de 1930 com o estudo dos diferentes biomateriais como a porcelana e o Ti. Desde os anos 50 as pesquisas sobre a integração tecidual dos materiais como

Ti e suas ligas, hidroxiapatita e cerâmicas avaliaram a relação entre o tipo de material e seus estados de superfície para melhor adesão das células ósseas. Foi nos anos 80 que Brånemark introduziu o conceito de osseointegração com a utilização de implantes de Ti. Atualmente, a osseointegração é definida como “união anatômica e funcional direta entre o osso vivo remodelado e a superfície do implante” (DAVARPANA *et al.*, 2013).

### 2.1.3 Tipos de Implantes Dentários e Coberturas de Superfície

As colocações aqui expostas visam reforçar as discussões sobre a necessidade de analisar a superfície dos implantes, no sentido de investigar a presença de algum contaminante que prejudique a proposta dessas camadas de cobertura. De acordo com a especificação da norma brasileira NBR 16044 (2012), a qual trata sobre o quanto os processos de deposição podem provocar alterações nas características do material-base do implante. E define que, nesse sentido, além da caracterização dos materiais depositados, é fundamental a avaliação dos impactos da metodologia empregada para revestimento sobre as características desse material-base, especialmente por motivos de biocompatibilidade.

Dentro desse panorama, o desenvolvimento dos implantes orais em condições de substituir elementos dentários perdidos tem sido objeto de investigação desde a época do império chinês em 3216 a.C. onde já havia relatos de reimplantes de dentes avulsionados (SERSON,1989). Neste processo, os implantes dentários têm sido objeto de investigações e desenvolvimento com a finalidade de encontrar ou chegar o mais próximo do sucesso absoluto, de modo a promover a melhor ancoragem para reabilitação oral (NEVES, 2001).

Os implantes dentários até hoje produzidos podem ser divididos em três grandes grupos: implantes subperiostais, os implantes trans-ósseos ou transmandibulares e os implantes endósseos. Os últimos são os mais usados e apresentam-se no mercado sob uma grande variedade de formas, tamanhos e tipos de superfícies. A Figura 2 mostra alguns modelos de implantes dentários do tipo endósseos.

**Figura 2 - Modelos de implantes dentários endósseos**



**Fonte: Adaptado de Vital Centro Implantologia Lisboa (2013).**

Ao longo dos anos foram feitas uma série de alterações aos desenhos e à superfície destes procurando sempre encontrar a melhor solução para prolongar o tratamento (HADDAD *et al.*, 2008). Seguindo esses pontos específicos, a escolha de um implante para substituir a raiz original do dente e se adequar ao ambiente ou sítio de instalação deve sim, levar em consideração todas as características de projeto do mesmo sem, no entanto, desconsiderar sua adequação às necessidades de cada paciente.

Desde a introdução do conceito de osseointegração, nos implantes que hoje estão disponíveis no mercado, busca-se a necessidade de uma ancoragem primária no novo osso formado ao redor dos implantes. Diversos tipos de desenhos macroscópicos e texturas de superfícies vêm sendo testados e comercializados com o intuito de aumentar a camada desse osso, melhorando o conceito supracitado. Essas modificações na superfície dos implantes visam aumentar a osteocondutividade e encurtar o tempo de osseointegração (BIANCHINI, 2007).

Dentre os tratamentos de superfície para formação da rugosidade, há os de pulverização com plasma de Ti (TPS) ou hidroxiapatita (HA), jato de que areia, ataque ácido (HCl - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HFHNO<sub>3</sub>) (DAVARPANA *et al.*, 2013).

Estes estudos sobre osseointegração por meio dos tratamentos de superfície estão bem fundamentados. No entanto, é preciso fazer a caracterização dos materiais depositados na superfície para uma avaliação dos impactos da metodologia empregada para revestimento sobre as características do material-base, especialmente por motivos de biocompatibilidade (NBR 16044 (2012)).

As coberturas tendem a promover uma migração de células osteogênicas para o leito cirúrgico, aumentando a aderência óssea local. Sendo assim, segundo estudos mais recentes, o profissional deve optar por implantes de superfície rugosa e ativa para aumentar a atividade osteogênica. Dentre vários fatores, a biocompatibilidade de uma superfície é determinada pela reação inicial entre o meio fisiológico e as células (BIANCHINI, 2007).

Bianchini (2007), aborda o esforço dos pesquisadores em identificar o que acontece com os mais variados tipos de superfície e sua adequação ao sítio de inserção. E afirma há uma lacuna deixada por boa parte dos fabricantes quanto à constituição real desse material e tocante a essa constituição a NBR 16044 (2012), traz a necessidade de investigar os possíveis elementos contaminantes.

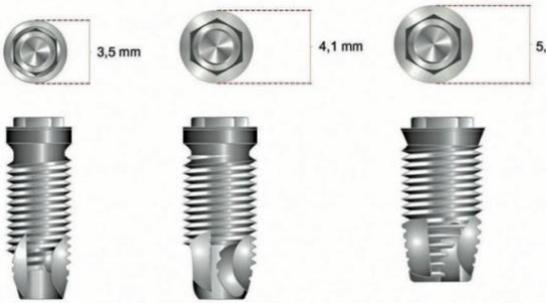
### 2.1.4 Tamanho dos Implantes Dentários e suas Aplicações na Reabilitação Oral

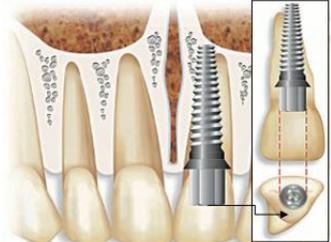
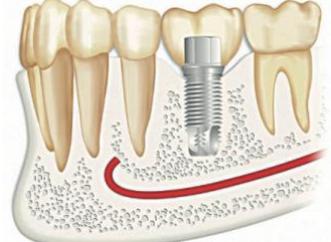
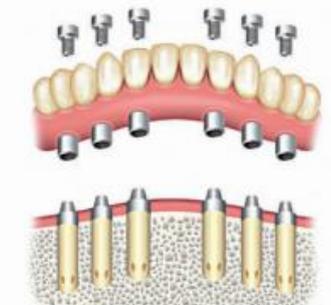
Os fabricantes de implante desenvolvem modelos variados, considerando o local de implantação (região da maxila/mandíbula), a altura e densidade óssea e tecido mole. Dentro desses formatos diferentes, destacam-se os implantes cônicos, destinados à utilização em alvéolos de dentes recém extraídos e ao suprimento das deficiências de tecido mole. Esses implantes oferecem a vantagem de possuírem variações: além da forma cônica mais próxima da forma radicular dos dentes naturais, um hexágono com conexões internas (BIANCHINI, 2007).

Os hexágonos internos, dependendo da situação clínica envolvida, podem apresentar vantagens estéticas de melhor adaptação em relação ao tipo de alvéolo dental. Uma ótima indicação seria para a região dos incisivos centrais superiores, uma vez que o colo desses dentes é bastante largo, enquanto as raízes são estreitas e a espessura de tecido mole ao redor desses, na grande maioria dos casos, não é abundante. Já os hexágonos externos são mais indicados para regiões com maior espessura de tecido mole (BIANCHINI, 2007).

O Quadro 1 traz um resumo dos implantes quanto ao tipo de plataforma, comprimento e situação de aplicação para reabilitação oral.

**Quadro 1- Implantes e suas dimensões baseadas pelo sistema Brånemark**

| Modelos   | Características  |
|---|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Implantes de plataforma estreita</b> (NP – Narrow Platform), de 2,4 mm x 3,5 mm e largura intraóssea de 3,3 mm;</li> <li>▪ <b>Implantes de plataforma regular</b> (RP – Regular Platform), de 2,7 mm x 4,1 mm e largura intraóssea de 3,75 mm;</li> <li>▪ <b>Implantes de plataforma larga</b> (WP – Wide Platform), de 3,4 mm x 5,1 mm e largura intraóssea de 5 mm.</li> </ul> <p>➤ O comprimento pode variar de 7 mm até 18 mm, para qualquer tipo de plataforma.</p> |

|  |  |
|--|--|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Situações clínicas em que os implantes cônicos podem ser a melhor opção, devido à sua semelhança com as raízes naturais.</li> </ul>   |
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Implante de plataforma larga pode ser a melhor solução devido às suas dimensões mais largas, que se aproximam mais dos molares.</li> </ul>  |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Implantes utilizados para reabilitações denominadas de <u>próteses protocolo</u>. <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Diâmetros convencionais (plataforma de 4.1mm) são suficientes para suportar uma prótese fixa parafusada de molar a molar.</li> </ul> </li> </ul> |

Fonte: Adaptado de Bianchini (2007).

## 2.2 TITÂNIO

O Ti é um metal de transição e como elemento é conhecido há 200 anos. Teve seu processo de refino, obtenção a partir de  $TiO_2$ , desenvolvido por Wilhelm J. Kroll, a partir do minério rutilo em 1930 (ASM, 1990). Sua obtenção pode ser a partir de depósito primário, na forma de ilmenita e menos frequentemente na forma de rutilo, e depósito secundário, de areia de praia cujo teor em  $TiO_2$  é mais elevado. Além destes, os minerais que contem  $TiO_2$  de interesse econômico além da ilmenita são o leucoxênio, anatásio e perowskita, todos de origem ígnea (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

## 2.3 PANORAMA MUNDIAL E NACIONAL DA MATÉRIA PRIMA PARA OBTENÇÃO DO Ti

Os dados apresentados neste tópico tratam sobre o perfil do Ti no panorama mundial e nacional (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

Em relação à produção de concentrados minerais do Ti, os países detentores das maiores reservas mundiais também lideram a produção, a saber: Austrália, África do Sul e Canadá. Há ainda a participação da China, Vietnã, Índia e Moçambique. Neste panorama a Austrália é responsável por quase um quarto da produção, seguida da África do Sul com uma parcela de 20% deste produto. O Brasil é o décimo produtor mundial de concentrado de ilmenita e rutilo, porém é responsável por menos de 2,5 % da produção global de concentrados do Ti.

Atualmente a principal jazida de minério de titânio, localiza-se na costa nordeste do Brasil, no litoral paraibano, local denominado Guaju, no município de Mataraca. A jazida é constituída por depósitos sedimentares de origem secundária, constituídos por dunas de deposição recente, que recobrem as rochas sedimentares da formação barreiras. Os teores dos minerais pesados variam entre 3,3 e 5,0%, sendo explorados comercialmente ilmenita, zircão, rutilo e cianita.

A *Millennium Inorganic Chemicals* do Brasil S/A é a principal produtora de concentrados de titânio e a única produtora de  $TiO_2$  no país, está localizada na Bahia. Recentemente foi incorporada à *National Titanium Dioxide Company Ltd.* líder mundial na produção de produtos químicos a base de titânio. Em relação à demanda, sua produção de  $TiO_2$  situa-se no patamar de 50,000 t/ano e atende 55 % do mercado nacional. O restante da demanda é importado pela Dupont - México e Estados Unidos, de produtores chineses - Tronox/KMG e produtores ucranianos.

Em relação às reservas lavráveis do Ti no Brasil, destacam-se a ilmenita e o rutilo e os depósitos mais importantes de ilmenita situam-se no estado da Paraíba que acumulam 64% das reservas brasileiras. As jazidas de Bojuru, no Rio Grande do Sul e as jazidas de Goiás e Mato Grosso são alternativas para ampliar as reservas e a exploração da ilmenita.

## 2.4 LIGAS DE Ti

O Ti devido as suas características como boa resistência à degradação eletroquímica, boa resposta biológica, peso relativamente leve, baixa densidade, baixo módulo e alta resistência, o torna um material de alto interesse para odontologia. Sua resistência à corrosão é devida à camada passivadora de oxido, muito estável, a qual está relacionada a biocompatibilidade do Ti (CRAIG, 2006).

O titânio comercialmente puro (Ticp) está disponível em quatro categorias, que variam de acordo com a presença e proporções de H, N, O e Fe, elementos intersticiais de liga, que estão relacionadas a sua classificação quanto ao grau e aplicações específicas (GRAIC, 2006).

Em temperatura ambiente este apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) - fase  $\alpha$ , para temperaturas acima de 882°C seu arranjo muda para cúbico de corpo centrado (CCC) - fase  $\beta$  (GRAIC, 2006).

Em geral o Ti  $\alpha$  é mais difícil de ser conformado ou trabalhado na temperatura ambiente. O Ti  $\beta$ , no entanto, é maleável a temperatura ambiente e pode ser usado em ortodontia.

A liga Ti6Al4V, a temperatura ambiente, é uma liga composta pela fase alfa e beta são recomendadas para aplicação na fabricação de implantes cirúrgicos (NBR ISO 5832-3,2017)

As propriedades mecânicas das ligas de Ti ( $\alpha+\beta$ ) são resultantes da quantidade, tamanho, formato e morfologia da fase  $\alpha$  e pela densidade das interfaces  $\alpha/\beta$  (GRAIC, 2006).

Em relação as liga Ti6Al4V, suas propriedades de tração e fadiga têm sido estudadas extensivamente e estão relacionadas aos tratamentos térmicos e estes ditam as proporções  $\alpha$  e  $\beta$ , as morfologias de fase, que por sua vez resultam numa variedade de microestruturas e propriedades mecânicas. Sobre os elementos estabilizadores- $\alpha$  têm-se os metais Al e Ga. Já os estabilizadores- $\beta$  têm-se os elementos V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fe e os metais nobres (GRAIC, 2006; ASKELAND e PHULÉ, 2008). Os elementos intersticiais responsáveis pela classificação do grau do Ti segundo Baltar *et al.* (2005), podem ter efeito deletério nas propriedades mecânicas, em especial, no que se refere a resistência à fratura. O processo de purificação do Ti visa reduzir ao máximo a quantidade do O e N para obtenção do Ti metálico dependendo da aplicação (LAMOTTE *et al.*, 2011). Neste sentido, de acordo com Fraker (1987), apesar dos elementos intersticiais como o N, O, C e H aumentarem a resistência mecânica do Ti, podem reduzir a resistência à corrosão dependendo da aplicação a qual se destinam (ASM, 1990). Quando o Ti é combinado com Ni, a liga resultante tem efeito de memória de forma como é o caso dos instrumentos endodônticos, no entanto para os implantes dentários esse efeito não se aplica (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Os implantes dentários geralmente são feitos de Ticp ou de ligas de titânio. O Ti comercializado na sua forma pura tem vários graus de pureza que variam de 1 a 4. A pureza é caracterizada pelo percentual dos elementos intersticiais (ASTM F67, 2013). Os implantes dentários endósseos em forma de parafuso, são os mais utilizados para reabilitação oral e tipicamente são feitos de Ticp grau 2, devido à sua resistência à corrosão e por ser mais forte

do que os outros graus. Contudo, as ligas de Ti, principalmente Ti6Al4V são também utilizadas devido a sua maior resistência à fadiga do que o Tícp (PROENÇA, 2016).

O tipo de liga precisa levar em conta o módulo de elasticidade do osso entre 17-34 GPa, logo, quanto mais próximo for o módulo de elasticidade da liga usada para fabricação dos implantes dentários melhor será a interação osso implante (MARQUES,2007).

Segundo a NBR 16044 (2012), o Tícp e a liga Ti6Al4V apresentam biocompatibilidade e são biomateriais para uso em implantes dentários. No entanto, os resultados científicos mostram que as características superficiais destes implantes têm grande influência no processo de osseointegração e no sucesso do seu emprego.

Além disto, a biocompatibilidade dessa ligas já citadas, varia com as propriedades físicas e químicas da camada de óxido de titânio que se forma na superfície do implante, a qual depende do tratamento superficial empregado e da presença de contaminantes que potencialmente interfiram no comportamento biológico do produto (NBR 16044, 2012).

#### 2.4.1 Titânio Comercialmente Puro (Tícp)

A norma ASTM F67 (2013), o Tícp grau 2 é o mais apropriado para fabricação de implantes cirúrgicos. Em relação ao titânio comercialmente puro (Tícp), o teor mínimo do elemento Ti deve variar entre 98,635% e 99,5% em peso para que haja uma maior resistência à corrosão (ASM HANDBOOK,1990). Apresenta módulo de elasticidade 107 GPa, próximo ao do osso e maior biocompatibilidade (ASM HANDBOOK, 2003).

A Tabela 1 traz a classificação dos graus do Tícp em relação os elementos intersticiais permitidos para essa classificação e seus valores máximos na liga e em destaque o Tícp grau 2.

**Tabela 1- Classificação do Tícp grau 2 usado em implantes dentários**

| Elemento | Composição, % em massa |                      |                      |                      |
|----------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|          | Grau 1<br>UNS R50250   | Grau 2<br>UNS R50400 | Grau 3<br>UNS R50550 | Grau 4<br>UNS R50700 |
| N, máx.  | 0,03                   | 0,03                 | 0,05                 | 0,05                 |
| C, máx.  | 0,08                   | 0,08                 | 0,08                 | 0,08                 |
| H, máx.  | 0,015                  | 0,015                | 0,015                | 0,015                |
| Fe, máx. | 0,20                   | 0,30                 | 0,30                 | 0,50                 |
| O, máx.  | 0,18                   | 0,25                 | 0,35                 | 0,40                 |
| Ti       | balanço                | balanço              | balanço              | balanço              |

Fonte: Torres (2015), adaptado de ASTM F67(2013).

### 2.4.2 Ligas de Ti6Al4V como Biomaterial

Segundo a norma ASTM F136, em termos de osseointegração, a liga Ti6Al4V apresenta maior resistência mecânica, no entanto seu potencial de osseointegração é inferior ao Tícp grau 2.

A liga Ti6Al4V apresenta módulo de elasticidade 110 GPa, valor compatível para atuar como biomaterial na substituição de tecidos ósseos (ASM HANDBOOK, 2003).

A norma ASM HANDBOOK (2003) também faz referência a questão da osseointegração para a liga Ti6Al4V e que devido a este fato, em específico, sua aplicação seria mais adequada para produção de biomateriais usados para fixação ou ancoragem.

Existe a liga de “reciclagem” da Ti6Al4V, a Ti4Al4V (Ti-4-4), a qual é obtida por redução no percentual de Al para 4% em peso e sua proposta é uma resistência à corrosão mais efetiva, indicativo para utilização como biomaterial (JESUÍNO *et al.*, 2000).

A Tabela 2 traz a composição da liga Ti6Al4V com o percentual máximo de cada elemento permitido, em relação à sua classificação.

**Tabela 2 - Composição elementar da liga Ti6Al4V com os limites de cada elemento**

| <b>Elemento químico</b> | <b>Ti-6Al-4V (F136)</b> |
|-------------------------|-------------------------|
| Ni                      | -----                   |
| C                       | 0,08 máx.               |
| H                       | 0,0125 máx.             |
| Fe                      | 0,25 máx.               |
| O                       | 0,13 máx.               |
| Al                      | 6,0 máx.                |
| V                       | 4,0 máx.                |
| Ti                      | Balanço                 |

**Fonte: Torres (2015), adaptado de ASM (1990).**

Há ainda outras ligas de Ti como Ti-1313 composta por Ti-13Nb-13Zr usada em implantes biomédicos e a liga TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) muito usada em biomateriais devido ao seu baixo módulo de elasticidade (ZARDIACKAS *et al.*, 2004).

## 2.5 BIOCAMPATIBILIDADE, TOXICIDADE , NORMATIZAÇÕES E PANORAMA DE MERCADO DAS LIGAS DE IMPLANTES DENTÁRIOS

Uma definição para biocompatibilidade é o fato de que a interação dos materiais biocompatíveis com o tecido vivo deve ser tão pequena que eles não sejam afetados adversamente pelo tecido nem o tecido por eles (SCHROEDER *et al.*, 1994).

Neste sentido, a NBR 16044 (2012) afirma que nenhum material para implante cirúrgico mostra ser completamente livre de reações adversas no corpo humano. A referida normatização aborda que a biocompatibilidade desses materiais está estritamente ligada às suas estabilidades químicas nos meios orgânicos, que são uma resposta direta dos processamentos a que são submetidos nas etapas de fabricação de produtos, em especial tratamentos térmicos e superficiais, que podem afetar as respostas biológicas esperadas (NBR 16044, 2012).

Entretanto, experiências clínicas prolongadas do emprego do material referenciado na norma NBR 16044 mostram que um nível aceitável de resposta biológica pode ser esperado quando o material é usado em aplicações apropriadas (NBR 16044, 2012).

Estudos desenvolvidos por Schroeder *et al.* (1994), enfatizam que a baixa velocidade de corrosão não é suficiente para assegurar a compatibilidade, nem a quantidade do elemento é o único fator determinante.

Segundo Palmquist *et al.*, (2010), é importante atentar para o fato de que os íons liberados pelo processo de degradação e corrosão não permanecem nas proximidades do metal implantado, fato que se reflete no potencial de toxicidade sistêmica.

### 2.5.1 Toxicidade do Metais

Os metais, de modo geral, em sua forma iônica podem ser muito reativos e interagir com sistemas biológicos por vários mecanismos moleculares. Um desses mecanismos importantes para a toxicologia dos metais é a inibição enzimática. Outra reação química chave na toxicologia dos metais é o dano oxidativo. Muitos metais podem agir diretamente como centros catalíticos para reações de oxirredução com o oxigênio molecular ou outros oxidantes endógenos, produzindo modificações oxidativas de biomoléculas, como proteínas ou DNA. Essa pode ser a principal etapa na carcinogenicidade de certos metais (KLAASSEN; WATKINS, 2012). Alguns metais geralmente aceitos como essenciais como Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se e Zn, podem produzir alguma toxicidade para órgãos-alvo, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Toxicidade do metais nos sistemas corporais

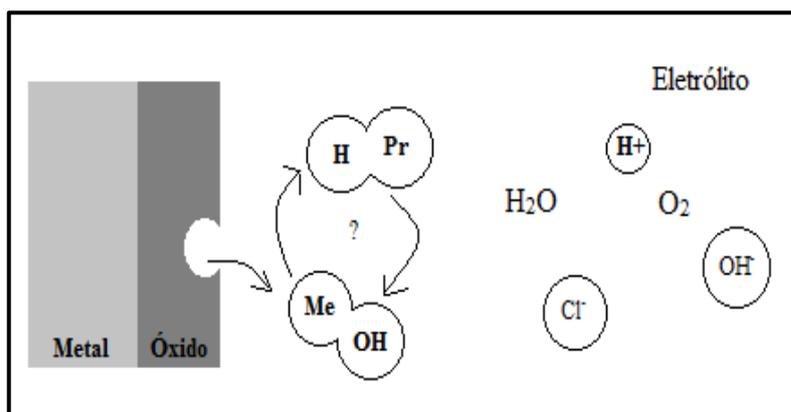
| Metal    | SNC | Sistema digestório | Pulmão | Rim | Fígado | Coração | Sangue | Pele |
|----------|-----|--------------------|--------|-----|--------|---------|--------|------|
| Alumínio | *   |                    | *      |     |        |         |        |      |
| Arsênio  | *   | *                  | *      | *   | *      |         | *      |      |
| Berílio  |     |                    | *      |     |        |         |        | *    |
| Bismuto  |     |                    |        | *   | *      |         |        | *    |
| Cádmio   | *   | *                  | *      | *   | *      | *       |        |      |
| Cromo    | *   |                    | *      | *   | *      |         |        | *    |
| Cobalto  | *   | *                  | *      |     |        | *       |        | *    |
| Cobre    |     | *                  |        |     |        |         | *      |      |
| Ferro    | *   | *                  | *      |     | *      |         | *      |      |
| Chumbo   | *   | *                  |        | *   |        |         | *      | *    |
| Manganês | *   |                    | *      |     |        |         |        |      |
| Mercurio | *   | *                  | *      | *   |        |         |        |      |
| Níquel   | *   |                    | *      |     |        |         |        | *    |
| Selênio  |     | *                  |        | *   |        |         |        | *    |
| Zinco    |     | *                  |        |     |        |         | *      |      |

\*SNC – Sistema Nervoso Central

Fonte: Klaassen; Watkins (2012).

É preciso levar em conta o fator, toxicidade intrínseca de cada elemento e sua capacidade de se ligar a macromoléculas. E nesse processo, pode haver a conversão de um hidróxido de metal para um metal-proteína potencialmente tóxico (SCHROEDER *et al.*, 1994; KLAASSEN; WATKINS, 2012). A Figura 4 ilustra as vias básicas desse tipo de reação.

Figura 4 - Esquema do mecanismo de reações para o produto da corrosão primária em metais



Fonte: Torres (2015), adaptado de Schroeder *et al.* (1994).

A maioria dos metais pode afetar múltiplos sistemas orgânicos, a partir de íons livres e os alvos podem ser processos bioquímicos específicos a nível enzimático e/ou membranas

celulares e organelas (ASM, 1990). A estabilidade química nos meios orgânicos, que é uma resposta direta dos processamentos a que os biomateriais são submetidos nas etapas de fabricação. Neste sentido os tratamentos térmicos e superficiais, podem afetar as respostas biológicas esperadas (NBR 16044, 2012).

Schroeder *et al.* (1994) afirmam que não se espera a inexistência de corrosão, ou seja, corrosão zero e questionam se a velocidade de corrosão mínima seria suficiente para assegurar a compatibilidade bioquímica de um biomaterial.

Sobre a questão de corrosão, a liga Ti6Al4V apresenta uma maior susceptibilidade à liberação de seus íons metálicos de alumínio e vanádio. E estes por sua vez estão relacionados a problemas de saúde em longo prazo (GUEETHA *et al.*, 2009; ATAPOUR, 2010).

Os íons vanádio e alumínio, liberados da liga Ti6Al4V estão relacionados a problemas em um processo a longo prazo, incluindo doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalacia (EISENBARTH, *et al.* 2004).

#### 2.4.2 Normatizações sobre Controle de Qualidade das Ligas de Ti em Implantes Dentários

A produção das ligas metálicas e sua utilização como biomateriais constitui, em si, um fator de pesquisa em relação ao controle das respostas tissulares e a biodegradação, sendo necessário atentar para as restrições quanto aos materiais que poderão ser empregados com segurança (MISCH, 2009).

Quanto as normatizações de controle para biomateriais define como produtos médicos implantáveis, qualquer que seja projetado para ser totalmente introduzido no corpo humano ou para substituir uma superfície epitelial ou ocular, por meio de intervenção cirúrgica, e destinado a permanecer no local após a intervenção. Ou ainda, qualquer produto médico destinado a ser parcialmente introduzido no corpo humano através de intervenção cirúrgica e permanecer após esta intervenção por longo prazo (ANVISA, 2001).

No caso dos implantes dentários, há normas nacionais e internacionais que relacionam o tipo de liga com sua finalidade, produção, projeto e ensaios mecânicos. O objetivo é atestar por exemplo, a qualidade de ligas conformadas conhecida como liga Ti 6-Al 4-V para uso na fabricação de implantes cirúrgicos (ISO, 1997).

As normatizações internacionais, em relação aos implantes dentários e sua biocompatibilidade, apesar de trazerem instruções e padronizações de limites da constituição elementar, afirmam que nenhum material de implantes cirúrgicos tem sempre

se mostrado completamente livre de reações adversas no corpo humano (ASTM F67, 2013; ASTM F136, 2013).

A norma brasileira NBR 16044 (2012) aborda que o sucesso clínico de um implante odontológico envolve vários aspectos que vão desde o projeto do produto, aos procedimentos e à perícia do profissional e ainda consideram a questão do estado de saúde, comprometimento e cuidados pertinentes ao paciente.

Nenhum material conhecido para implante cirúrgico mostra ser completamente livre de reações adversas no corpo humano. Entretanto, experiências clínicas prolongadas do emprego do material referenciado nesta parte da ABNT mostram que pode ser esperado um nível de resposta biológica aceitável, quando o material for empregado em aplicações apropriadas (NBR ISO 5832-3, 2017).

JÁ a norma ASTM F136 traz especificações para os requisitos metalúrgicos de forja e recozimento da liga de Ti para fabricação de implantes cirúrgicos dentários e para outras regiões do corpo. E trata também da composição química e adequações mecânicas para cada tipo de implante (ASTM F136, 2013).

Quanto à pesquisa de controle de qualidade, a norma ASTM E539 trata sobre método de ensaio para a análise das ligas do Ti pela técnica espectroscopia de fluorescência de raios X. A mesma estabelece a necessidade de ter um controle de produção de rotina e a determinação da composição química, com o propósito de certificar a especificação do material com as normas para suas devidas aplicações como biomateriais (ASTM E539 – 11, 2011).

#### 2.4.3 Panorama do Mercado de Implantes Dentários Apreendidos

Com o mercado de implantes em ascensão é mandatória a necessidade de instrumentos regulatórios. Esse foi o tema principal dos debates realizados no 36º Congresso Internacional de Odontologia de São Paulo - CIOSP, de 31 de janeiro a 03 de fevereiro de 2018.

A ABIMO mediou os debates sobre segurança do paciente e qualidade de implantes odontológicos. Foi discutida a importância da definição de critérios de análises de validação de implantes, um sistema inexistente no mundo (ABIMO, 2018).

Uma das afirmações no debate mencionado foi “não temos normas para afirmar se os implantes são bons ou ruins, se são limpos, se atendem às necessidades e quanto de impureza é tolerável, estamos há cerca de dois ou três anos conversando sobre isso, e é chegada a hora de

implementarmos essa ideia”, o que lembrou que já foram realizadas reuniões com o objetivo de avaliar tanto a qualidade quanto a segurança da produção nacional (ABIMO, 2018).

A agência afirmou que o setor de implantes dentários está em ascensão. Segundo dados apresentados, a expectativa de crescimento do setor mundial passa de US\$ 3,2 bilhões em 2010 a US\$ 15,9 bilhões em 2025. Isso sem contar que apenas 3% da população sem dentes recebeu implantes dentários, ou seja, o mercado tende a expandir.

Essa demanda apesar de gerar oportunidade para a classe odontológica traz riscos devido à ausência de instrumentos regulatórios. Alertou Claudio Fernandes, consultor do setor de odontologia da associação e chefe da Delegação Brasileira na ISO/TC106 – Odontologia, reforçando a importância do trabalho em conjunto com a ABIMO para a criação dessas normas (ABIMO, 2018).

Os debates sobre qualidade e segurança de implantes, se estenderam a outros temas relevantes como pirataria na odontologia e novas tecnologias desenvolvidas no setor. O que remete a uma proposta de combate aos implantes de procedência duvidosa e a necessidade de um projeto de rastreabilidade na cadeia de produção ocorrida em 2015 e a “Operação Fake” deflagrada pela Anvisa em 2016, onde foram apreendidos cerca de 75 mil implantes falsificados em São Paulo, Goiânia e João Pessoa. As peças seriam distribuídas para todo o Brasil e para o exterior (FREITAS, 2015; ANVISA, 2016).

Na segunda fase da operação, mais de 200 mil unidades de componentes de implantes dentários sem registro na Anvisa foram apreendidas em duas empresas no Paraná, uma em Curitiba e a outra em Pinhais, a ação ocorreu em conjunto com a Polícia Federal. (ANVISA, 2016).

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – XRF

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) faz parte dos ensaios não destrutivos para análise de materiais. Por meio desta técnica é possível fazer uma análise qualitativa e quantitativa em amostras sólidas, líquidas e em pó obtendo a identificação dos elementos presentes e suas respectivas proporções (ROBINSON, SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

A análise de Fluorescência de Raios X é considerada um método analítico quali - quantitativo, uma vez que está baseada na medida das intensidades dos Raios X característicos dos elementos que constituem a amostra. A referida análise envolve excitação dos elementos

da amostra, dispersão e detecção dos raios X característicos emitidos (POTTS, 2008; MARGUÍ; GRIEKEN, 2013).

Quanto à interação da radiação com a amostra a ser analisada, segundo Thornton; Rex (2013), apenas uma fração da radiação incidente corresponde à fluorescência. A outra parte da radiação pode ser transmitida através da amostra ou dispersada para trás a partir dela.

O processo de fluorescência é obtido quando uma fonte emite um feixe de raios X na direção de uma amostra, e este ao interagir com seus átomos arranca elétrons, criando assim algumas vacâncias nos orbitais de cada átomo. Estas vacâncias são então preenchidas por elétrons do próprio átomo, quando estes saltam de um orbital para outro a fim de preenchê-las. Destas transições entre orbitais atômicos há emissão de energia correspondente à diferença de energia entre os respectivos orbitais, conhecida como emissão de raios X característicos (BECKHOFF *et al.*, 2006; POTTS, 2008).

Sobre a produção de raios X característicos é importante que a emissão de uma linha específica destes é determinada pela probabilidade de excitação. Esta por sua vez leva em consideração:

- A probabilidade da radiação incidente retirar elétrons de um dado nível quântico K, L, M, ...;
- A probabilidade que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série, no caso do nível K poderiam ser as transições do nível L: K-L2 e K-L3 e;
- A probabilidade de ocorrer a emissão de fluorescência ao invés de elétron Auger entre dois níveis quânticos, uma vez que são efeitos concorrentes (HOLLAS, 2004).

### 2.5.1 Linhas Características

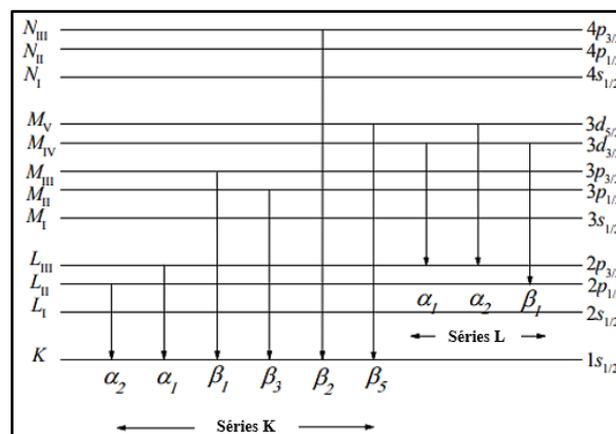
O espectro de raios X característico é formado por linhas de emissão resultantes das transições eletrônicas segundo as possibilidades de ocorrência entre camadas e subcamadas. A diferença de energia entre dois estados quânticos relacionados se dá pela emissão de fótons de raios X. Este fato pode ser exemplificado pelas transições:  $L \rightarrow K$ , com preenchimento de uma vacância na camada K a partir da camada L, que resultará em linhas da série  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ . Para uma transição  $M \rightarrow K$ , teremos a série  $K\beta$  ( $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ ), uma transição  $M \rightarrow L$ , é denominada  $L\alpha$ , e assim por diante (WILLIAMS; CARTER, 2009).

No processo de transições eletrônicas também é preciso considerar as energias referentes às transições de sub-níveis cujos índices  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e demais, diferenciam os raios X característicos de acordo com as subcamadas de origem na transição e cujas energias são próximas. Este fato implica na dificuldade que os detectores, mesmo os de alta resolução como SiLi (Silício dopado com lítio), apresentam em discriminar energias muito próximas como  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Devido a este fato, estas transições próximas são englobadas em uma única transição denominada  $K\alpha$ . Por outro lado, alguns elementos que possuem valores de energias  $k\alpha$  e  $k\beta$  muito próximos, resultam em linhas sobrepostas no espectro o que dificulta a identificação e ou presença de um determinado elemento na amostra, principalmente quando esta situação ocorre para elementos que se pretende identificar e cujas concentrações na amostra não são proporcionais (BECKHOFF *et al.*, 2006; MARGUÍ; GRIEKEN, 2013).

As transições eletrônicas são representadas em diagramas de níveis de energia, como pode ser observado na Figura 5. Para que haja a transição entre estados quânticos é preciso que um elétron seja ejetado do átomo. E no processo é necessário que a energia de excitação seja igual ou superior a energia de ligação do elétron ao átomo. Embora a maioria das linhas fluorescentes observadas seja normal, certas linhas também podem ocorrer em espectros de raios X que, à primeira vista, não obedecem às regras básicas de seleção. Essas linhas são chamadas de linhas proibidas; eles surgem dos níveis orbitais externos, onde não há distinção de energia expressiva entre os orbitais (DELUIGI; DÍAZ-LUQUE, 2014).

Para as transições proibidas as regras de seleção para variação dos números quânticos são:  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta j = 0$  ou  $\pm 1$  onde  $l$  é número quântico secundário ou azimutal e  $j$  é o número quântico interno (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

**Figura 5 - Diagrama de emissão das linhas de raios X de um átomo. Linhas K e L**



Fonte: Adaptado de Deluigi; Díaz-Luque (2014).

### 2.5.2 Rendimento da Fluorescência

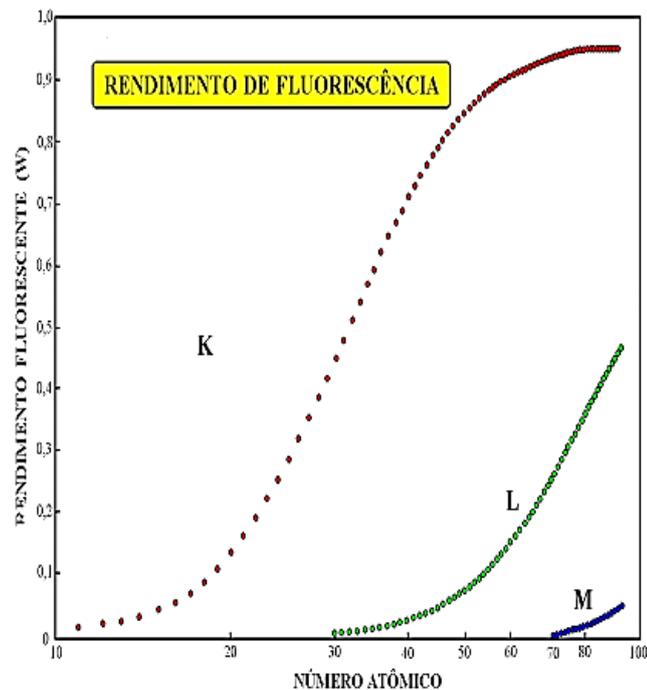
Após a excitação podem ocorrer dois efeitos concorrentes pelo qual um átomo pode voltar ao seu estado inicial. Uma consequência importante de um desses efeitos é que o número real de fótons de raios X produzidos a partir de um átomo é menor do que o esperado, efeito Auger, quando uma vaga em uma determinada camada eletrônica é preenchida por uma transição não radiativa.

Outra possibilidade é que uma vaga em uma camada atômica ou sub-nível seja preenchida por uma transição radiativa, nesse caso teremos o chamado rendimento de fluorescência (BECKHOFF *et al.*, 2006; ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

O rendimento de fluorescência é expresso pela relação entre o número de fótons K emitidos e o número de vacâncias K produzidas. A Figura 6 mostra a representação esquemática do rendimento de fluorescência em função do número atômico ( $Z$ ).

Para elementos leves com  $Z < 20$ , temos um baixo rendimento de fluorescência da camada K, para camada L até os elementos com  $Z = 60$  e para camada M praticamente todos os elementos (PARREIRA, 2006).

Figura 6 - Ilustração do rendimento de fluorescência por número atômico dos elementos



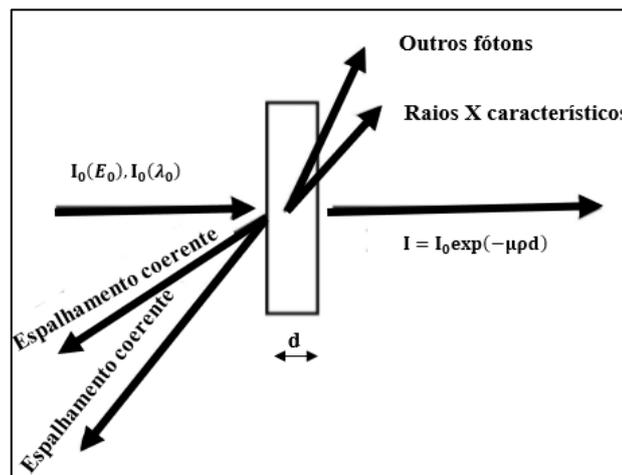
Fonte: Adaptado de Deluigi; Díaz-Luque (2014).

## 2.6 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Quando um feixe de raios X incide em um material, alguns fótons são absorvidos dentro do material ou dispersos do caminho original, como ilustrado na Figura 7.

E os fenômenos físicos relacionados com a absorção pelo material são: Efeito Fotoelétrico, Espalhamento Compton e Rayleigh (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Figura 7- Ilustração da interação do fóton de raios X com a matéria



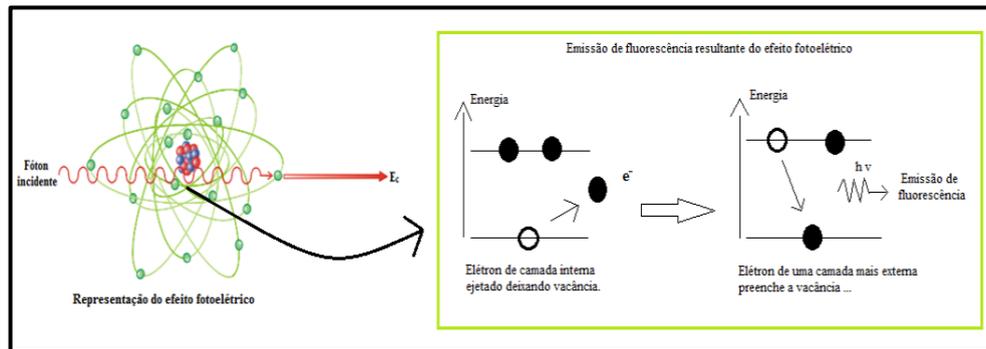
Fonte: Adaptado de Gauglitz; Vo-Dinh (2003).

### 2.6.1 Efeito Fotoelétrico

Quando um fóton interage com um elétron é completamente absorvido pelo mesmo, e após é ejetado do átomo onde estava ligado. O resultado é um fóton-elétron emitido cuja energia cinética é dada por  $E_c = h \cdot \nu - W$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação e  $W$ , a energia de ligação do elétron orbital. Este efeito é predominante para baixas energias e para elementos de alto número atômico (KNOLL, 2000; ROBINSO; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

O fóton-elétron, resultante desse processo, ao abandonar o átomo deixa uma vacância a qual será preenchida por elétrons de camadas mais externas. E assim, após ocuparem a vacância originada emitem fótons de fluorescência cuja energia é característica de cada elemento (KNOLL, 2000). A Figura 8 mostra o esquema dos eventos citados.

**Figura 8 - Representação esquemática do efeito fotoelétrico e emissão de fluorescência de raios X**

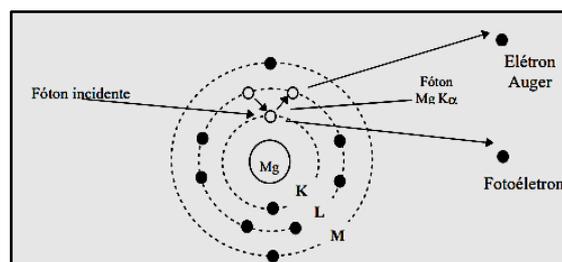


Fonte: Torres (2015).

### 2.6.2 Efeito Auger

Após a ionização de um átomo em uma de suas camadas internas, ocorre um rearranjo dos seus elétrons para preencher a vacância deixada e essa deve ser preenchida por um elétron de uma camada mais externa. A energia poderá ser liberada como um fóton de raios X, fenômeno de fluorescência, ou alternativamente, poderá ser liberada como um elétron. Esta forma alternativa de liberação de energia é conhecida como transição não-radiativa, conversão interna ou efeito Auger, e o elétron liberado é um elétron Auger, como é possível observar no esquema na Figura 9. De qualquer forma a energia do fóton de raios X ou elétron Auger é característico do elemento emissor (TASCH *et al.*, 2000).

**Figura 9: Ilustração esquemática do efeito Auger**



Fonte: Adaptado de Tasch *et al.* (2000).

Uma transição não radiativa, efeito Auger, a energia do elétron Auger também é característica do elemento emissor, mas sua ocorrência está ligada a elementos de baixo número atômico com  $Z < 20$ . Desse modo, ao invés de ser emitidos raios X característicos são emitidos elétrons, denominados elétrons Auger de energias também características, base da espectroscopia Auger (HOLLAS, 2004). Uma das consequências do efeito Auger é que as linhas espectrais de uma dada série não são tão intensas como prevista pelo número de

vacâncias criadas no orbital associado. A emissão de fótons de fluorescência e elétrons Auger são processos de decaimento concorrentes e a predominância de um ou outro depende basicamente do número atômico do elemento analisado na amostra. A emissão de elétrons Auger é a principal limitação na sensibilidade de experimentos com elementos com baixo número atômico (TASCH *et al.*, 2000 e ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

### 2.6.3 Espalhamento Compton e Rayleigh

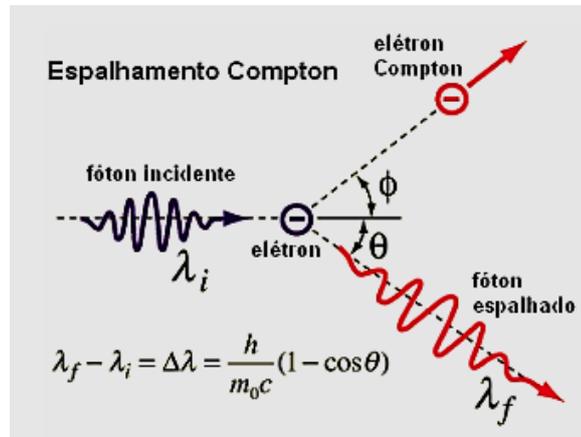
Em espectroscopia a intensidade da radiação de fundo ou *background* é resultante do espalhamento de raios X. O espalhamento ocorre pela soma de dois fenômenos, o espalhamento incoerente (inelástico ou Compton) e o espalhamento elástico ou Rayleigh. No espalhamento Compton, fótons de raios X são defletidos com perda de energia e consequente aumento no comprimento de onda e ejeção de um fotoelétron (HOLLAS, 2004).

De acordo com a física quântica, o efeito Compton segundo ocorre a partir da interação entre um fóton, cuja energia inicial é expressa por  $E_0 = h \cdot \nu$ , momento inicial  $P_0 = h/\lambda_0$  e elétron com massa de repouso  $m_0c^2$  (MARGUÍ, GRIEKEN, 2013). No processo de interação parte da energia do fóton é transferida para o elétron e pela conservação de energia na interação, a energia do fóton espalhado será menor, energia do fóton remanescente ( $E' = h \cdot \nu'$ ) e os raios X espalhados terão uma frequência  $\nu'$  menor e um comprimento de onda  $\lambda'$  maior. Neste tipo de espalhamento embora exista um único comprimento de onda no feixe incidente, os raios X espalhados contêm vários comprimentos de onda. Um dos picos é referente ao comprimento de onda incidente  $\lambda$  e o outro, a um comprimento de onda  $\lambda'$  maior que  $\lambda$ . O deslocamento de Compton é dado pela diferença de comprimentos de onda e depende do ângulo no qual os raios X espalhados são medidos (ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

Outra situação ocorre quando os raios X são defletidos sem que haja perda de energia, ou seja, sem o aumento de  $\lambda$ , ocorre apenas uma mudança na direção do fóton. Sua ocorrência é feita pela interação de fótons de baixa energia com elétrons muito ligados. Esse tipo de interação é denominado espalhamento Compton coerente ou efeito Rayleigh e pode ser considerado um caso particular do espalhamento Compton (HOLLAS, 2004).

Como nenhuma mudança de energia está envolvida neste processo, a radiação Rayleigh reterá exatamente a mesma energia que a do feixe incidente (MARGUÍ, GRIEKEN, 2013). A Figura 10 ilustra uma representação esquemática do espalhamento Compton.

Figura 10 - Representação esquemática do espalhamento Compton



Fonte: Linke (2008).

#### 2.6.4 Particularidades dos Espalhamentos em Relação às Análises por XRF

A geometria da superfície é um fator a ser considerado para efeitos de espalhamento, podendo ter um efeito adverso sobre o espectro resultante. Efeitos como a rugosidade da superfície, forma das partículas e distribuição de tamanho podem levar a relações não tão proporcionais entre intensidade e composição elementar, ao contrário do que se observa em uma superfície plana. Um exemplo desse fenômeno é a análise *in situ* de objetos etnográficos, os quais expressam a cultura de um povo, por apresentarem superfícies rugosas, superfícies de forma irregular e geometrias variáveis (SHUGAR *et al.*, 2012).

A propagação de energia no espalhamento Compton é maior do que para a dispersão elástica e no espectro de raios X podem ser observados pelos picos Compton sendo mais largos do que os picos de Rayleigh e localizado a energias ligeiramente mais baixas. A intensidade da dispersão é dependente do número atômico médio, da densidade e da espessura da amostra. No caso de amostras com elementos leves, baixo Z, ocorre a alta dispersão Compton e baixa dispersão Rayleigh (MARGUÍ, GRIEKEN, 2013).

Como resultado de todos esses fenômenos é preciso considerar, em termos de espectro de caracterização elementar, a presença das linhas de emissões correspondentes as dispersões Rayleigh e Compton (MARGUÍ; GRIEKEN, 2013).

## 2.7 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDXRF)

A EDXRF é uma técnica analítica instrumental, multielementar e simultânea. Tem por base a medição das intensidades de raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra a partir de excitação por meio de um feixe de raios X produzido no anodo do tubo. A referência ao termo dispersão em energia está relacionada à técnica de detecção dos raios X emitidos, a qual é efetuada por um detector de Si que gera um espectro de intensidade em função da energia. A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra (ALEXANDRE; BUENO, 2006).

A referida técnica, apresenta dentre as vantagens de utilização, uma medição rápida, não destrutiva e com análise multielementar para obtenção da caracterização dos materiais, em outros termos, proporciona uma análise qualitativa e quantitativa. Em relação ao tipo de analito, estes podem ser sólidos, pó, líquidos e biológicos. A técnica é bastante versátil pois também pode ser utilizada para análise de obras de arte, na indústria, agricultura, dentre outras (MORAES, 2004; ROBINSON, SKELLY FRAME e FRAME, 2005).

As amostras em estado sólido não necessitam de preparo prévio e o limite de detecção é da ordem de 1 a 20 ppm. As amostras líquidas passam por tratamento de pré-concentração (uso de agentes quelantes ou evaporação) para minimizar o efeito da radiação espalhada, *background*, no espectro e o limite de detecção pode atingir de 1 a 20 ppb dependendo do equipamento. As amostras em pó passam por prensagem para formar pastilhas. As amostras biológicas podem ser fixadas em formol e colocadas em lâminas antes da análise (GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

Quanto as fontes de excitação, estas podem ser a partir de tubos de raios X com anodos de diferentes elementos como Ag, Au, Mo, Rh os quais possuem diferentes energias de excitação. Também existem tubos cujas fontes de excitação são radioisótopos. A importância das fontes de excitação está relacionada à necessidade de uma energia mínima para retirar o elétron da camada mais interna do átomo, que deve ser superior à energia de ligação deste na respectiva camada (HOLLAS, 2004). Se a intensidade das linhas alvo estiverem próximas às linhas de absorção do analito na amostra, elas exercem uma contribuição dominante para a excitação da amostra. Do contrário, obter-se-á um espectro contínuo com agrupamento de várias linhas de emissão, o qual será a contribuição dominante (ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

A composição elementar dos analitos para a parte qualitativa é feita pela relação das linhas espectrais K, L ou M dependendo do número atômico de cada elemento e suas possíveis emissões para o tipo de energia de excitação utilizada (PARREIRA, 2006).

As respectivas energias de emissão são lidas em keV. Já a análise quantitativa é baseada na relação entre a intensidade da radiação fluorescente, área sob o pico ou linha de emissão, e a concentração do elemento na amostra (MARGUÍ; GRIEKEN, 2013).

Os dados quantitativos dos elementos identificados são calculados a partir de programas específicos para os equipamentos como XRF- FP. São utilizados padrões de calibração, os quais devem ser compatíveis com a matriz da amostra a ser analisada, podendo ser adquiridos e certificados por institutos como o *National Institute of Standards and Technology* – NIST e podem ser confeccionados de acordo com o interesse de cada pesquisa (PARREIRA, 2006).

#### 2.7.1 Sistema de Detecção em XRF

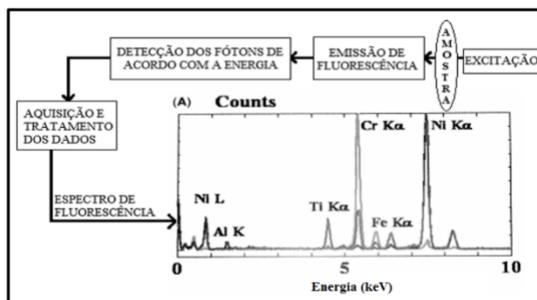
Para uma análise eficiente em XRF os detectores devem possuir excelente resolução em energia, como é o caso do Si (Li), Si PIN (refrigerado por Efeito Peltier) e Si Drift (SDD), os quais apresentam resolução em energia abaixo de 120 eV (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Estes detectores operam em alta taxa de contagem sem distorções nos espectros e produzem pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X, mas a opção de detector depende do sistema de XRF utilizado (WEST, 2010).

No tocante à detecção, existe uma limitação para a leitura das energias emitidas por elementos de número atômico abaixo de 13, devido ao baixo rendimento de fluorescência e outras limitações como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de berílio (Be) e pelo ar, para sistemas que não operam sob vácuo, entre a amostra e o detector (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Na Figura 11 é possível observar o esquema de todo o processo da detecção para obtenção dos espectros.

**Figura 11- Esquema genérico do processo de XRF para obtenção dos espectros de XRF**



**Fonte: Torres (2015).**

## 2.8 MICROANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Em linhas gerais, a microanálise eletrônica é uma técnica baseada na medida de raios X característicos emitidos em uma região microscópica da mesma ao ser bombardeada por um feixe de elétrons. Semelhante ao que acontece na XRF as linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra e, sua energia ou seu comprimento de onda são utilizados para caracterização elementar de amostras (WILLIAMS; CARTER, 2009).

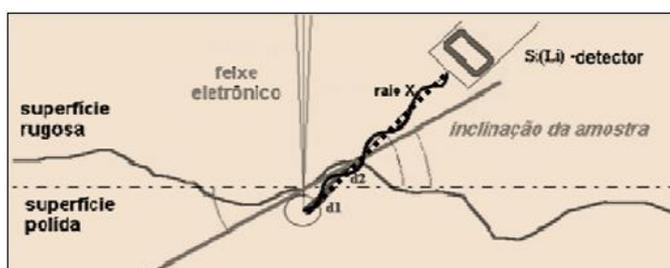
Dois tipos de detectores que captam raios X característicos podem ser utilizados na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por dispersão de energia (*Energy Disperse X-Ray Spectroscopy* - EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (*Wavelength Dispersive Spectroscopy* - WDS) (DEDAVID, 2007).

A análise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (*Energy Disperse X-Ray Spectroscopy* - EDS) é uma técnica de caracterização de materiais metálicos e semicondutores muito importante na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Permite identificar a composição de uma amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem. No entanto, deve-se atentar para as condições da superfície da amostra (DEDAVID, 2007).

No caso do EDS, superfícies com rugosidade não constituem um fator tão crítico para análise. Já na técnica de espectroscopia por dispersão em comprimento de onda (*Wavelength Dispersive Spectroscopy* -WDS) principalmente, quando se deseja descobrir a composição elementar em matriz metálica ou impurezas em semicondutores, o tipo de superfície influencia significativamente nas análises. Neste caso, para superfície rugosa o erro da quantificação dos elementos obtidos no espectro pode aumentar consideravelmente (HOLLAS, 2004).

A influência da rugosidade superficial interfere na quantidade de raios X característico que chegará ao detector e assim, o volume de interação do feixe de elétrons varia de acordo com a rugosidade da superfície do analito e com a inclinação da sua superfície. No esquema da Figura 7 é possível ter uma referência quanto aos diferentes caminhos seguidos pelo feixe para uma superfície polida e para uma com rugosidade, representados por d1 e d2 respectivamente, e o ângulo de inclinação da amostra, durante análise por EDS (DEDAVID, 2007). A Figura 12 traz um esquema que exemplifica a influência do tipo de superfície da amostra em relação a quantidade de raios X que efetivamente chega ao detector.

**Figura 12 - Esquema exemplificando a influência do tipo de superfície da amostra para EDS**



Fonte: Adaptado de Dedavid (2007).

Quanto às imagens obtidas pelo MEV, são provenientes das interações do feixe de elétrons com a amostra. Dentre as interações, serão particularizadas: elétrons secundários (*secondary electron* - SE), elétrons retroespalhados (*backscattering electron* - BSE) por terem sido usadas na pesquisa.

### 2.8.1 Elétrons Secundários (*secondary electron* - SE)

A formação de imagem por elétrons secundários é resultante da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Para esse processo são detectados apenas os elétrons produzidos próximos à superfície da amostra e de baixa energia (<50eV). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV (DEVAVID, 2007).

### 2.8.2 Elétrons retroespalhados (*backscattering electron* - BSE)

Os elétrons retroespalhados são os que possuem energia na faixa de 50eV até o valor da energia do elétron primário. Diferente do sinal por SE, este ocorre em regiões mais profundas

da amostra e é proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário (ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

A imagem gerada por esses elétrons fornece informações diferentes em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também é possível obter uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (DEVAVID, 2007).

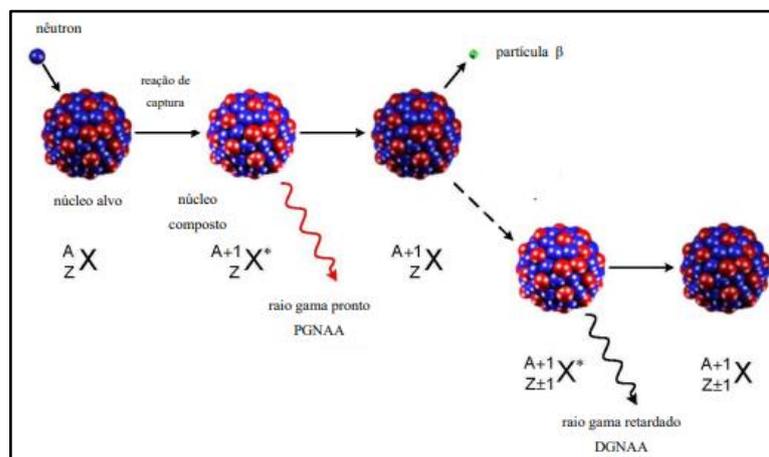
## 2.9 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (NAA)

A Análise por Ativação com Nêutrons (*Neutron Activation Analysis - NAA*) é um método que se baseia na medida de radioatividade que é induzida aos elementos da amostra por meio da irradiação com nêutrons. A sequência de eventos que ocorrem numa reação nuclear típica utilizada na NAA inicia quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica e desta, forma-se um núcleo composto num estado excitado. A energia de excitação do núcleo composto é devido à energia de ligação do nêutron com o núcleo (SOARES, 2002).

A técnica NAA é dividida em função do momento da medição dos raios gama, desse modo pode ser classificada como NAA com detecção por raios gama prontos (rápidos) (*prompt gamma rays - PGNAA*) ou com detecção por raios gama retardados (lentos) (*delayed gamma rays - DGNAA*). Para a análise em PGNAA a detecção de raios gama é realizada simultaneamente ao processo de irradiação, uma vez que os raios gama rápidos são gerados milissegundos após a ocorrência da reação de captura ( $n, \gamma$ ) (SOARES, 2002; PETRONI, 2015).

Já a análise em DGNAA a detecção não ocorre de modo simultâneo à irradiação, visto que os raios gama lentos, na maioria das vezes, são emitidos por um tempo muito maior, de acordo com o tempo de meia vida do radionuclídeo gerado. A Figura 13 ilustra a sequência de eventos de uma típica reação de decaimento ( $n, \gamma$ ) (SOARES, 2002; PETRONI, 2015).

**Figura 13:**Esquema da sequência de eventos típicos de uma reação  $(n, \gamma)$



**Fonte: Petroni (2015).**

O sistema de detecção de raios gama utiliza um detector semiconductor de germânio hiperpuro (HPGe) associado ao analisador de multicanal (MCA) e um programa de análise dos dados obtidos durante o processo de medição, integração da área dos picos analíticos e geração do espectro com os resultados da medição dos raios gama (PETRONI, 2015).

## 2.10 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS)

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) está baseada no princípio do efeito fotoelétrico, o qual pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia já descrito nesta pesquisa. Sobre a técnica de XPS é importante destacar que é uma técnica sensível à superfície. E neste sentido, a mesma utiliza as propriedades de elétrons de baixa energia (MENDES, 2011).

Fazendo um comparativo com as técnicas analíticas usadas em química, que são técnicas mássicas (*bulk*) por analisarem todos os átomos contidos em uma amostra, seja sólida, líquida ou em solução, as técnicas de espectroscopia de elétrons, como a XPS, não são técnicas de superfície, exatamente, específicas. Aqui cabe mais um adendo, pois embora a maioria dos sinais venha da superfície, uma pequena parte dos sinais é detectada de regiões mais profundas. Então, estas técnicas são mais corretamente descritas como técnicas sensíveis à superfície (*Surface sensitive techniques*) (MENDES, 2011).

Os raios X usados na XPS, raios X moles, embora penetrem cerca de alguns  $\mu\text{m}$ , os elétrons emitidos, que são objetos das análises, saem das camadas mais externas bem próximas à superfície (ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

E a caracterização dos elementos presentes na superfície da amostra ocorre diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso ocorre pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados. Assim, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. Isso significa dizer que, as informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado (MENDES, 2011).

Sobre o equipamento usado na técnica e aquisição de XPS, de modo geral, este é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo (*ultra high vacuum*, UHV), uma fonte de raios X, um canhão de íons, um manipulador de amostra, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados (MENDES; OLIVEIRA; ANDRADE, 2015).

A energia cinética  $E_c$  do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente,  $h\nu$ , e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein, descrita a seguir:

$$E_c = h\nu - E_1 - \phi \quad (1)$$

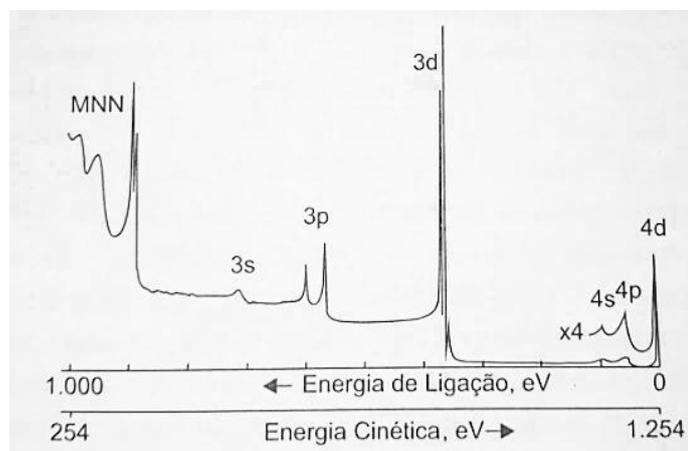
Na qual,  $E_1$  é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e  $\phi$  é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator de correção do meio eletrostático em que o elétron é formado e medido (ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

Na técnica de XPS a medida da intensidade dos fotoelétrons são medidas como função de suas energias cinéticas. Todavia, seus espectros são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual a intensidade dos fotoelétrons é uma função da energia de ligação  $E_1$  (MENDES, 2011).

Sobre a análise por XPS, os fotopicos são designados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina. Um elétron com momento angular orbital  $L$  ( $s, p, d, f, \dots$ ) e que tenha momento angular de spin  $S$  tem um momento angular orbital total  $J = L + S$ . Cada nível com  $J \geq 1$  tem dois sub-níveis, pois para  $S$  é admissível  $\pm \frac{1}{2}$ , com uma separação de energia conhecida por separação spin-órbita (ROBINSON; SKELLY FRAME; FRAME, 2005).

Ainda segundo os autores, para a análise qualitativa é obtido um espectro geral denominado de *survey*, o qual apresenta as energias de ligação em eV, para os elementos presentes nas amostras. Para a análise quantitativa a intensidade de um pico fotoelétrico é considerada como uma área integrada sobre o pico subtraída do *background*. Nesta etapa ocorre a seleção de uma região referente ao elemento desejado para poder ter o percentual do mesmo na amostra. Na Figura 14 é possível observar um exemplo de espectro obtido por XPS com os elementos representados pelas energias de ligação de cada fotopico.

**Figura 14 - Espectro de uma análise por XPS com as energias de ligação dos elementos da amostra**



**Fonte: Adaptado de Mendes (2011).**

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

A metodologia do presente trabalho foi dividida em etapas de caracterização de ligas metálicas de Ti para implantes dentários e elaboração de uma proposta de controle de qualidade continuado desse tipo de biomaterial.

Na primeira etapa foi realizada a caracterização elementar dos implantes dentários, sem preparo da amostra e depois na parte interna utilizando a principal técnica da pesquisa, análise por EDXRF.

Nas etapas subsequentes foram usadas técnicas complementares de caracterização para comparativo/confirmação dos resultados da técnica principal, como descrito a seguir:

Na segunda etapa, realizada pelo IPEN, obteve-se a análise das concentrações e respectivos elementos em uma das amostras da pesquisa, utilizando NAA.

Na terceira etapa, foi feita a análise de algumas amostras por EDS na parte externa e na interna, sem a superfície de cobertura.

Na quarta etapa, foi feita a análise de mais algumas amostras por XPS, todas na parte interna, sem a superfície de cobertura.

Na quinta etapa, a partir dos resultados obtidos pela NAA, seguiu-se à análise quantitativa da caracterização das ligas metálicas. Os resultados obtidos pela NAA serviram de padrão de calibração para a análise quantitativa por EDXRF.

A última etapa foi a elaboração da proposta de um protocolo de controle de qualidade a partir dos resultados de caracterização dos implantes analisados, considerando às necessidades de controle das ligas de Ti frente às normatizações para os tipos de ligas dos implantes dentários e sua relação com a segurança e taxa de sucesso nos paciente.

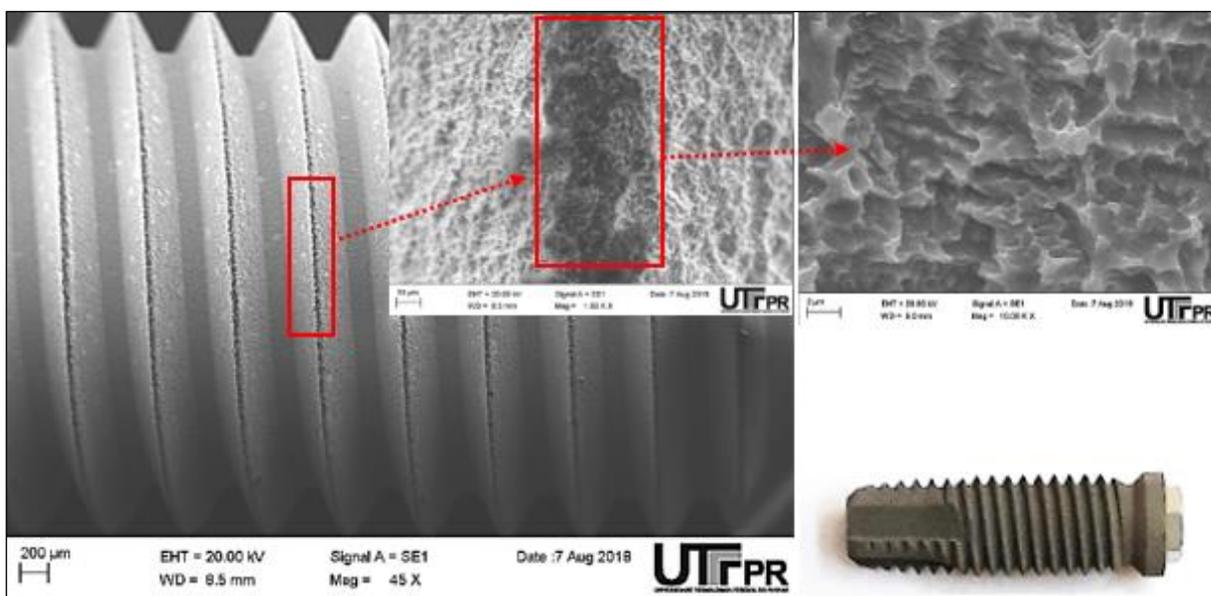
#### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS IMPLANTES DENTÁRIOS POR EDXRF

O desenvolvimento da etapa de caracterização dos materiais foi realizado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada e no Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM, ambos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Curitiba - PR. Na referida etapa, foi feita a caracterização das 33 amostras de implantes dentários. Na Figura 15

tem-se um dos implantes da pesquisa e em destaque na fotomicrografia a macro e microestrutura do mesmo.

Quanto à caracterização dos implantes, foi investigado o tipo de liga de Ti usada para manufatura dos mesmos, se Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V ou uma liga de Ti. E também foi investigado a presença de elementos contaminantes fora do estabelecido pelas normas para ligas de Ti usadas em implantes dentários.

**Figura 15- Imagem do implante dentário e fotomicrografia obtida por mev, destaque para a microestrutura que recobre a superfície do material**



**Fonte: Autoria própria.**

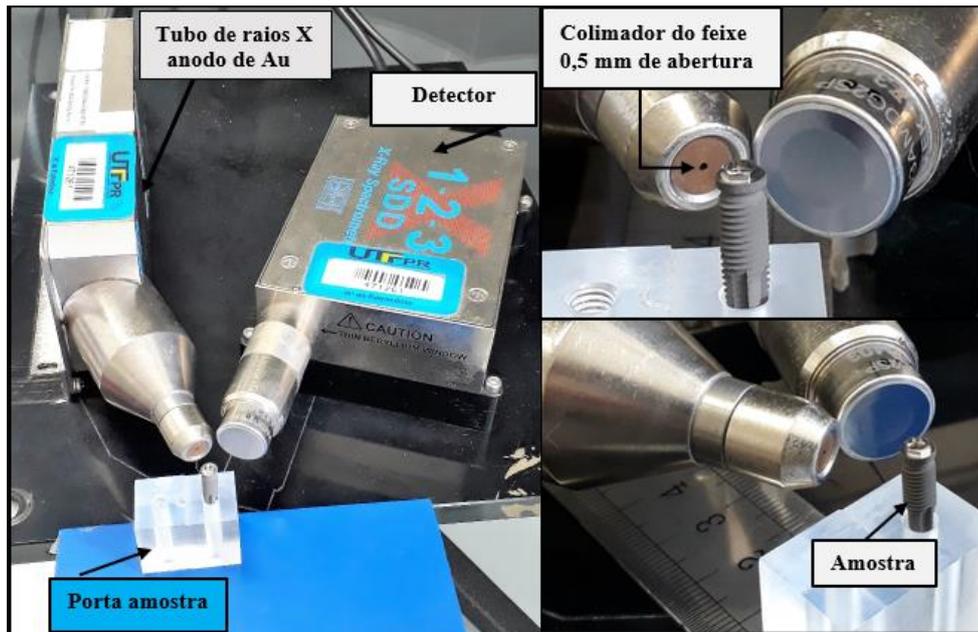
### 3.2.1 Equipamento Utilizado para Análise por EDXRF

As análises pela técnica de EDXRF foram conduzidas com a utilização do equipamento XRF *experimenter kit* composto por tubo Mini-X com anodo de Au da marca Amptek, cujos parâmetros de operação variam entre 10 a 50 kV de tensão e corrente de 5  $\mu$ A a 200  $\mu$ A com o tempo de exposição estabelecido pelo operador segundo o tipo de amostra.

O sistema de detecção utiliza um detector de Si *drift* modelo 123SDD, também da Amptek. A distância da amostra ao sistema tubo-detector foi de 1 cm e o arranjo do equipamento foi mantido na horizontal com a configuração geométrica padrão para melhor resposta de leitura do feixe de XRF como mostra a Figura 16.

Os espectros de cada análise são obtidos e avaliados no *software* ADMCA DPP5 do próprio fabricante do equipamento. As análises são feitas com base na energia de cada linha de emissão para cada elemento no espectro.

Figura 16 - Ilustração do equipamentos de XRF experimenter kit (Amptek), porta amostra com amostra



Fonte: Autoria própria.

### 3.2.2 Parâmetros de Aquisição do *Experimenter kit* - Amptek

Segundo análises feitas por Torres (2015) a melhor estimativa para caracterização elementar de ligas metálicas de Ti com superfícies irregulares, foi obtida com o uso do tubo de raios X com anodo de Au e colimador de 0,5 mm. Os parâmetros de aquisição foram de 40 kV, 15  $\mu$ A e tempo de exposição de 900 s. O mesmo protocolo foi mantido para a presente pesquisa.

### 3.2.3 Sistema de Colimação do Tubo do *Experimenter kit* - Amptek

O XRF *experimenter kit* da Amptek vem com dois colimadores de 1 mm e 2 mm para ser acoplado à saída do tubo de raios X.

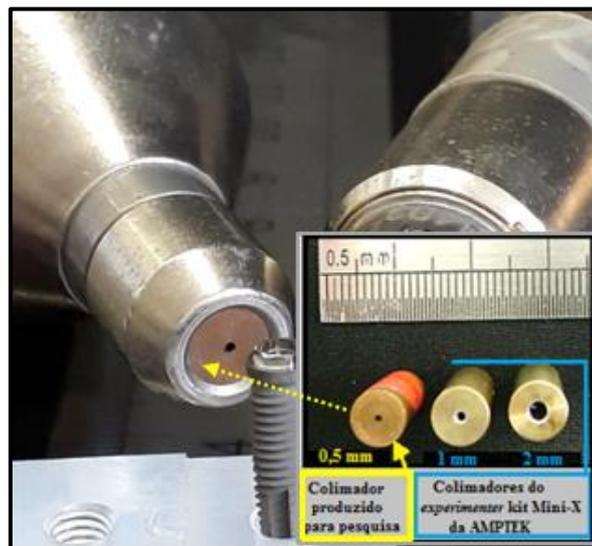
No entanto, o colimador utilizado foi fabricado no departamento de mecânica da UTFPR para a pesquisa de Torres em 2015, devido ao tipo de superfície das amostras à época,

superfície rugosa, fato que se repete na presente pesquisa. Características do colimador, feito em cobre (Cu) com diâmetro de furo interno de 0,5 mm, para saída do feixe de raios X.

Segundo Torres (2015), o uso do colimador de 0,5 mm permitiu um feixe incidente mais pontual sobre a superfície da amostra. Também diminuiu o *background* em relação aos testes feitos com os colimadores de 1 mm e 2 mm, propiciando assim, um baixo contínuo no início do espectro. Fato que em conjunto com o tubo de anodo de Au, permitindo a identificação do elemento Al, no início do espectro, e dos demais elementos de baixa concentração nas amostras.

A Figura 17 ilustra a saída do tubo de raios X do equipamento, com destaque para o colimador de 0,5 mm.

**Figura 17 - Ilustração do colimador usado no tubo de raios X para saída do feixe**



**Fonte: Autoria própria.**

### 3.2.4 Métodos de Medições nas Amostras

A região de medições nas 33 amostras, quanto ao ponto de incidência do feixe de raios X, teve como base a metodologia e os resultados obtidos para a melhor análise desse tipo de amostra, pela técnica de EDXRF, feita por Torres (2015). Em relação as regiões de medições, na presente pesquisa, foram realizadas duas etapas com a finalidade de comparar os resultados da caracterização elementar devido as características das amostras.

Na primeira etapa as medições ocorreram na parte externa, onde a análise foi feita diretamente na rosca dos implantes. E nesta região há o passo de rosca coberto por uma camada

mais superficial com tratamento para promover a osseointegração desses implantes no sítio de implantação, o que por sua vez configura um desafio de análise pela geometria de interação entre as interfaces do feixe de raios X, superfície da amostra e o sistema de detecção.

E neste sentido, considerando as abordagens de Shugar *et al.* (2012), nas quais afirmam que superfícies irregulares geram interferência nas medições e conseqüentemente levam a relações não tão proporcionais entre a intensidade das linhas de emissão e a composição elementar, ao contrário de uma superfície plana. Com base nesses fatos, foi então estabelecida uma segunda etapa de medições para esta pesquisa.

Nesta segunda etapa as amostras passaram por um preparo de superfície com a finalidade de realizar as medições na parte interna das mesmas.

As amostras foram lixadas para retirar toda a parte externa, tratamento de cobertura e rugosidades, e depois foram polidas com lixa mais fina para deixar a superfície o mais plana possível. Após o preparo, as amostras foram limpas com álcool isopropílico para então serem analisadas. Os detalhes desse preparo e todas as amostras com superfície tratada estão no apêndice C. A Figura 18 traz o exemplo de uma das amostras evidenciando como ficou a superfície para análise na parte interna.

**Figura 18 - Parte interna da amostra após preparo para nova análise**



**Fonte: Autoria própria.**

### 3.2.5 Análise Quantitativa por EDXRF

Esta etapa foi feita usando o programa de análise quantitativa XRS - FP, também da AMPTEK. Para uma melhor estimativa dos resultados para as medições realizadas, foi utilizado um padrão de calibração para o respectivo programa. Padrão este, foi obtido pela análise da amostra A 33 a partir da técnica de Análise por Ativação com Nêutrons (*Neutron Activation*

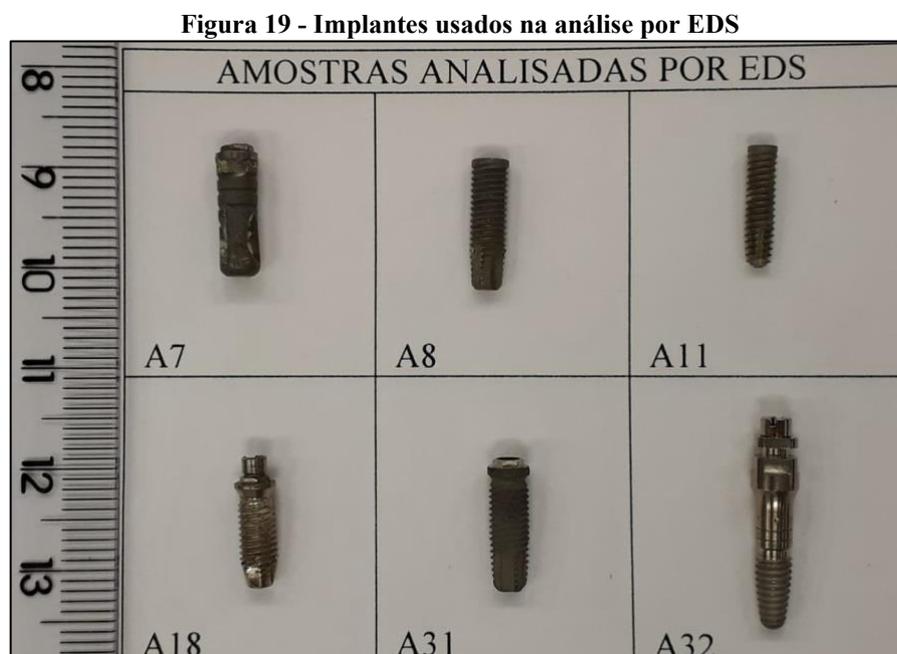
*Analysis* - NAA) realizada pelo IPEN-CNEN/SP, análise esta, descrita na sequência no tópico específico dentro dos métodos de análises complementares.

### 3.3 MÉTODOS DE ANÁLISES COMPLEMENTARES

#### 3.3.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR EDS

Esta etapa foi realizada no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais - CMCM, localizado na Sede Centro do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Para análise foram escolhidas seis amostras do total de 33 implantes com a finalidade de comparar os resultados obtidos previamente pela técnica de EDXRF com análise diretamente sobre a superfície. As referidas amostras foram escolhidas por apresentar uma análise qualitativa diferente das demais em relação a alguns elementos. Assim, optou-se pela EDS como método comparativo com análise feita diretamente na superfície. A Figura 19 mostra as seis amostras analisadas sem preparo da superfície.



Fonte: Autoria própria.

O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV EVO® (Zeiss). A obtenção das imagens foi feita pela detecção dos elétrons secundários (SE) e a

amostra A7 usou sinal de elétrons retroespalhados para obtenção da imagem devido à presença de restos de osso. Todas as amostras foram analisadas com o feixe incidindo diretamente sobre a superfície de cobertura, sem preparo das mesmas.

Os parâmetros de aquisição foram 20kV com tempo aquisição de 50 s e ampliação de 1500 vezes para EDS com resolução de 150 eV. As magnificações usadas para microestrutura (topografia), foram de 41 até 10000 vezes. Todo o processo de operação foi realizado pelo técnico do equipamento.

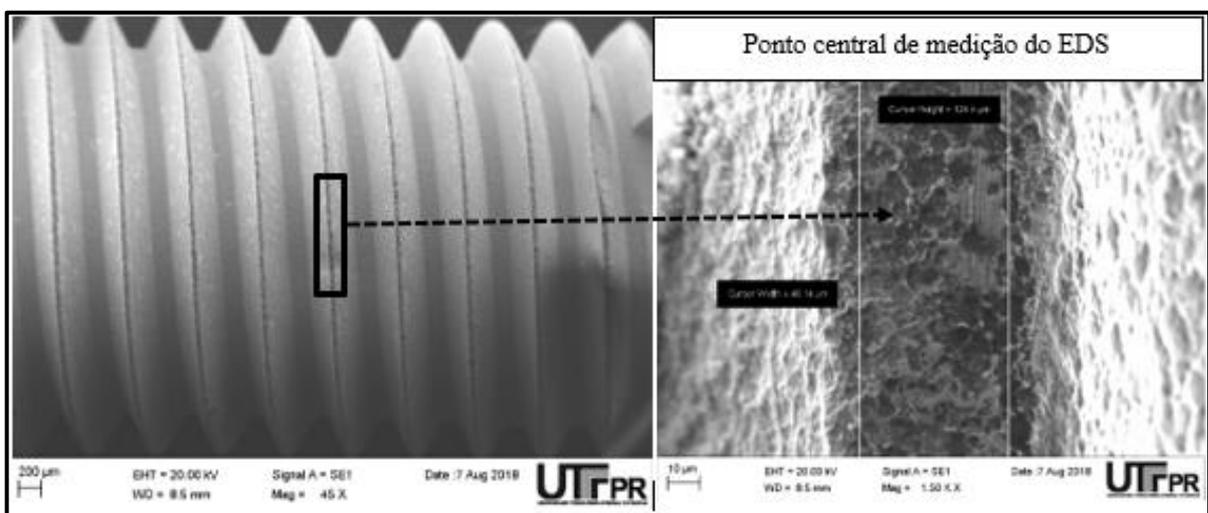
A análise qualitativa e semiquantitativa gera um relatório com a composição da amostra em fração de massa e em peso atômico a partir do programa Smart MEV® V05.05.

### 3.3.1.1 Regiões de medição para técnica de EDS na parte externa das amostras

As medições nas seis amostras foram feitas na rosca dos implantes na região da crista (região mais elevada do passo de rosca de cada implante) e apenas no ponto central segundo os critérios já esclarecidos no tópico 3.2.4 com base na metodologia de Torres (2015). Apenas nas amostras A18 e A32 foram feitas medições extras, além da região de rosca, a saber: A18 no cicatrizador do implante e A32 na região do pescoço do implante por ser lisa, sem tratamento de cobertura na superfície.

A Figura 20 têm-se a imagem obtida por MEV com destaque do referido ponto de medição para EDS nas amostras.

**Figura 20 - Implantes usados na análise por EDS/MEV**

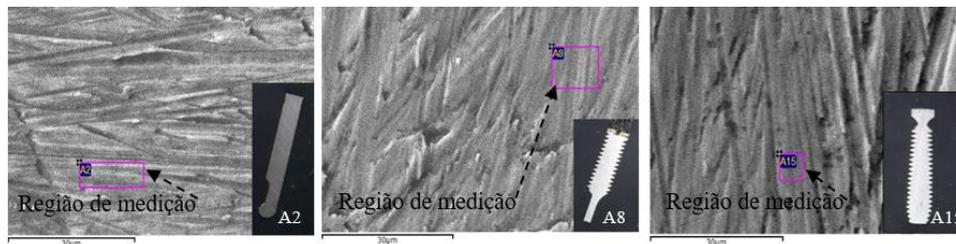


**Fonte: Autoria própria.**

### 3.3.1.2 Regiões de medição para técnica de EDS na parte interna das amostras

Para análise na parte interna por EDS foram selecionadas três amostras. As mesmas foram preparadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR. Sobre o preparo: Foram lixadas, polidas e limpas em álcool isopropílico e incrustadas em baquelite. Os parâmetros de aquisição e análise foram os mesmos para análise feita na região externa, já descrito no tópico 3.3.1. Na Figura 21 é possível observar as amostras e suas respectivas fotomicrografias da superfície após o preparo, com indicação do ponto de medição.

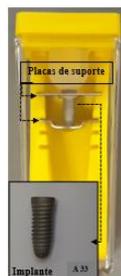
**Figura 21- Amostras analisadas por EDS na parte interna**



**Fonte: Autoria própria.**

### 3.3.2 Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

Esta etapa da pesquisa foi realizada pelo Laboratório de Análises por Ativação Neutrônica - IPEN-CNEN/SP, foi utilizado o método de Análise por Ativação com Nêutrons (*Neutron Activation Analysis* - NAA). Teve por objetivo avaliar as concentrações e respectivos elementos em uma das amostras de implante dentário, sendo esse novo (amostra A 33), Figura 22, o qual foi previamente analisado pela técnica de EDXRF no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR – CT. Os resultados obtidos serviram de padrão para calibração do programa de análise quantitativa XRS-FP (Amptek), o qual faz parte do XRF *experimenter kit* da mesma marca, utilizado para caracterização elementar das amostras desta pesquisa.

**Figura 22- Implante novo enviado para análise por NAA**

**Fonte: Autoria própria.**

A descrição da metodologia para NAA a seguir foi emitida pelo laboratório de análise do IPEN-CNEN/SP. Para análise do material dentário, os seus componentes constituídos de implante e placas (de suporte para o implante) foram analisados separadamente. Estes componentes foram obtidos em pequenos fragmentos usando um cortador de precisão Isomet e alicate. Após o corte as amostras foram lavadas com água purificada e acetona P.A., seguida de secagem a temperatura ambiente.

Cerca de 70 mg de cada uma das partes do material foram pesados em invólucros de polietileno usando uma balança analítica da marca Shimadzu com a precisão de  $\pm 0,00001$  g e estas amostras foram irradiadas no reator nuclear IEA-R1 por períodos de curta e longa duração para determinação de diferentes elementos na amostra.

As irradiações de curta duração foram realizadas para determinação dos elementos Al, Ti e V e neste caso as amostras e os padrões sintéticos de elementos a serem quantificados foram irradiados por 20 segundos sob fluxo de nêutrons térmicos de  $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . As irradiações de longa duração foram feitas para determinação dos elementos As, Cr, Cu, Fe, Ni, Sb e Zn e o tempo de irradiação utilizado foi de 8 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de  $4,6 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Após adequados tempos de decaimento as medições das atividades gama induzidas das amostras e padrões foram realizadas usando um detector de germânio (Ge) hiperpuro GC19020 ligado ao Analisador de Espectro Digital DSA 100, ambos da marca Canberra. Para aquisição dos dados espectrais e seu processamento foi utilizado o software Genie 2000 versão 3.1 da Canberra. Os radioisótopos foram identificados pela meia vida e energia dos raios gama e as concentrações dos elementos foram determinadas pelo método comparativo (DE SOETE et al, 1972) e foram calculados os valores de limites de detecção pelo critério de Currie (CURRIE, 1999).

### 3.3.3 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (XPS)

O desenvolvimento da etapa de caracterização dos materiais foi realizado no laboratório de plasmas, filmes e superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Santa Catarina – SC. Laboratório de plasmas, filmes e superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

A técnica de XPS foi usada com intuito de comparar os resultados já obtidos pela técnica de EDXRF para os elementos Al e V. E neste sentido, as análises foram direcionadas especificamente para estes dois elementos.

Uma vez que a identificação dos mesmos é um fator importante para a classificação do tipo de liga da presente pesquisa. Para esta etapa de análise, foi feita a caracterização elementar de sete amostras para comparação com os resultados da análise pela técnica principal. O preparo de três delas já havia sido feito no CMCM-UTFPR para análise por EDS.

Quanto as demais, o preparo foi feito no próprio laboratório da UDESC com lixa rotatória de Si e limpas com álcool isopropílico.

A Figura 23 traz as amostras escolhidas para análise na parte interna e em destaque, a amostra A32, na qual as análises foram feitas em duas regiões (Na superfície acima da região do pescoço (Região a) e parte interna (Região b, que foi lixada).

**Figura 23 - Amostras submetidas à análise elementar por XPS**

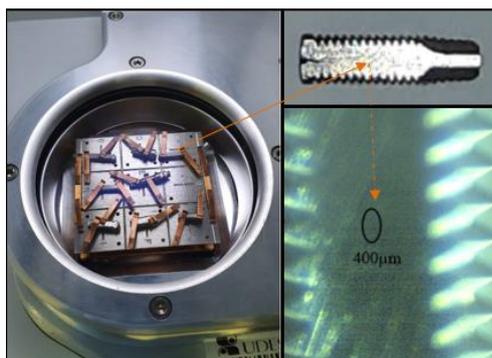


**Fonte: Autoria própria.**

O equipamento utilizado foi da marca *Thermo Scientific* modelo *K-alpha Surface analysis*. O sistema opera sob alto vácuo com pressão de base  $10^{-8}$  mbar e a fonte de ionização utilizada foi de alumínio Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). Antes de cada ensaio, foi feita uma limpeza com o bombardeamento de íons de argônio por 4 minutos sobre a superfície de cada amostra para eliminar óxidos ou possíveis contaminações.

As amostras foram dispostas no porta amostras e só após o processo de vácuo ser atingido, as mesmas foram direcionadas de forma automática para dentro do equipamento para seguir as etapas de análises. Na Figura 24 é possível observar as amostras no porta amostras e a superfície com destaque para a região de análise (400 $\mu$ m).

**Figura 24 - Amostras prontas para análise por XPS e a área de medição**



**Fonte: Autoria própria.**

### 3.3.3.1 Análise Qualitativa e Quantitativa por XPS

Os resultados obtidos foram analisados por meio do *software* Advantage. Para a análise qualitativa foi gerado um espectro fotoelétrico geral, o *survey*, com as energias de ligação em eV para os elementos presentes nas amostras.

Após a obtenção do *survey*, foi realizada a análise quantitativa para os elementos de interesse que possuem maior resolução. E para gerar a quantitativa é feita a seleção de uma região referente ao elemento desejado para poder ter o percentual desse na amostra.

A calibração do equipamento foi feita pelo ajuste de energia usando o padrão de calibração interno, do pico fotoeletrônico do C1s (284,6 eV). O carbono é comumente usado, pois está sempre presente na superfície das amostras como impureza onde forma uma camada conhecida como “*adventitious carbon*” devido à exposição das amostras ao ar. A calibração é feita após a emissão dos fotoelétrons, o que leva a um deslocamento da posição dos picos na direção de maior energia de ligação. O Quadro 2 traz um resumo dos parâmetros usados pelo equipamento e programa de análise do XPS para a análise qualitativa e quantitativa.

**Quadro 2 - Parâmetros de aquisição para as análises qualitativas e quantitativas por XPS**

| Parâmetros para o <i>survey</i>                          | Parâmetros para os <i>scans</i>                          |
|--|--|
| Passo de energia: 200 eV                                 | Passo de energia: 50 eV                                  |
| Número de varreduras para obtenção da melhor leitura: 10 | Número de varreduras para obtenção da melhor leitura: 10 |
| Tamanho do passo de energia: 0,25 eV                     | Tamanho do passo de energia: 0,1 eV                      |
| Tempo de permanência em cada ponto: 10ms                 | Tempo de permanência em cada ponto: 50ms                 |

**Fonte: Autoria própria.**

Na presente pesquisa, para gerar os dados da quantitativa de modo mais específico e de acordo com os elementos de interesse como Al, Ti e V, foram excluídos das análises os dados obtidos com a presença do elemento C, por estar presente na superfície das amostras e do elemento O por fazer parte dos óxidos também formados na superfície. Assim, a deconvolução foi feita pelos fotopicos de Al, Ti e V, elementos principais de alta resolução.

### 3.8 PROPOSTA DE CONTROLE DE QUALIDADE CONTINUADO PARA LIGAS DE TI EM IMPLANTES DENTÁRIOS

Esta proposta de controle de qualidade para implantes dentários tem como motivações e lastro os seguintes pontos:

- O mercado da implantodontia e suas problematizações;
- As bases das normatizações nacionais e internacionais, quanto aos critérios de biocompatibilidade, projetos dos implantes, necessidade de caracterização dos componentes desse tipo de biomaterial;
- O papel do profissional e a segurança para os pacientes;
- E não menos importante, os resultados de caracterização das ligas de Ti da presente pesquisa, a saber: Implantes que não tiveram sucesso na osseointegração e implantes novos.

**O mercado da implantodontia e suas problematizações**



De acordo com a ABIMO (2016), o setor de implantes dentários está em ascensão. Segundo dados apresentados, a expectativa de crescimento do setor mundial passa de US\$ 3,2 bilhões em 2010 a US\$ 15,9 bilhões em 2025. Isso sem contar que apenas 3% da população

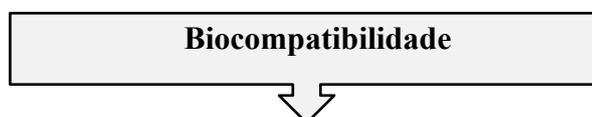
sem dentes recebeu implantes dentários, ou seja, o mercado tende a expandir, 97% de pacientes candidatos a receber implantes.

Em contra partida, os debates sobre a qualidade e segurança de implantes na área da odontologia se estendem a outros temas relevantes como a “pirataria”. O que remete a uma proposta de combate aos implantes de procedência duvidosa em conjunto com a necessidade de um projeto de rastreabilidade na cadeia de produção, já cogitado em 2015 (FREITAS, 2015; ANVISA, 2016).

No entanto, os problemas se agravaram e a operação de apreensão denominada “Operação Fake” foi deflagrada pela ANVISA em 2016, onde foram recolhidos cerca de 75 mil implantes falsificados em São Paulo, Goiânia e João Pessoa. Segundo dados da operação, as peças seriam distribuídas para todo o Brasil e para o exterior (FREITAS, 2015; ANVISA, 2016).

Houve então a segunda fase da operação, onde mais de 200 mil unidades de componentes de implantes dentários, sem registro na ANVISA, foram apreendidas em duas empresas no Paraná, uma em Curitiba e a outra em Pinhais. A ação de apreensão ocorreu em conjunto com a Polícia Federal (ANVISA, 2016).

## Biocompatibilidade



A biocompatibilidade das ligas de Ti usadas em implantes cirúrgicos/dentários varia com as propriedades físicas e químicas da camada de óxido de titânio que se forma na superfície do implante, a qual depende do tratamento superficial empregado e da presença de contaminantes que potencialmente interfiram no comportamento biológico do produto (NBR 16044, 2012).

A biocompatibilidade dos biomateriais está estritamente ligada a sua estabilidade química nos meios orgânicos, que é uma resposta direta dos processamentos a que são submetidos nas etapas de fabricação de produtos, em especial tratamentos térmicos e superficiais, que podem afetar as respostas biológicas esperadas (NBR 16044:2012).

Estudos desenvolvidos por Schroeder *et al.* (1994) enfatizam que a baixa velocidade de corrosão não é suficiente para assegurar a compatibilidade, nem a quantidade do elemento é o único fator determinante. É importante atentar para o fato de que os íons liberados pelo

processo de degradação e corrosão não permanecem nas proximidades do metal implantado, fato que se reflete no potencial de toxicidade sistêmica (PALMQUIST *et al.*, 2010).

De acordo com Eisenbarth, *et al.* (2004) os íons vanádio e alumínio, liberados do Ti-6Al-4V são considerados responsáveis por problemas de saúde de longo prazo, incluindo doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalacia.

Segundo Klaassen; Watkins (2012) ASM (1990) devido à liberação de íons metálicos por algumas ligas e associação destes aos processos moleculares, pode ocorrer deposição em órgãos e sistemas. Como resultado é possível produzir alguma toxicidade ao organismo e doenças associadas.

Schroeder *et al.*, (1994), Klaassen; Watkins (2012) alertam para toxicidade intrínseca de cada elemento e sua capacidade de se ligar a macromoléculas. E destacam a possibilidade de haver a conversão de um hidróxido de metal para um metal-proteína potencialmente tóxico. E ainda apontam para a questão de alguns metais, geralmente aceitos como essenciais, como Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se e Zn, podem produzir alguma toxicidade para órgãos-alvo corpo.

Segundo a NBR 16044 (2012), nenhum material para implante cirúrgico mostra ser completamente livre de reações adversas no corpo humano.

### **Projetos dos implantes**



Os projetos de implantes estão pautados em estudos biomecânicos para adequação às diferentes regiões da arcada dentária e suas coberturas de superfície buscam aumentar a osseointegração para melhor adaptação e ancoragem desse implante no sítio de implantação (BIANCHINI, 2007; HADDAD *et al.*, 2008; DAVARPANAH *et al.*, 2013).

A análise de engenharia dos implantáveis deve considerar melhorias nos projetos dos implantes, relacionando ao modelo o tipo de biomaterial a usado na sua fabricação. Garantindo assim, materiais que poderão ser utilizados com segurança (MISCH, 2009).

### **O papel do profissional e a segurança para os pacientes**



A própria NBR 16044 (2012) aborda que o sucesso clínico de um implante odontológico envolve vários aspectos que vão desde o projeto do produto, aos procedimentos

e à perícia do profissional e ainda consideram a questão do estado de saúde, comprometimento e cuidados pertinentes ao paciente.

**Necessidade de caracterização dos componentes desse tipo de biomaterial**



A norma ASTM F136 traz especificações para os requisitos metalúrgicos de forja e recozimento da liga de Ti para fabricação de implantes cirúrgicos dentários e para outras regiões do corpo. E trata também da composição química e adequações mecânicas para cada tipo de implante (ASTM F136, 2013).

Ainda há uma lacuna deixada por boa parte dos fabricantes quanto à constituição do material do implante, referente a todos os elementos presentes na liga usada em seus implantes (BIANCHINI, 2007).

Quanto à pesquisa de controle de qualidade, a norma ASTM E539 trata sobre método de ensaio para a análise das ligas do Ti pela técnica espectroscopia de fluorescência de raios X. A mesma estabelece a necessidade de ter um controle de produção de rotina e a determinação da composição química, com o propósito de certificar a especificação do material com as normas para suas devidas aplicações como biomateriais (ASTM E539 – 11, 2011).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método principal desta pesquisa, EDXRF, permitiu analisar a camada mais profunda da amostra, em termos de poder de penetração do feixe incidente. Já pelos métodos complementares a análise ocorreu mais próxima à superfície, no caso do EDS e especialmente na análise por XPS. Além da análise em diferentes níveis de profundidades, por meio da combinação dos três métodos foi possível fazer uma avaliação por comparação pelas medições na camada externa (superfície) e na parte interna (núcleo) das mesmas.

Ao final dos resultados das técnicas de caracterização, optou-se por apresentar um quadro com o resumo da análise comparativa em algumas amostras.

### 4.1 RESULTADOS DA ANÁLISE POR EDXRF

Os resultados da caracterização elementar pela técnica de EDXRF foram apresentados na seguinte ordem: Análise qualitativa da parte externa, seguido por análise quantitativa da parte interna, a qual foi tomada como cerne do presente trabalho por não haver diferença quanto a presença de elementos nas amostras para análise externa e interna.

E por fim, optou-se por mostrar o resultado, em termos comparativos, da análise qualitativa e quantitativa da parte externa e interna em uma das amostras.

#### 4.1.1 Resultados para Análise Qualitativa por EDXRF na Parte Externa

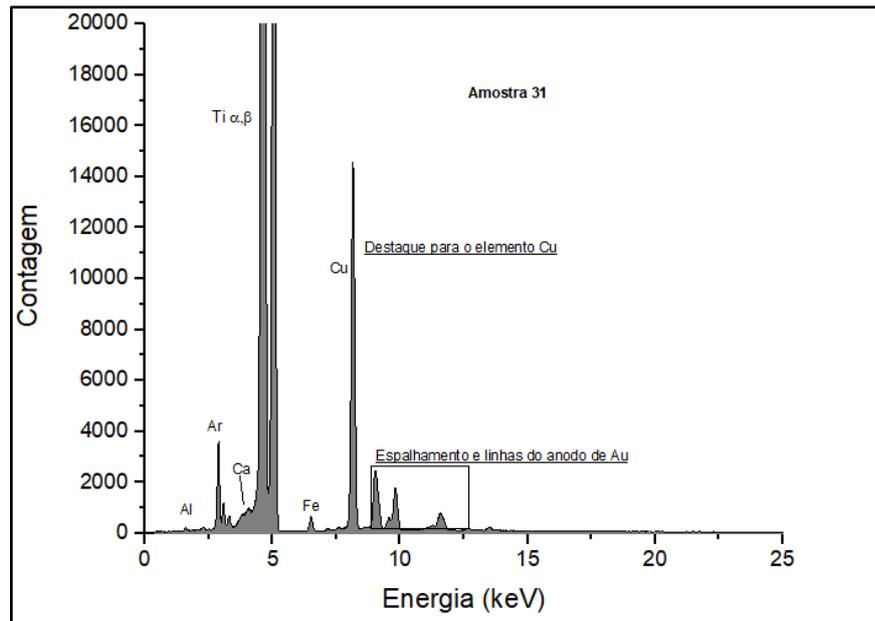
O elemento majoritário da liga, o Ti, foi identificado em todas as amostras com suas linhas de emissão  $\alpha$  e  $\beta$ , o que já era esperado por se tratar de ligas desse elemento.

Em relação ao elemento Al, na análise qualitativa, este elemento esteve presente em todas as amostras. Sua presença traz um indicativo para a classificação da liga como Ti6Al4V segundo Askeland e Phulé (2008).

Nas análises feitas na parte externa das amostras foi possível identificar o elemento Ca. Quanto a sua presença, o mais provável é que seja do material usado na camada de cobertura desses implantes, geralmente hidroxiapatita de cálcio.

Na Figura 25 é possível verificar no espectro da amostra A31 as linhas de emissão dos elementos Ti, Al e Ca e as linhas de espalhamento do tubo e Au. Os demais elementos serão discutidos na sequência, em outros espectros.

**Figura 25 - Ilustração do espectro de caracterização elemental da amostra A31 para os elementos Al, Ti e Ca**



**Fonte: Autoria própria.**

Em pacientes com Alzheimer, os elementos Cu, Fe e Zn estão acumulados em excesso nas placas amiloide do encéfalo, com aumento de até 5,7, 2,9 e 2,8 vezes, respectivamente.

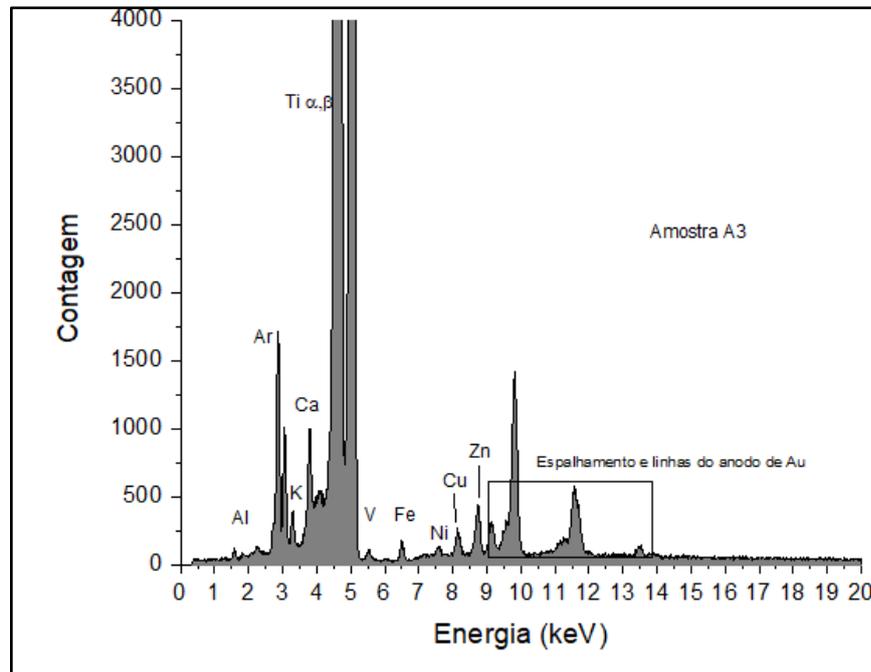
Quando o Fe está em excesso, representa uma ameaça ao cérebro, especialmente por causa de sua atividade redox. Assim como o Cu, pode participar das reações que levam à produção de radicais hidroxila e superóxido que podem interagir com proteínas, lipídios e DNA.

Também foi relatado que o Fe ligado à neurofibrilas promove mais neurotoxicidade durante a progressão da doença de Alzheimer (LI *et al.*, 2017).

O uso prolongado das ligas que contêm Al e V na sua composição leva a liberação de desses elementos e pode resultar em doenças graves, como Alzheimer, neuropatia e osteomalacia (EISENBARTH, *et al.* 2004; ATAPOUR, 2010; KAZEMI *et al.*, 2020).

Os elementos V, Cr, Fe, Cu e Ni foram detectados em todas as amostras analisadas como é possível observar na Figura 26.

**Figura 26 - Ilustração do espectro de caracterização elemental da amostra A3 para os elementos V, Cr, Fe, Cu e Ni**



**Fonte: Autoria própria.**

O elemento V é classificado como um estabilizador- $\beta$  da liga e deve estar presente em ligas de fase  $\beta$  ou compondo a liga Ti6Al4V como estabilizador  $\beta$  (GRAIC, 2006, ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Ainda sobre os elementos V e Al, estes estão presentes nas ligas de Ti6Al4V, que são utilizadas para a manufatura dos implantes dentários devido a sua maior resistência à fadiga, quando comparada ao Ti $\alpha$ c $\beta$ , segundo Proença (2016).

No entanto, Proença (2016) traz uma colocação acerca da resistência dos metais à corrosão em meio orgânico, na qual enfatiza que o Ti $\alpha$ c $\beta$  - grau 2 é o mais adequado para fabricação dos implantes dentários por conferir esta característica.

Embora as ligas de Ti sejam consideradas como tendo boa biocompatibilidade, os potenciais efeitos adversos que ocorrem a curto e longo prazo, quando há corrosão e acúmulo de Ti nos tecidos, requerem estudo. Isto se deve ao fato desses produtos de corrosão serem transportados através de vasos linfáticos ou vasos sanguíneos para tecidos distantes do local de inserção dos implantes como o cérebro, pele, cabelo, unhas e trato gastrointestinal (BOZKUS *et al.*, 2011; MLINARIC *et al* (2019).

No estudo de Mlinaric *et al* (2019), foram avaliados os níveis de íons metálicos de implantes dentários da liga Ti6Al4V em cabelos e unhas, tendo em vista que a detecção nesse

tipo de amostra reflete exposições prolongas devido ao acúmulo estável das substâncias contidas nas suas estruturas. As amostras de cabelo e unhas foram coletadas e analisadas antes da colocação dos implantes, para considerar os níveis de Ti, Al e V e 6 meses depois para efeito de comparação. Os resultados pré-operatórios revelaram níveis de Ti, Al, V de 883,8 ppb, 8868,8 ppb e 52 ppb, respectivamente. Os valores pós-operatórios foram Ti 1855,2 ppb, Al 16933,2 ppb e V 53,5 ppb.

Mlinaric *et al* (2019) comparam seu estudo com o de BOZKUS *et al.*, 2011 no qual, para mesma análise, os níveis médios de Ti, Al e V em amostras de cabelo de indivíduos submetidos à cirurgia ortognática foram mais elevados com 32140 ppb, 39630 ppb e 4640 ppb para Al, Ti e V, respectivamente, com aumentos para cada elemento mais significativos ( $P < 0,05$ ) (BOZKUS *et al.*, 2011).

Nos dois estudos, foram encontrados metais liberados pela corrosão de implantes dentários da liga de Ti em cabelos e unhas e em ambos, foi rejeitada a hipótese nula de que os produtos da corrosão não se acumularam nos cabelos e unhas.

Os estudos de Bozkus *et al* (2011) e Mlinaric *et al* (2019) apontam para a NBR 16044 (2012), a qual traz como prerrogativa a questão de que nenhum material para implante cirúrgico é completamente livre de reações adversas no corpo humano.

Um outro ponto que, há tempo, tem sido investigado é o crescimento de biofilmes microbianos na superfície dos implantes dentário. Rodrigues *et al.* (2013) já discorriam sobre a associação do biofilme ao desenvolvimento de um microambiente ácido e oxidante para os implantes e sua colaborar para eventuais peri-implantites.

Apesar de não fazer parte do escopo desta pesquisa, a breve colocação sobre biofilmes microbianos foi citada por ser mais um fator associado a inflamações locais e oxidação de implantes dentários.

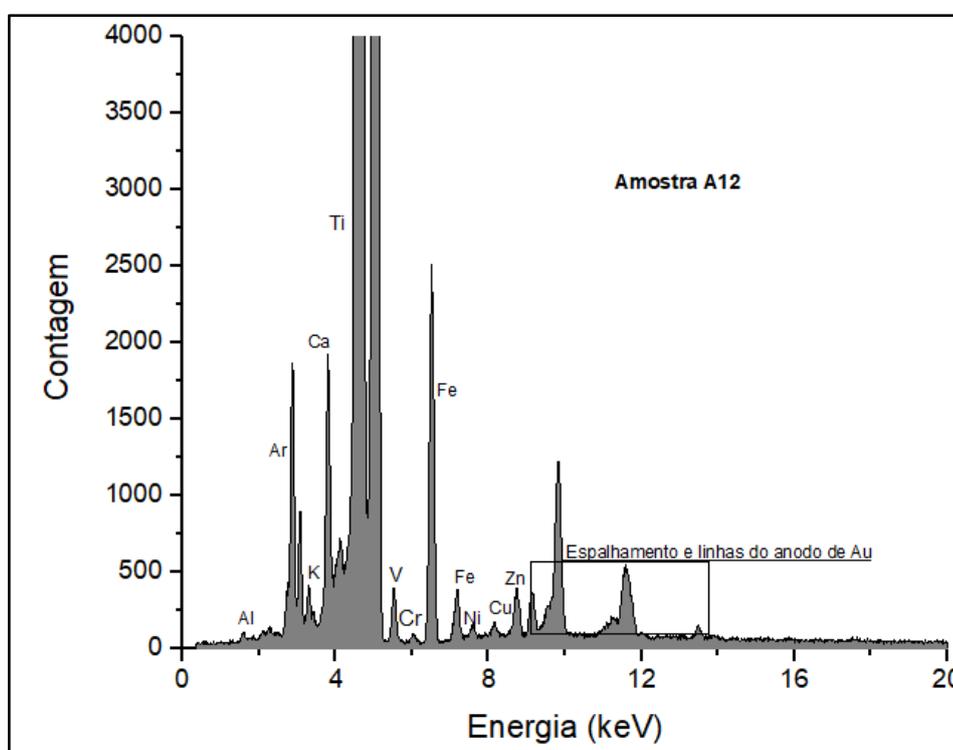
Em relação à presença do Ni, este é um elemento que tem sua aplicação mais específica na liga de Ti para uso nos instrumentos endodônticos, por conferir efeito de memória de forma (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A Figura A27 mostra a questão da caracterização elementar para os elementos V e Cr. A análise desses elementos foi mais complexa, pois ambos apresentam linhas de emissão com energias muito próximas entre si e entre o Ti, elemento majoritário da liga. Estes fatos causam sobreposição entre as linhas, a saber: Ti -  $k\beta$  4,93 keV com V-  $k\alpha$  4,94 keV e V -  $k\beta$  5,42 com Cr-  $k\alpha$  5,41.

Em relação a toxicidade dos elementos Ti e Ni, de acordo com os estudos de Mlinaric *et al* (2019), na forma iônica e estando separados, estes não causam um alto efeito citotóxico. No entanto, a combinação de íons de Ti e Ni exerce uma citotoxicidade moderada a forte. No mesmo estudo os autores afirmam que a citotoxicidade aumenta significativamente após exposição a uma concentração de 75,5µg/L de Ni e 44,9µg/L de Ti.

Seus estudos pontuam que esse aumento da concentração de Ti tem efeito um pouco maior na citotoxicidade quando comparado ao Ni e está associado, em grande parte, à formação de radicais livres.

**Figura 27: Ilustração do espectro de caracterização elemental da amostra A12 na qual o destaque está nas linhas de emissão dos elementos V e Cr**



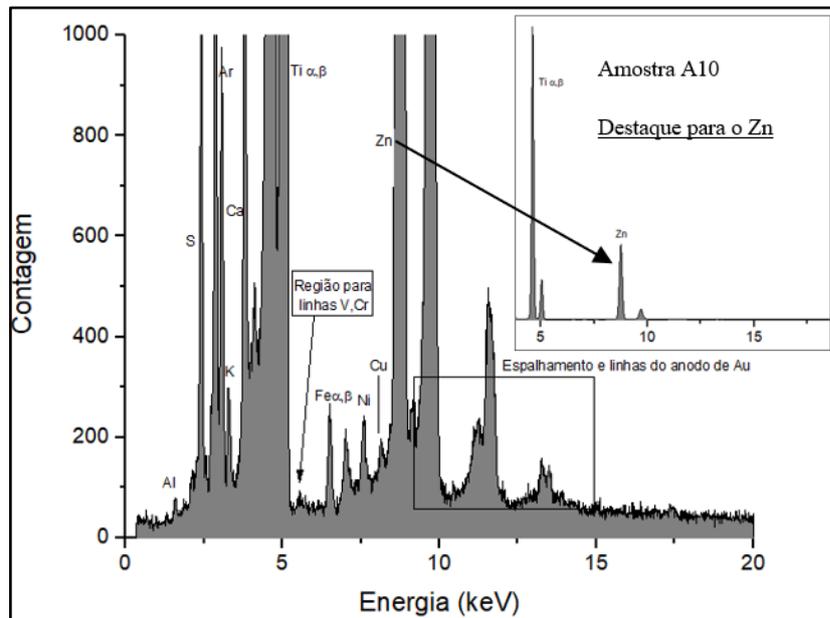
Fonte: Autoria própria.

Quanto ao elemento Zn, este foi encontrado em algumas amostras, no entanto não configura um estabilizador de liga. Este aparece como um elemento traço que pode estar associado à origem de obtenção da matéria prima para o Ti.

Na Figura 28 também é possível verificar as linhas de emissão para o Zn em destaque, além da região das linhas de emissão do V e Cr, região mais crítica por estar próxima à região de emissão das linhas do Ti.

Desse modo pode-se inferir que estes dois elementos V e Cr, podem estar com energias sobrepostas, o que dificulta a identificação na análise qualitativa.

**Figura 28 - Ilustração do espectro de caracterização elemental para amostra A10 com destaque para a linha de emissão do elemento Zn**



**Fonte: Autoria própria.**

Recentemente, o zinco e suas ligas têm sido propostos como candidatos promissores para uso como metais biodegradáveis (BMs) de aplicações ortopédica, por exemplo. No entanto, os vários estudos de citocompatibilidade, *in vitro*, indicam que a alta concentração de íons Zn liberados durante o processo de degradação desses BMs pode causar citotoxicidade em osteoblastos e fibroblastos (YUAN *et al.*, 2021).

Nesse ponto, os revestimentos compostos, fabricados pela combinação de diferentes métodos de modificação de superfície, podem ser levados em consideração para BMs à base de Zn para ajustar o comportamento da corrosão e aumentar a capacidade de formação óssea simultaneamente (YUAN *et al.*, 2021).

Sobre a toxicidade intrínseca de cada elemento e sua capacidade de se ligar a macromoléculas, Klaassen e Watkins (2012) enfatizam que há possibilidade de haver a conversão de um hidróxido de metal para um metal-proteína potencialmente tóxico. Os autores também acrescentam que metais como o Zn, considerado como essencial, podem produzir alguma toxicidade para órgãos-alvo corpo.

Uma discussão final sobre a corrosão dos metais, mas não menos importante, está relacionada sobre a liga Ti6Al4V, a qual Gueetha *et al.*(2009) abordam que a referida liga apresenta uma maior susceptibilidade à liberação de seus íons metálicos de Al e V. E estes por sua vez estão relacionados a problemas de saúde em longo prazo (ATAPOUR, 2010).

Eisenbarth, *et al.* (2004) já chamavam atenção para a liberação dos íons de V e Al e sua relação com a doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalacia.

Quanto ao elemento Fe, na presente pesquisa, foi detectado em todas as amostras. Dentre os demais elementos detectados, apenas ele faz parte da estrutura cristalina das ligas de Ti, sendo considerado um elemento intersticial de liga e diferente dos demais está presente no Ticp (ASTM F67, 2013).

#### 4.1.2 Resultados para Análise Quantitativa por EDXRF

Sobre a análise quantitativa para os elementos detectados nas ligas investigadas no presente estudo, optou-se por apresentar um resultado geral desses elementos e seus respectivos percentuais.

Cabe salientar que os resultados expressos em fração de massa, da melhor aproximação para cada elemento de cada amostra, estão com a precisão das medições na segunda casa decimal.

Para uma melhor discussão dos resultados com o objetivo geral da pesquisa, foi feita a discussão da composição elementar das amostras com as normatizações de referência para Ticp e a liga Ti6Al4V.

Quanto ao elemento Ti, segundo a ASM (1990) um implante para ser considerado de Ticp precisa ter um percentual mínimo de Ti de 98,63%, o que aumenta sua resistência à corrosão em meio orgânico.

Na presente pesquisa, do total de amostras analisadas, as únicas que poderiam ser enquadradas na classificação para Ticp seriam as amostras A30 e A32 com base nos seus respectivos percentuais  $98,9 \pm 1,5\%$  e  $98,0 \pm 1,4\%$ .

No entanto estas amostras ainda apresentaram na sua composição os elementos Al, Cr, Cu e Ni os quais conferem um fator de exclusão para tal classificação.

As demais amostras apresentaram um percentual em fração de massa para o elemento Ti, inferior ao mínimo estabelecido na norma.

O Quadro 3 mostra os resultados em fração de massa para cada elemento de cada amostra. O relatório da análise quantitativa está no apêndice D.

**Quadro 3 - Resultado da análise quantitativa das amostras**

**(Continua)**

| A1        |                   | A2        |                   | A3        |                   | A4        |                   |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | 0,003 ± 0,0005    | Al        | 0,004 ± 0,0005    | Al        | 0,002 ± 0,0005    | Al        | 0,002 ± 0,0005    |
| Ti        | 84,4 ± 1,5        | Ti        | 96,7 ± 1,5        | Ti        | 70,9 ± 1,2        | Ti        | 91,2 ± 1,4        |
| V         | ----              | V         | ----              | V         | ----              | V         | ----              |
| Cr        | 0,006 ± 0,0005    | Cr        | 0,004 ± 0,006     | Cr        | 0,021 ± 0,005     | Cr        | 0,008 ± 0,006     |
| Cu        | 0,002 ± 0,0005    | Cu        | 0,003 ± 0,0005    | Cu        | 0,002 ± 0,0005    | Cu        | 0,004 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,032 ± 0,027     | Fe        | 0,031 ± 0,029     | Fe        | 0,007 ± 0,022     | Fe        | 0,014 ± 0,028     |
| Ni        | 0,009 ± 0,001     | Ni        | 0,014 ± 0,001     | Ni        | 0,010 ± 0,001     | Ni        | 0,016 ± 0,001     |
| A5        |                   | A6        |                   | A7        |                   | A8        |                   |
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | ----              | Al        | 0,003 ± 0,0005    | Al        | 0,004 ± 0,0005    | Al        | 0,004 ± 0,0005    |
| Ti        | 91,3 ± 0,1        | Ti        | 81,2 ± 1,3        | Ti        | 90,9 ± 1,6        | Ti        | 91,4 ± 0,1        |
| V         | 0,106 ± 0,003     | V         | ----              | V         | ----              | V         | 0,046 ± 0,002     |
| Cr        | ----              | Cr        | 0,003 ± 0,004     | Cr        | 0,401 ± 0,078     | Cr        | ----              |
| Cu        | 0,004 ± 0,0005    | Cu        | 0,003 ± 0,0005    | Cu        | 0,029 ± 0,001     | Cu        | 0,002 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,005 ± 0,0005    | Fe        | 0,070 ± 0,028     | Fe        | 0,080 ± 0,006     | Fe        | 0,042 ± 0,001     |
| Ni        | 0,010 ± 0,001     | Ni        | 0,010 ± 0,001     | Ni        | 0,010 ± 0,001     | Ni        | 0,019 ± 0,001     |
| A9        |                   | A10       |                   | A11       |                   | A12       |                   |
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              |
| Ti        | 91,3 ± 0,1        | Ti        | 91,4 ± 0,1        | Ti        | 90,1 ± 0,1        | Ti        | 91,4 ± 0,1        |
| V         | 0,169 ± 0,004     | V         | 0,064 ± 0,003     | V         | 1,3 ± 0,01        | V         | 0,015 ± 0,001     |
| Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              |
| Cu        | 0,004 ± 0,0005    | Cu        | 0,004 ± 0,0005    | Cu        | 0,004 ± 0,0005    | Cu        | 0,005 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,010 ± 0,0005    | Fe        | 0,010 ± 0,0005    | Fe        | 0,017 ± 0,0005    | Fe        | 0,01 ± 0,0005     |
| Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | ----              |
| A13       |                   | A14       |                   | A15       |                   | A16       |                   |
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              |
| Ti        | 91,4 ± 0,1        | Ti        | 91,4 ± 0,1        | Ti        | 91,2 ± 0,2        | Ti        | 91,3 ± 0,1        |
| V         | 0,021 ± 0,001     | V         | 0,076 ± 0,002     | V         | 0,194 ± 0,007     | V         | 0,01 ± 0,003      |
| Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              |
| Cu        | 0,005 ± 0,0005    | Cu        | 0,005 ± 0,0005    | Cu        | 0,005 ± 0,0005    | Cu        | 0,004 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,015 ± 0,0005    | Fe        | 0,010 ± 0,0005    | Fe        | 0,013 ± 0,0005    | Fe        | 0,013 ± 0,0005    |
| Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | 0,010 ± 0,001     | Ni        | ----              |

Quadro 3 - Resultado da análise quantitativa das amostras

(Conclusão)

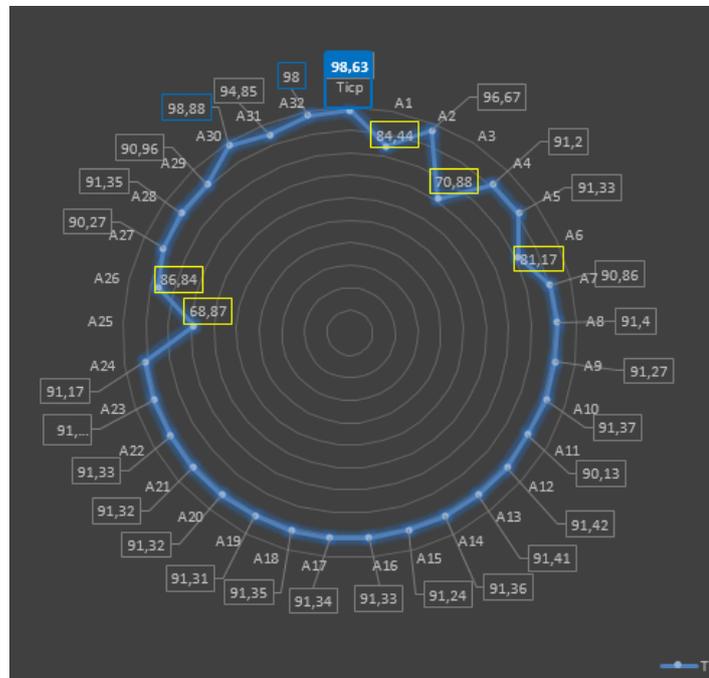
| A17       |                   | A18       |                   | A19       |                   | A20       |                   |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              |
| Ti        | 91,3 ± 0,1        |
| V         | 0,01 ± 0,003      | V         | 0,09 ± 0,003      | V         | 0,12 ± 0,003      | V         | 0,11 ± 0,003      |
| Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              |
| Cu        | 0,005 ± 0,0005    | Cu        | 0,004 ± 0,0005    | Cu        | 0,005 ± 0,0005    | Cu        | 0,005 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,011 ± 0,0005    | Fe        | 0,010 ± 0,0005    | Fe        | 0,014 ± 0,0005    | Fe        | 0,014 ± 0,0005    |
| Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | ----              |
| A21       |                   | A22       |                   | A23       |                   | A24       |                   |
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              | Al        | ----              |
| Ti        | 91,3 ± 0,1        | Ti        | 91,3 ± 0,1        | Ti        | 91,3 ± 0,1        | Ti        | 91,2 ± 0,1        |
| V         | 0,11 ± 0,003      | V         | 0,10 ± 0,003      | V         | 0,09 ± 0,002      | V         | 0,26 ± 0,008      |
| Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              | Cr        | ----              |
| Cu        | 0,006 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,010 ± 0,0005    | Fe        | 0,01 ± 0,0005     | Fe        | 0,011 ± 0,0005    | Fe        | 0,015 ± 0,0005    |
| Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | ----              | Ni        | ----              |
| A25       |                   | A26       |                   | A27       |                   | A28       |                   |
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | 0,002 ± 0,0005    | Al        | ----              | Al        | 0,003 ± 0,0005    | Al        | 0,003 ± 0,0005    |
| Ti        | 68,9 ± 0,1        | Ti        | 86,8 ± 1,4        | Ti        | 90,3 ± 1,5        | Ti        | 91,3 ± 0,1        |
| V         | ----              | V         | 0,01 ± 0,003      | V         | ----              | V         | 0,09 ± 0,003      |
| Cr        | 0,010 ± 0,005     | Cr        | 0,007 ± 0,005     | Cr        | 0,012 ± 0,006     | Cr        | 0,006 ± 0,0005    |
| Cu        | 0,005 ± 0,0005    | Cu        | 0,002 ± 0,001     | Cu        | 0,002 ± 0,0005    | Cu        | 0,002 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,019 ± 0,026     | Fe        | 0,015 ± 0,026     | Fe        | 0,021 ± 0,026     | Fe        | 0,036 ± 0,028     |
| Ni        | 0,012 ± 0,001     |
| A29       |                   | A30       |                   | A31       |                   | A32       |                   |
| Elementos | Fração de massa % |
| Al        | 0,003 ± 0,0005    | Al        | 0,003 ± 0,000     | Al        | 0,003 ± 0,0005    | Al        | 0,003 ± 0,0005    |
| Ti        | 91,0 ± 1,5        | Ti        | 98,9 ± 1,5        | Ti        | 94,8 ± 1,6        | Ti        | 98,0 ± 1,4        |
| V         | ----              | V         | ----              | V         | ----              | V         | ----              |
| Cr        | 0,007 ± 0,006     | Cr        | 0,015 ± 0,006     | Cr        | ----              | Cr        | 0,016 ± 0,005     |
| Cu        | 0,002 ± 0,0005    | Cu        | 0,002 ± 0,0005    | Cu        | 0,003 ± 0,001     | Cu        | 0,003 ± 0,0005    |
| Fe        | 0,022 ± 0,0005    | Fe        | 0,008 ± 0,026     | Fe        | 0,022 ± 0,029     | Fe        | 0,019 ± 0,022     |
| Ni        | 0,011 ± 0,001     | Ni        | 0,012 ± 0,001     | Ni        | 0,014 ± 0,001     | Ni        | 0,012 ± 0,001     |

Fonte: Autoria própria.

A partir da análise geral dos dados da quantitativa e a comparação com as normatizações para ligas de Ti em implantes dentários, foi possível inferir que as amostras podem ser classificadas como uma liga de Ti e não especificamente Ticp ou a liga Ti6Al4V.

As discussões a partir desse ponto visaram destacar a composição dos elementos encontrados nas amostras, com o padrão estabelecido para o Ticp. O Gráfico 1 mostra a relação em percentual do elemento Ti para a análise quantitativa das amostras em comparação ao valor de referência para o Ticp, o qual precisa ter 98,63% de Ti como percentual mínimo na liga (ASM, 1990).

**Gráfico 1-Quantitativa para o elemento Ti em relação ao Ticp**



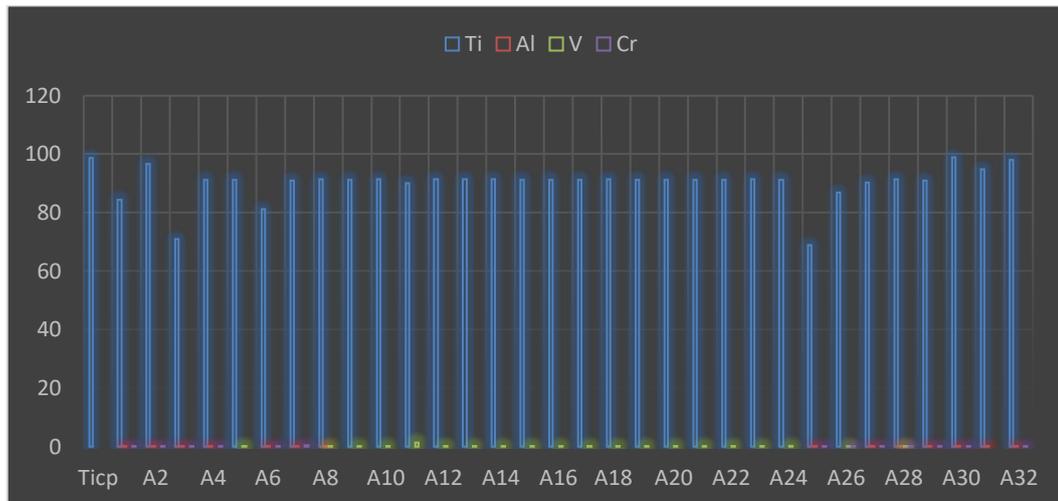
**Fonte: Autoria própria.**

Os resultados para os demais elementos encontrados nas amostras, a saber: Al, V, Cr, Fe, Cu e Ni foram apresentados por grupos de elementos com o intuito de destacar os específicos, referentes à liga Ti6Al4V, como é o caso do Al e V.

O elemento Cr também foi incluído por estar presente em algumas amostras e por ter, como já enfatizado, sua linha de emissão próxima à linha do elemento V.

O Gráfico 2 traz uma visão geral da composição das amostras para os elementos Al, V e Cr, em comparação com o referencial do Ticp.

**Gráfico 2 - Quantitativa para os elementos Al, V e Cr em relação ao Ticp**

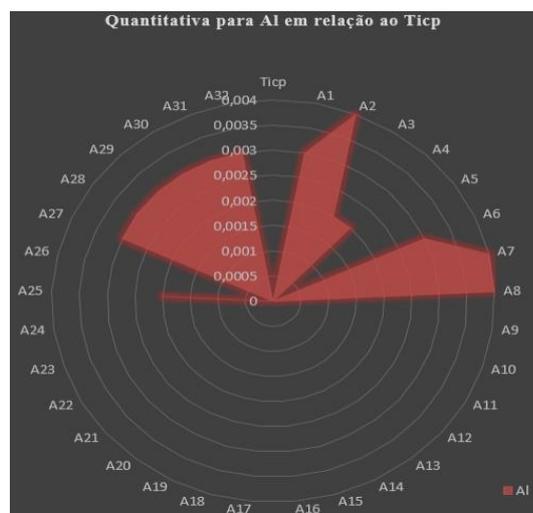


**Fonte: Autoria própria.**

Ainda sobre os elementos V e Cr, as análises quantitativas evidenciaram que devido a sobreposição das suas linhas, nas amostras onde não foi possível detectar o V, teve a presença do Cr e o contrário também ocorreu. A única amostra onde não houve detecção de V nem Cr foi a A31, como foi possível observar no Gráfico 2 e no Quadro 3.

O Gráfico 3 traz uma complementação da análise quantitativa representada do Gráfico 2 para o elemento Al. O referido elemento apresentou o maior percentual nas amostras A2, A7 e A8 com  $0,004 \pm 0,0005\%$ .

**Gráfico 3 - Quantitativa para o Al em relação ao Ticp**



**Fonte: Autoria própria.**

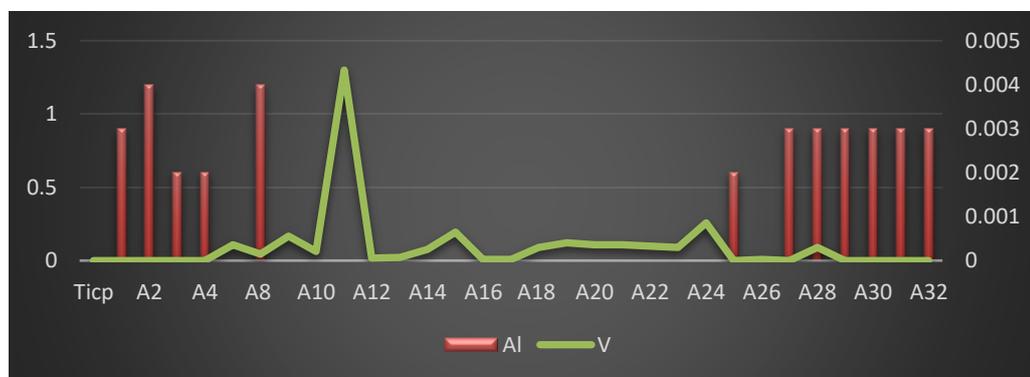
Uma análise baseada apenas na proporção desses elementos na liga, não pôde ser considerada mandatória para sua classificação. O conjunto de fatores envolvidos, conduz à reflexão sobre as colocações de Shugar *et al.* (2012), nas quais afirmam ser necessário considerar outros parâmetros além das contagens por área para uma boa estatística na quantificação dos elementos.

Os mesmos autores ainda afirmam que o tipo de geometria da amostra, a forma das partículas e a distribuição de tamanho, levam a relações não tão proporcionais entre intensidade e composição elementar.

Neste sentido, a presença do elemento Al nas referidas amostras, bem como do elemento V trazem um possível indicativo para a classificação da liga como Ti6Al4V. No entanto, o percentual desses elementos conduzem a inferência de classificação para uma liga de Ti, que não exatamente a Ti6Al4V.

Ainda discorrendo sobre o fato, o Gráfico 4 traz uma abordagem comparativa e igualmente pertinente para os elementos Al e V.

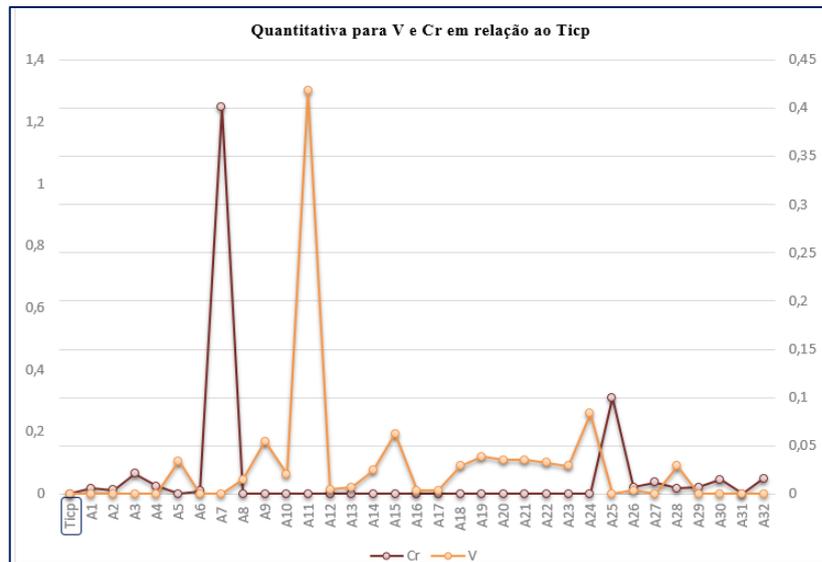
**Gráfico 4 - Representação da quantitativa para os elementos Al e V**



**Fonte: Autoria própria.**

A mesma análise comparativa feita para o Al e V foi estendida a representatividade dos elementos V e Cr. No entanto, a proporção desses elementos nas amostras, especificamente do elemento V, pode ter sido comprometida pelo fato da sobreposição das linhas de emissões dos mesmos, como já citado anteriormente. O Gráfico 5 mostra, além desse fato citado, o destaque para os maiores percentuais obtidos para o Cr na amostra A7 com  $0,4 \pm 0,08\%$  e para o V na A11 com  $1,3 \pm 0,01\%$ .

**Gráfico 5 - Representação da quantitativa para os elementos V e Cr e com destaque para o maior percentual de Cr em A7 e de V em A11**



Fonte: Autoria própria.

Quanto ao elemento Fe, se fez presente em todas as amostras com percentual que não ultrapassou o limite máximo de 0,3% esperado para a liga Ti6Al4V (NBR ISO 5832-3, 2017; ASTM F136, 2016).

Os elementos Cu e Ni, de acordo com as mesmas normas já citadas, não fazem parte da composição química para o Ticp nem para liga de Ti6Al4V. No entanto, o elemento Cu está presente em todas as amostras. Já o elemento Ni está presente na composição das ligas nas amostras A1 à A8, A15 e nas amostras A25 à A33.

#### 4.1.3 Comparativo da Caracterização Elemental por EDXRF nas Partes Externa e Interna das Amostras

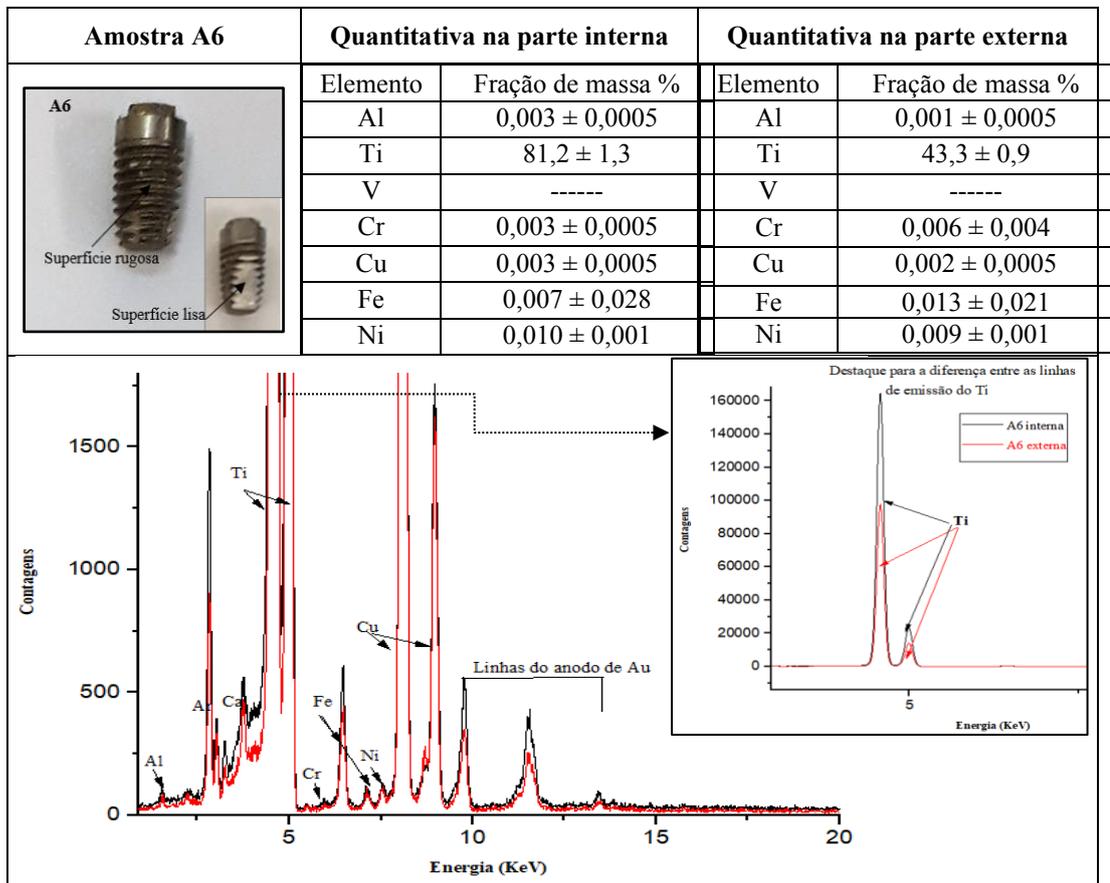
Os resultados a seguir serão descritos com o intuito de comparar as análises feitas na parte externa e interna das amostras. O Quadro 4 traz um comparativo dos resultados da caracterização elemental feita na parte externa das amostras e na parte interna, ou seja, sem as rugosidades/tratamentos de cobertura.

Os resultados para análise qualitativa na parte externa e interna mostraram que não houve diferença em relação aos elementos identificados.

Já pela análise quantitativa foi possível observar a diferença quanto ao percentual dos elementos na parte interna, sendo esta maior para todos os elementos, exceto para o Cr, no caso

a amostra A6. Pelos resultados da análise quantitativa comparando os tipos de superfície das amostras foi possível inferir que as superfícies com rugosidades influenciam na intensidade espectral (ROBINSON, 2005, SHUGAR *et al.*, 2012).

**Quadro 4 - Comparativo da caracterização elemental por EDXRF na parte externa e na parte interna**



Fonte: Autoria própria.

## 4.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES COMPLEMENTARES

Os resultados demonstraram que a análise elemental dos implantes dentários depende da técnica, ou seja, da radiação e energia escolhidas, bem como da região de interesse selecionada na amostra.

Quanto à radiação e energia escolhidas, isto foi bem estabelecido na metodologia de Torres (2015) para este tipo de pesquisa e amostras.

Quanto ao segundo ponto, região de interesse, a presente pesquisa traz os resultados a partir de análises feitas na parte interna das amostras e um comparativo com os resultados obtidos por análise na superfície dos implantes.

Este modo de mostrar os resultados visou eliminar as dúvidas quanto à possível diferença de análise na parte externa e interna, devido à característica da superfície das mesmas, geometria irregular com passes de rosca diferentes e na sua maioria com coberturas de hidroxiapatita de cálcio, elemento que aparece nos espectros.

Neste sentido foi possível inferir que a análise direto na superfície, sem retirar a camada externa das amostras, apresentou apenas um percentual de Ti um pouco maior (valor em percentual), o que deve-se ao fato da cobertura da amostra.

No entanto, para os demais elementos como Al, V, Cu, Fe não houve variação da presença destes em ambas medições (externa e interna). Isto corrobora para afirmar que os resultados da análise da composição elementar dos implantes não sofreu alteração uma vez feita só na superfície.

Posto este fato, é possível estabelecer um protocolo de análise elementar para a manufatura dos implantes, como preconiza a norma de fabricação (ASTM E539 – 11, 2011)

Para camadas superficiais, região mais importante para implantes dentários, a análise por EDS é uma técnica adequada, mas requer alguns cuidados principalmente na avaliação da incerteza, evitando-se utilizar apenas a estatística fornecida pelo equipamento, e verificando a reprodutibilidade.

#### 4.2.1 Resultados das Análises por NAA

Nas irradiações de curta duração foram determinados os elementos Al, Ti e V. Nas irradiações de longa duração foram determinados os elementos As, Cr, Cu, Fe, Ni, Sb. O elemento Zn foi detectado na amostra porém com concentração inferior a  $1,9 \mu\text{g g}^{-1}$ .

A Tabela 3 traz o resultado das análises por NAA para o implante. No Anexo A está a cópia do relatório de análise, na íntegra, enviado pelo IPEN-CNEN/SP.

Cabe salientar que nos resultados consta a análise das placas de suporte da embalagem do implante, estes resultados foram suprimidos por não fazerem parte do escopo da pesquisa.

Estes resultados da amostra A 33 foram utilizados para a caracterização da amostra e principalmente para ser usado como padrão de calibração para etapa de análise quantitativa pela técnica de EDXRF, descrita no tópico 3.2.5.

**Tabela 3 - Concentrações de elementos em uma amostra de implante dentário por NAA**

| Elementos                    | Implante  |
|------------------------------|---|
|                              | Concentrações de elementos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) |
| Al, $\mu\text{g g}^{-1}$ (*) | $28 \pm 3$  |
| As, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $10 \pm 2$  |
| Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $158, \pm 5$  |
| Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $27 \pm 6$  |
| Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $1558 \pm 16$                                       |
| Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $114 \pm 4$   |
| Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $0,6 \pm 0,1$                                       |
| Ti, % (**)                   | $91,4 \pm 0,4$                                      |
| V, $\mu\text{g g}^{-1}$      | $4,2 \pm 0,8$                                       |
| Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$     | $< 1,9$   |

(\*):  $\mu\text{g g}^{-1}$  - indica microgramas por grama

(\*\*): Elemento majoritário na amostra - Expresso em percentual

**Fonte: Adaptado de IPEN/CNEM (2018).**

#### 4.2.2 Comparativo da análise qualitativa para amostra A33 por EDXRF e NAA

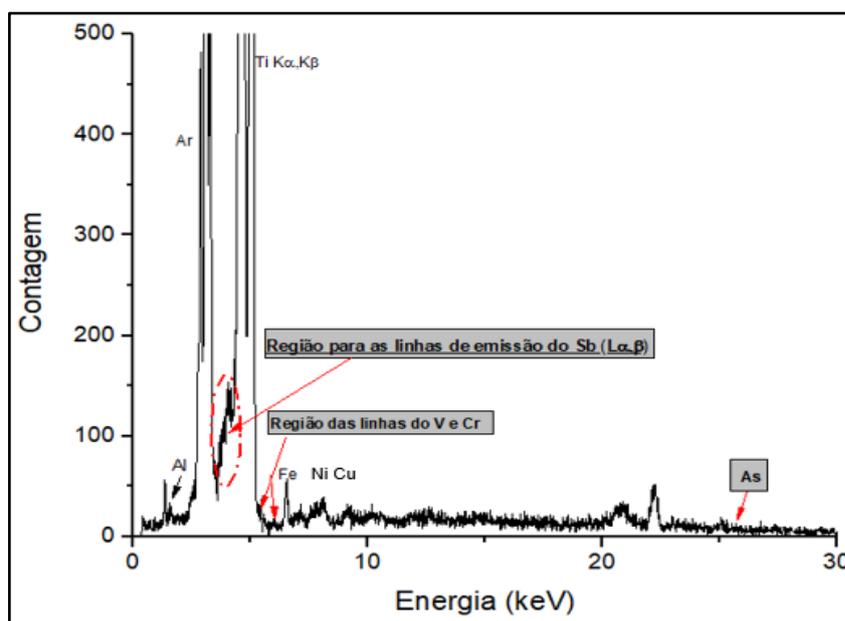
Os resultados da análise qualitativa da amostra A33 por EDXRF mostraram a presença dos elementos: Al, Ti, Fe, Cu e Ni, como mostra o espectro da Figura 29.

Já os elementos V e Cr não ficaram evidentes devido a questão da sobreposição das suas linhas de emissão. Este fato é observado em outras análises neste e em outros trabalhos e pode ocorrer devido a superfície ser rugosa, a baixa concentração dos elementos na liga, para o V esta é de no máximo 4%, no caso de ser a liga Ti6Al4V, já para o elemento Cr não há percentual esperado na liga já citada ou para Ti6Al4V.

Ainda cabe salientar sobre energias para as linhas de emissão, que se sobrepõem, para os elementos Ti, V e Cr, a saber:

- Ti  $k\beta$  (4,93 keV) e V  $k\alpha$  (4,95 keV)
- V  $k\beta$  (5,42 keV) e Cr  $k\alpha$  (5,41 keV)

**Figura 29 - Espectro da análise qualitativa por EDXRF para a amostra A33**



Fonte: Autoria própria.

A análise por NAA da mesma amostra A33 coincidiu com os resultados da caracterização por EDXRF para os seguintes elementos: Al, Ti, Fe, Ni e bela baixa concentração do Zn percebida na análise de NAA, o mesmo foi observado na análise por EDXRF.

Em relação aos elementos As e Sb, os quais foram detectados por NAA, no espectro acima há apenas uma referência às posições das linhas de emissão para estes elementos. Pela técnica de EDXRF foi possível identificar as linhas de emissão para os referidos elementos, os quais podem ser considerados como elementos traço.

Quanto aos elementos V e Cr, a técnica de NAA se mostrou mais sensível para detecção destes e no espectro já citado, também há uma referência das posições das suas linhas de emissão.

#### 4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE QUALITATIVA E SEMIQUANTITATIVA POR EDS

##### 4.3.1 Resultados da Análise Qualitativa por EDS na Superfície das Amostras

A análise pela técnica de EDS para as seis amostras teve os seguintes resultados expressos em fração de massa para as medições no ponto central:

- O elemento Ti, majoritário na liga, foi identificado em todas as amostras.
- O elemento Al apareceu nas amostras A7, A11 e A18 de forma mais expressiva e na amostra A31 de forma menos expressiva.
- O elemento V foi detectado nas amostras A11 e A18.
- Os demais elementos como Na, K, P, Si, Cl aparecem como elementos traço.

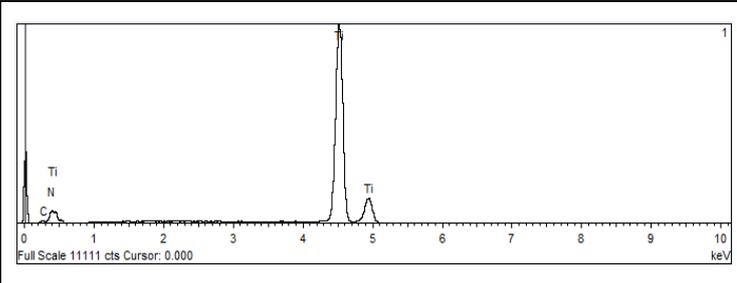
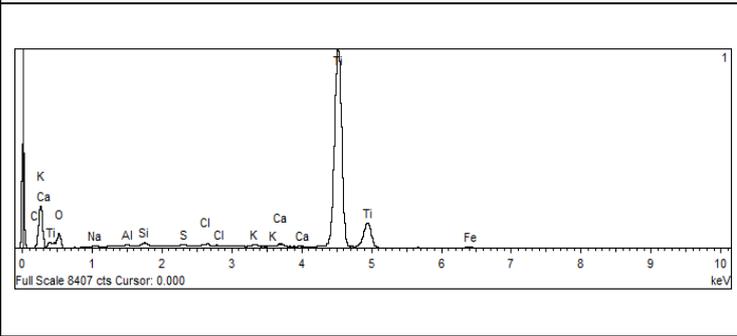
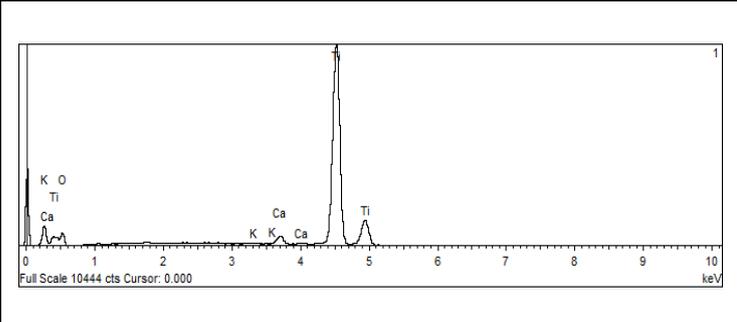
O Quadro 3 traz os espectros gerados pelo programa Smart MEV® V05.05 e um resumo dos principais elementos da análise qualitativa, os quais ajudam a diferenciar as ligas de Ti6Al4V e o Ticp. Para as análises semiquantitativas das referidas amostras, a precisão das medições enviadas estão na segunda casa decimal. Um relatório mais detalhado encontra-se no Apêndice E.

**Quadro 3 - Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS**

(Continua)

|                          | <p><b>Amostra A7</b><br/><b>Análise qualitativa:</b> Al, Ti</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>5,32</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>59,08</td> </tr> </tbody> </table>  | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Al | 5,32  | Ti | 59,08 |   |      |    |      |
|--------------------------|---|--------------------------|--|-----------|-------------------|----|-------|----|-------|---|------|----|------|
| Análise semiquantitativa |   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Elementos                | Fração de massa %   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Al                       | 5,32  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Ti                       | 59,08   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
|                          | <p><b>Amostra A8</b><br/><b>Análise qualitativa:</b> Ti</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ti</td> <td>62,27</td> </tr> </tbody> </table>   | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Ti | 62,27 |    |       |   |      |    |      |
| Análise semiquantitativa |   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Elementos                | Fração de massa %   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Ti                       | 62,27   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
|                          | <p><b>Amostra A11</b><br/><b>Análise qualitativa:</b> Al, Ti e V</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>4,58</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>69,12</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>2,72</td> </tr> </tbody> </table>   | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Al | 4,58  | Ti | 69,12 | V | 2,72 |    |      |
| Análise semiquantitativa |   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Elementos                | Fração de massa %   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Al                       | 4,58  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Ti                       | 69,12   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| V                        | 2,72  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
|                          | <p><b>Amostra A18 região do cicatrizador</b><br/><b>Análise qualitativa:</b> Al, Ti, V e Zn</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>4,39</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>75,92</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>2,95</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>0,68</td> </tr> </tbody> </table> | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Al | 4,39  | Ti | 75,92 | V | 2,95 | Zn | 0,68 |
| Análise semiquantitativa |   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Elementos                | Fração de massa %   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Al                       | 4,39  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Ti                       | 75,92   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| V                        | 2,95  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |
| Zn                       | 0,68  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |      |    |      |

**Quadro 4 - Resultados obtidos na análise qualitativa e semiquantitativa por EDS****(Conclusão)**

|   | <p><b>Amostra A18</b> região da rosca</p> <p><b>Análise qualitativa:</b> Ti</p> <table border="1" data-bbox="1013 459 1398 616"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>-----</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>98,41</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>-----</td> </tr> </tbody> </table> | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Al | ----- | Ti | 98,41 | V | ----- |
|--|--|--------------------------|--|-----------|-------------------|----|-------|----|-------|---|-------|
| Análise semiquantitativa   |  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Elementos  | Fração de massa %  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Al   | -----  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Ti   | 98,41  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| V  | -----  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
|   | <p><b>Amostra A31</b> (implante novo)</p> <p><b>Análise qualitativa:</b> Al, Ti e Fe</p> <table border="1" data-bbox="1013 739 1398 873"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>0,24</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>70,38</td> </tr> </tbody> </table>                              | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Al | 0,24  | Ti | 70,38 |   |       |
| Análise semiquantitativa   |  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Elementos  | Fração de massa %  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Al   | 0,24   |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Ti   | 70,38  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
|  | <p><b>Amostra A32</b> região da rosca (implante novo):</p> <p><b>Análise qualitativa:</b> Ti</p> <table border="1" data-bbox="1013 1108 1398 1198"> <thead> <tr> <th colspan="2">Análise semiquantitativa</th> </tr> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ti</td> <td>72,94</td> </tr> </tbody> </table>   | Análise semiquantitativa |  | Elementos | Fração de massa % | Ti | 72,94 |    |       |   |       |
| Análise semiquantitativa   |  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Elementos  | Fração de massa %  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |
| Ti   | 72,94  |                          |  |           |                   |    |       |    |       |   |       |

**Fonte: Autoria própria.**

Fazendo um comparativo dos resultados obtidos por EDS com os obtidos por EDXRF para as mesmas amostras, foi possível observar uma variação quanto à identificação de alguns elementos a saber: Fe, Ni, Cu, Zn os quais apareceram nas análises por EDXRF. No entanto, o mesmo resultado para estes elementos não foi obtido com EDS devido as limitações em discriminar certos elementos quando em baixa proporção na liga.

Quanto aos elementos intersticiais, não foram identificados por ambas as técnicas, exceto o Fe que apareceu em todas as 33 amostras pela técnica de EDXRF.

Cabe salientar que segundo Dedavid (2007), apesar das análises por EDS para superfícies rugosas não constituírem um fator tão crítico quanto para as análises por WDS, há de se considerar a interferência gerada, pelo mesmo fator já citado, na quantidade de raios X característico que chegará ao detector. Neste sentido, o volume de interação do feixe de elétrons

varia de acordo com a rugosidade da superfície e, no caso da presente pesquisa, a questão da rugosidade superficial é ainda mais crítica.

Em relação à presença do elemento Ca, esta poderia ser associada a hidroxiapatita, usada para aumentar a superfície de contato implante-osso e assim promover uma osseointegração mais efetiva (DAVARPANAHA *et al.*, 2013).

Quanto a este fato, Davarpanah *et al.* (2013) afirmam que implantes híbridos, onde a parte coronária (abaixo da plataforma) é lisa, protege o tecido mole periimplantar e a parte que se estende até o ápice, sendo recoberta por algum tipo de tratamento, favorece a osseointegração na região óssea. E ainda afirmam que há um o maior índice de sucesso com implantes em forma de parafuso, comparado aos sem rosca, implantes cilíndricos.

Os mesmos autores ainda afirmam que este sucesso é dado pelo aumento da ancoragem ou fixação do implante ao osso. A citação aqui brevemente discutida, apesar de não fazer parte do escopo da pesquisa, teve o único objetivo de trazer um panorama para discutir os resultados de caracterização devido aos diferentes tipos de formato/superfície de cobertura dos implantes usados nesta pesquisa.

Segundo o exposto, dentro do grupo analisado por EDS, tem-se os dois tipos de superfícies citadas pelos autores, a saber:

- A amostra A32, de natureza híbrida, apresentou de fato, uma diferença na sua composição. Foi possível confirmar que a parte lisa é composta apenas por Ti e a parte da rosca, além do Ti apresentou Ca na sua composição, o que remete a sua microestrutura de cobertura.
- A amostra A7 é um implante do tipo cilíndrico e apresentou o mesmo resultado para a presença do Al para as duas técnicas comparadas nesse tópico.
- As amostras A8, A11, A18 e A31 são do tipo parafuso, com rosca. Pela comparação, das duas técnicas, os resultados foram:
  - A8 (Al e V só por EDXRF); A11 (Al por EDS e V pelas duas); A18 (Al só por EDS e V pelas duas técnicas); A31(Al pelas duas técnicas).

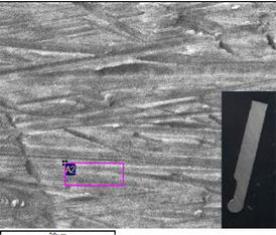
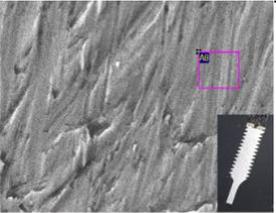
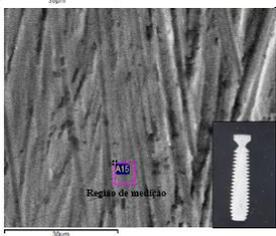
#### 4.3.2 Resultados da Análise Semiquantitativa por EDS na Parte Interna das Amostras

A análise semiquantitativa por EDS na parte interna dos três implantes, revelou apenas o elemento Ti em percentuais que variaram de 96,9 % até 100 %. Os resultados obtidos aqui serão discutidos em conjunto com as outras técnicas. Cabe salientar que a precisão das medições

enviadas estão na segunda casa decimal. Portanto, os erros associados são considerados desprezíveis.

No Quadro 5 além dos resultados dessa análise elementar e semiquantitativa por EDS na parte interna das amostras A2, A8 e A15 também é possível observar as fotomicrografias da parte interna das amostras, pós preparo, para a obtenção dos resultados pela técnica.

**Quadro 5 - Análise elementar e semiquantitativa por EDS na parte interna das amostras A2, A8 e A15**

| Amostras |   | Análise semiquantitativa por EDS na parte interna   |                   |           |                   |    |      |
|----------|---|---|-------------------|-----------|-------------------|----|------|
| A2       |    | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ti</td> <td>96,9</td> </tr> </tbody> </table> |                   | Elementos | Fração de massa % | Ti | 96,9 |
|          |   | Elementos   | Fração de massa % |           |                   |    |      |
| Ti       | 96,9  |   |                   |           |                   |    |      |
| A8       |   | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ti</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>  |                   | Elementos | Fração de massa % | Ti | 100  |
|          |   | Elementos   | Fração de massa % |           |                   |    |      |
| Ti       | 100   |   |                   |           |                   |    |      |
| A15      |  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elementos</th> <th>Fração de massa %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ti</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>  |                   | Elementos | Fração de massa % | Ti | 100  |
|          |   | Elementos   | Fração de massa % |           |                   |    |      |
| Ti       | 100   |   |                   |           |                   |    |      |

**Fonte: Autoria própria.**

No Apêndice D estão os relatórios das análises gerados pelo programa Smart MEV® V05.05.

#### 4.3.3 Resultados da Análise Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)

Por meio da técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS), foi possível obter os dados qualitativos e quantitativos da superfície das amostras para os elementos de interesse Al, Ti e V. Cabe destacar que dentre as técnicas espectroscópicas, a XPS utiliza as propriedades especiais de elétrons de baixa energia e fornece uma análise considerável para

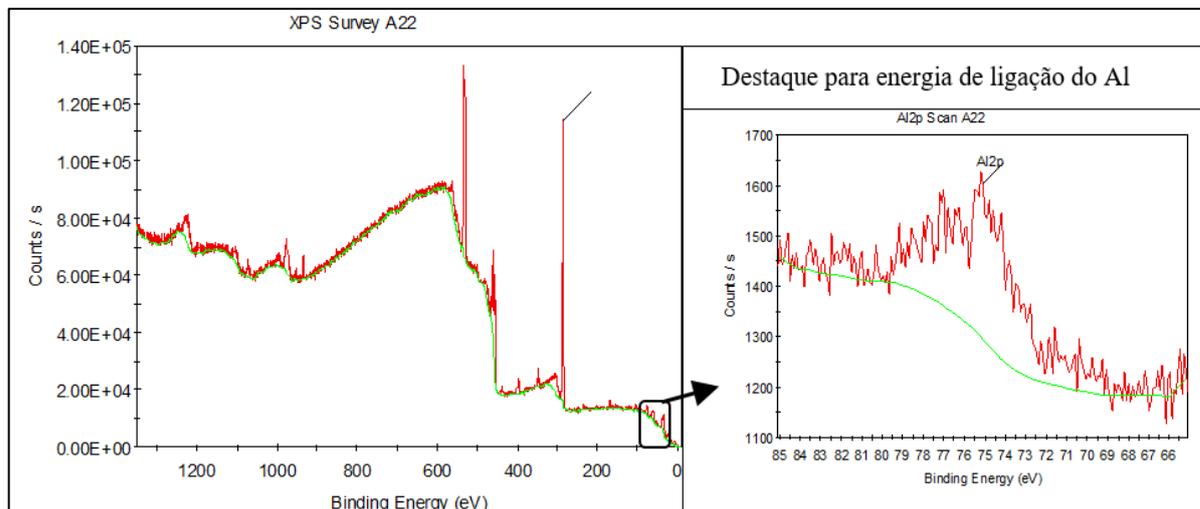
caracterização da superfície de materiais (MENDES, 2011). Os parâmetros espectrais, as linhas de emissão dos fotoelétrons e energias de ligação para os elementos analisados aqui foram obtidos do *software Advantage* e comparados com o banco de dados do NIST disponível em <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.

#### 4.3.3.1 Resultados da análise qualitativa por XPS

Os resultados aqui apresentados por XPS, para a análise qualitativa, expressam as informações das energias de ligação em elétron-volt (eV) dos níveis eletrônicos, para os referidos elementos.

Na Figura 30 o espectro de XPS *survey* traz uma visão geral das linhas de emissão dos elementos e neste caso, a ênfase foi dada para a região da energia de ligação de 75,1 eV para a linha de fotoelétrons Al 2p do elemento Al, como é possível observar no destaque do espectro *Scan*. Pelo exposto, foi possível confirmar a presença do Al nas amostras A2, A21, A22 e para a amostra A32 nas suas regiões externa e interna. Os demais espectros de XPS para as outras amostras encontram-se no Apêndice G.

**Figura 30 - Espectros *Survey* e *Scan* mostraram o pico em Al 2p do Al**



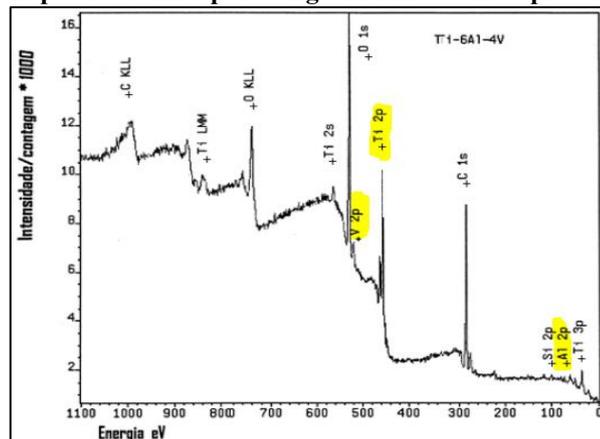
**Fonte: Autoria própria.**

Nos estudos de Ramires e Guastaldi (2002) por meio da técnica XPS foi possível identificar o Al pelo pico em Al 2p na mesma região de energia de ligação para o elemento, como também foi o caso desta pesquisa.

Para os pesquisadores, além do Al, a identificação do V confirmou a caracterização da liga Ti6Al4V com os pico Al 2p para energia de ligação do Al e V 2p para a energia de ligação do V estão na Figura 31.

Este ponto da pesquisa de Ramires e Guastaldi (2002) foi compatível com os resultados obtidos na presente pesquisa, como será discutido na sessão destinada para análise quantitativa por XPS.

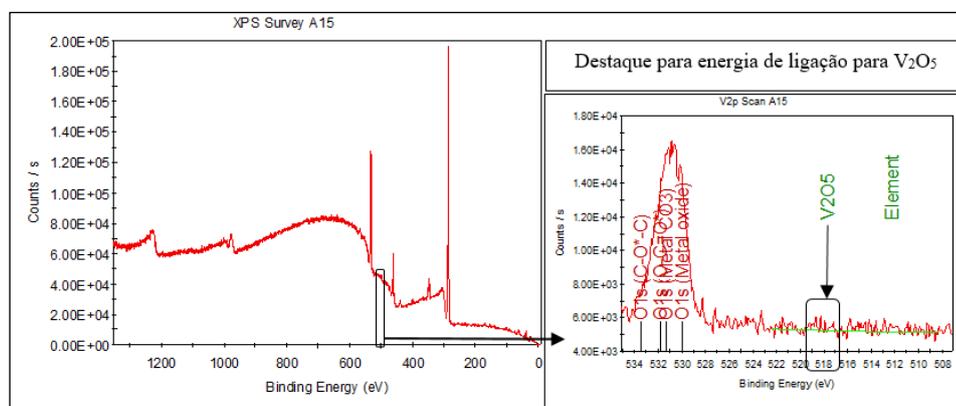
**Figura 31- Espectro de XPS para a liga Ti6Al4V com os picos Al 2p e V 2p**



Fonte: Adaptado de Ramires e Guastaldi (2002).

Para a análise do elemento V a Figura 32, traz os espectros de XPS *Survey* e *Scan* para a região da energia de ligação 518,28 eV do V 2p, o qual está presente na amostra na forma molecular de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ). Os óxidos metálicos nas regiões de energias de 530,00 eV à 534,00 eV serão discutidos na análise quantitativa.

**Figura 32 - Espectros *Survey* e *Scan* mostraram o pico em V 2p<sub>3/2</sub> para  $V_2O_5$**



Fonte: Autoria própria.

O espectro de XPS a seguir, representado pela Figura 32 traz uma reflexão a partir da pesquisa de Ramires; Guastaldi (2002) para a qual, em uma primeira análise, foi concluído que a amostra possuía em sua superfície elementos formadores da liga metálica Ti6Al4V.

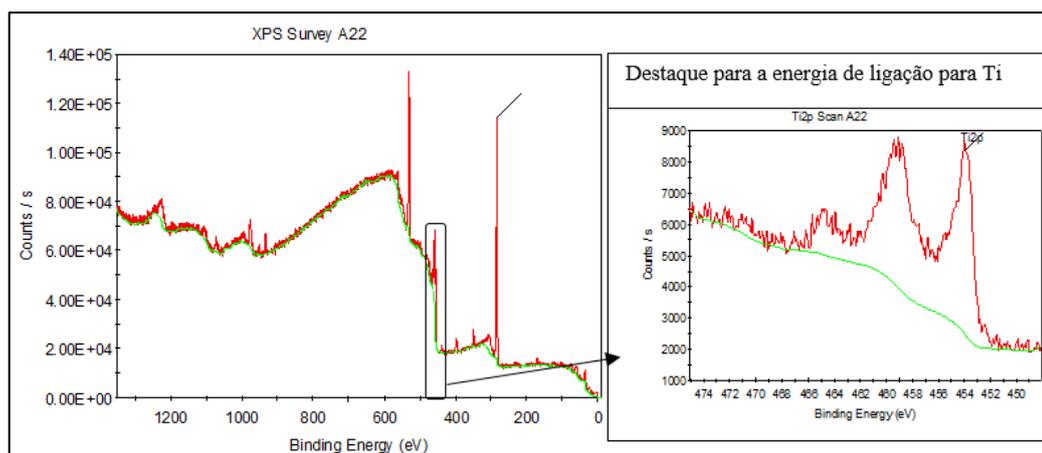
As colocações dos autores encaixam com a presente pesquisa, no tocante à sensibilidade da técnica de XPS para discriminar os picos de energias referente aos elementos Al, Ti e V. Desse modo, a técnica veio a corroborar com os resultados das outras técnicas de espectroscopia usadas nesta pesquisa.

Sobre o elemento Ti, este foi detectado em todas as amostras. Das oito amostras, apenas nas amostras A21 e A22 foi detectado Ti puro, sem estar ligado ao oxigênio, o qual é responsável pela formação da camada passivadora.

Os resultados aqui obtidos, para essas duas amostras, apresentam um ponto em comum com a pesquisa de Ramires; Guastaldi (2002) na qual, foi analisada a integridade da camada passivadora, a saber, cobertura com filmes de óxidos. Na pesquisa deles, o resultado mostrou a presença de óxidos de Ti e um pico de  $Ti^0$  (titânio metálico), indicando uma falha na cobertura, ou seja, que o biomaterial não estava totalmente recoberto com o filme de óxidos, camada passivadora, a qual confere resistência à corrosão.

Na Figura 33 o espectro de XPS com energia de ligação na região de 453,94 eV do Ti 2p<sub>3/2</sub> é relativa ao elemento Ti metálico.

**Figura 31 - Espectros *Survey* e *Scan* mostraram o pico em Ti 2p<sub>3/2</sub> relativo ao Ti**



**Fonte: Autoria própria.**

#### 4.3.3.2 Resultados da análise quantitativa por XPS

A respeito da análise quantitativa por XPS, os resultados aqui apresentados são relativos à concentração atômica relativa para os elementos Al, Ti e V e suas respectivas as

energias de ligação. Ainda cabe destacar que para os valores de deconvolução, foram incluídas as contribuições do elemento oxigênio por fazer parte dos óxidos também formados na superfície.

As concentrações de atômicas relativas (at.%) e as energias de ligação/*Binding Energy* (BE) dos elementos Al, Ti, V e O estão resumidas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Energias de ligação e taxa de concentração atômica dos elementos Al, Ti, V e O da análise por XPS**

| Elementos   | Al    |       | Ti    |        | V     |        | O     |        |
|---|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
|   | % at. | BE    | % at. | BE     | % at. | BE     | % at. | BE     |
| A2     | 1,2   | 71,72 | 0,9   | 458,69 | ----  | ----   | 4,6   | 530,99 |
| A8     | ----  | ----  | 13,4  | 458,65 | 0,9   | 516,91 | 9,4   | 530,30 |
| A15   | ----  | ----  | 4,4   | 458,59 | 0,5   | 518,28 | 4,8   | 530,52 |
| A21  | 3,5   | 74,02 | 11,5  | 453,97 | ----  | ----   | 8,7   | 530,80 |
| A22  | 4,9   | 75,1  | 12,4  | 453,94 | ----  | ----   | 9,3   | 530,87 |
| A23  | ----  | ----  | 1,1   | 458,62 | 0,4   | 521,11 | 10,1  | 530,90 |
| A32  | 1,3   | 79,24 | 1,4   | 458,62 | ----  | ----   | 5,6   | 531,09 |
| A32  | 1,4   | 75,4  | 1,3   | 463,70 | ----  | ----   | 4,1   | 530,95 |

at.% - Concentração atômica relativa; BE - *Binding Energy* - Energia de ligação (eV).

**Fonte: Autoria própria.**

Com base nas energias de ligação em torno de 75,4 eV para Al 2p, nas amostras analisadas por XPS, foi possível constatar a presença do elemento Al, com exceção das amostras A8, A15 e A23.

Quanto ao elemento Ti, nos oito implantes, por meio da linha de emissão do fotoelétron Ti 2p foi possível detectar sua presença na forma molecular de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), cuja energia de ligação está na faixa de 458,7 eV. Apenas no implante A32b, região interna, a intensidade da energia de ligação de 463,7 eV é referente ao Ti 2p<sub>1/2</sub> na forma molecular de oxissulfeto de titânio (TiOS).

Quanto ao elemento V, para as amostras A8, A15 e A23 os respectivos valores das energias de ligação de 516,91 eV, 518,28 eV e 521,11 eV indicam a forma molecular pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) para o fotopico V 2p<sub>3/2</sub>.

A análise dos espectros de alta resolução para as energias de ligação em torno de 530,1eV até 530,99 eV nas demais amostras, não representam as energias para o elemento V, são energias de ligação para o oxigênio.

A energia de ligação 530,1 eV da amostra A 32a, parte externa, é do O 1s no composto molecular hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Na mesma amostra na parte interna A32b e na amostra A 23 as energias de 530,95 eV e 530,95 eV do O1s são indicativos para o dióxido de zircônio (IV) ( $\text{ZrO}_2$ ) de acordo com o banco de dados do NIST.

As energias de ligação de 530,80 eV e 530,87 eV para O 1s nas amostras A21 e A22, respectivamente, é indicativo do composto molecular trióxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ). E na amostra A8 com energia de ligação de 530,30 eV é referente ao óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Sobre o cromo, este é um mineral essencial ao homem e também tóxico dependendo da forma como ele é encontrado. O cromo nas formas oxidadas é tóxico, sendo maior a toxicidade do cromo VI em relação ao cromo III. O cromo VI é altamente tóxico e geralmente produzido por processos industriais, principalmente, na fabricação de ligas metálicas. Acredita-se que um dos fatores que contribuem para a elevada toxicidade do cromo VI é a facilidade em penetrar nas células (RUPPENTHAL, 2013).

O cromo VI quando absorvido pela pele é levado pelo sangue aos vários órgãos e tecidos do corpo humano, concentrando-se especialmente no fígado, rins, baço e pulmão (RUPPENTHAL, 2013).

Os resultados obtidos pela XPS foram importantes e cumpriram seu propósito, no sentido de corroborar para a referida pesquisa, especificamente para reforçar os resultados obtidos pela técnica principal, EDXRF, quanto à presença dos elementos Al e V em algumas

amostras e colaborou trazer a discussão sobre toxicidade devido à presença de elementos traços na ligas de Ti.

#### 4.3.4 Comparativo das Técnicas Complementares EDS e XPS com a Principal EDXRF

A partir das 11 amostras escolhidas para análise comparativa pelas técnicas complementares por EDS e XPS, foi possível identificar a presença dos elementos Al e V em nove delas, o que veio a corroborar com os resultados da caracterização por EDXRF. Em apenas duas das amostras, a saber A7 e A31 só foi possível detectar a presença do Al.

No entanto, cabe salientar que o elemento V tem sua linha de emissão  $k_{\alpha}$  4,94 keV próxima à linha  $k_{\beta}$  4,93 keV do Ti, elemento majoritário da liga, que por vezes tende a dificultar a discriminação dessas duas energias, prejudicando assim a identificação do referido elemento.

A Tabela 5 traz um comparativo da caracterização pelas técnicas complementares EDS e XPS, para as 11 amostras, em relação à técnica principal desta pesquisa, a EDXRF. Os resultados descritos aqui por regiões, parte interna e externa, seguem os critérios estabelecidos na metodologia.

**Tabela 5 - Comparativo das técnicas complementares EDS e XPS em relação à principal EDXRF para confirmar a presença dos elementos Al e V**

| Técnicas de análise para detecção do Al e V |                     | Elementos | Amostras com detecção dos elementos Al e V pelas diferentes técnicas usadas |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---|---------------------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|   |                     |           | A2  | A7        | A8        | A11       | A15       | A18       | A21       | A22       | A23       | A31       | A32       |
| Técnica principal                           | EDXRF parte interna | Al        | Detectado   | Detectado | Detectado |           |           |           |           |           |           | Detectado | Detectado |
|   |                     | V         |   |           | Detectado |           |           |
| Técnicas complementares                     | EDS parte externa   | Al        |   | Detectado |           | Detectado |           | Detectado |           |           |           | Detectado |           |
|   |                     | V         |   |           |           | Detectado |           | Detectado |           |           |           |           |           |
|   | XPS parte interna   | Al        | Detectado   |           |           |           |           |           | Detectado | Detectado |           |           | Detectado |
|   |                     | V         |   |           | Detectado |           | Detectado |           |           |           | Detectado |           | Detectado |

**Fonte: Autoria própria.**

O comparativo das análises de caracterização elementar pelas técnicas complementares, em relação à técnica principal, ajudaram a confirmar alguns pontos específicos como a presença dos elementos Al e V e reforçar os resultados da técnica principal.

E neste sentido, cada análise teve sua respectiva contribuição, o que está de acordo com Mendes (2011) quando afirma que a sensibilidade e o limite de detecção são comuns a todas as técnicas espectroscópicas e algumas são mais sensíveis que outras para detectar o sinal desejado acima do nível de ruído.

#### 4.4 PROSTA DE PROTOCOLO DE CONTROLDE DE QUALIDADE CONTINUADO PARA LIGAS DE TI EM IMPLANTES DENTÁRIOS

A proposta de protocolo de controle continuado elaborada neta pesquisa constitui uma ferramenta de gestão, que após ser aprimorada e validada por órgãos competentes como a ANVISA, poderia vir a ser aplicada por indústrias brasileiras de implantes dentários com vistas ao cumprimento das boas práticas de produção.

Posto isto, há uma sequência de etapas a destacar dentro dos requisitos necessários para garantia de um produto de alta qualidade, seguro para o profissional e para o paciente.

**Etapa 1** – Verificar a procedência da matéria-prima para a produção dos implantes por caracterização elementar.

Nesta etapa seria apropriado realizar um ensaio não destrutivo, caracterização elementar rápida sem danos ao material, com uso de EDXRF portátil. O objetivo da caracterização elementar é fazer uma verificação dos relatórios oferecidos pela própria usina ou revendedora da matéria-prima. Isto se faz necessário tendo em vista que a compra pode ser feita por distribuidores do Brasil ou do exterior. Seja qual for a opção, é necessário considerar se o Ti foi obtido do rutilo, rocha mais livre de impurezas ou se foi obtido da ilmenita, cujo local de extração contém contaminantes como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Si, U, Th (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

**Etapa 2**- Realizar nova caracterização, após a manufatura dos implantes, para verificar possíveis contaminantes. Se tudo estiver dentro das normas para o tipo de liga, segue para a próxima etapa.

**Etapa 3** - Emitir solicitação de registro e comercialização dos implantes.

**Etapa 4** - Solicitar junto à ANVISA que as etiquetas dos implantes tenham, além dos dados já obrigatórios como nome do produto, formato, dimensões e lote, a composição de todos os elementos referente ao tipo de liga de Ti e dos elementos traços, caso se aplique, e seus respectivos percentuais.

**Etapa 5** - Criar um banco de registro, cadastro nacional, com intuito de:

- Consultar empresas e as especificações técnicas dos seus respectivos produtos.
- Viabilizar um local para registro de ocorrência de implantes não osseointegrados para dar respaldo ao implantodontista.
- Estabelecer então, uma nova verificação do material, agora pelo sistema de tecnovigilância da ANVISA.

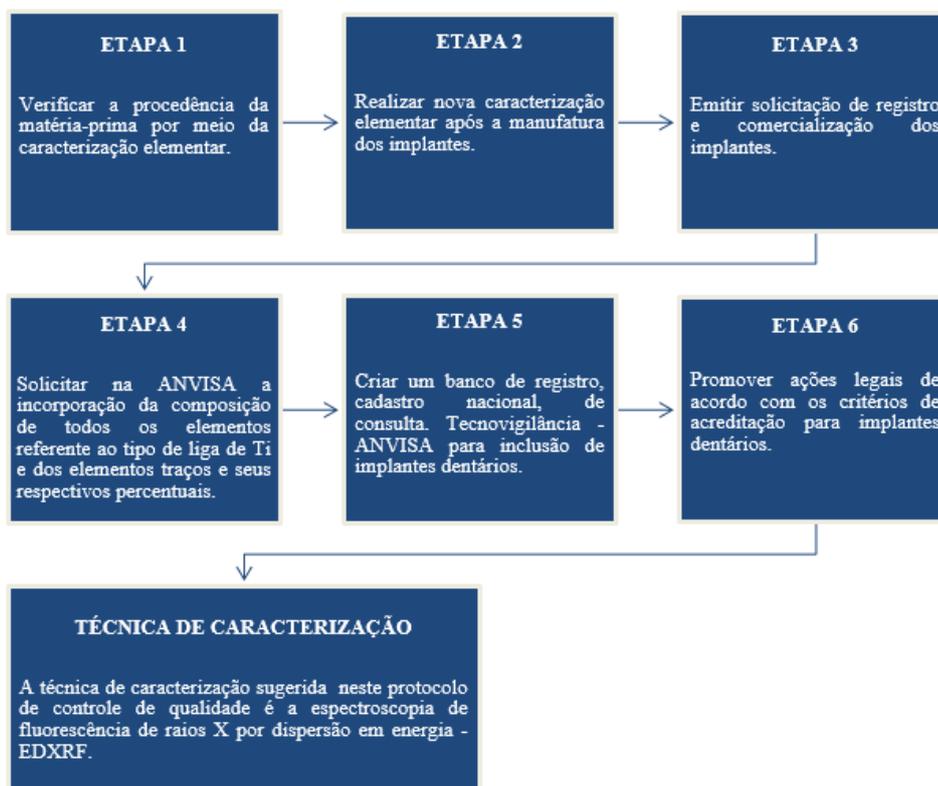
**Etapa 6** - Promover ações legais, aplicáveis, considerando os aspectos relacionados os critérios: Conformidade do material empregado na manufatura dos implantes dentários, perícia do profissional que fez a colocação dos implantes e dos fatores inerentes ao paciente.

**Sugestão de técnica de caracterização** para uso nas indústrias de manufatura de implantes dentários: Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia - EDXRF.

**Justificativa:** A norma ASTM E539 preconiza a realização de pesquisa de controle de qualidade, para certificar a especificação do material com as normas para suas devidas composições químicas para aplicações como biomateriais. E o método de ensaio para a análise das ligas do Ti indicado na norma é a técnica espectroscopia de fluorescência de raios X. (ASTM E539 – 11, 2011).

A Figura 34 traz o fluxograma que representa o resumo do protocolo de controle de qualidade continuado, o qual visa ser aplicado para ligas de Ti usadas na fabricação de implantes dentários e desenvolvido junto à ANVISA no programa de Tecnovigilância.

**Figura 33: Fluxograma das etapas do protocolo de controle de qualidade continuado para implantes dentários**



Fonte: Autoria própria.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos resultados da técnica principal e das complementares usadas na presente pesquisa foi possível inferir que os implantes analisados são um liga de Ti com elementos traços de Al, V, Cr, Ni, Cu, além do Fe que é um elemento intersticial da liga. Mas não configuram especificamente Ticp nem a liga Ti6Al4V. E neste sentido, as referidas amostras avaliadas não estão de acordo com as normatizações para classificação esperada de Ticp ou Ti6Al4V.

Quanto as normatizações, do total de amostras analisadas nesta pesquisa em relação ao percentual de Ti, as únicas que poderiam ser enquadradas na classificação de Ticp seriam as amostras A30 e A32 com base nos seus respectivos percentuais  $98,9 \pm 1,4\%$  e  $98,0 \pm 1,4\%$ . O que está em concordância com a ASM (1990), a qual especifica que um implante de Ticp precisa ter um percentual mínimo de Ti de 98,63% para aumenta sua resistência à corrosão em meio orgânico.

No entanto, nem estas amostras nem as demais analisadas podem ser enquadradas em tal classificação pois também apresentam na sua composição os elementos Al, Cr, Cu e Ni os quais conferem um fator de exclusão para tal classificação.

As demais amostras também não puderam ser classificadas como Ticp, pois além de apresentarem percentuais inferiores ao mínimo estabelecido para o elemento Ti, também apresentaram os elementos Al, Cr, Cu, Ni e Zn, o que corrobora para eliminar a classificação dos implantes como Ticp.

Quanto ao elemento Fe, se fez presente em todas as amostras com percentual que não ultrapassou o limite máximo de 0,3% esperado para a liga Ti6Al4V (NBR ISO 5832-3, 2017; ASTM F136, 2016).

Quanto aos resultados comparativos das medições na parte externa e interna das amostras, na análise qualitativa não houve diferença em relação aos elementos presentes em cada amostra. Já para pelos resultados da quantitativa, dentro da análise comparativa, foi possível observar a diferença quanto ao percentual dos elementos, este foi maior na parte interna. Na amostra A6, por exemplo, o percentual do Ti variou de  $81,2 \pm 1,3\%$  na parte interna para  $43,3 \pm 0,91\%$  na parte externa. Assim foi possível concluir que as medições direto da superfície rugosa das mastras não interferiu nos elementos presentes: Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn.

Mas que os resultados para a quantitativa foram mais precisos, pelos critérios de geometria de interação e intensidade espectral. Fato que serviu de respaldo para todas as medições serem efetuadas na parte interna.

A técnica de ativação por nêutrons serviu para caracterização da amostra A33, a qual foi usada como padrão de calibração das análises quantitativas por EDXRF.

Por meio da Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS) pode-se concluir que os objetivos desta pesquisa foram alcançados, no sentido de corroborar para a confirmação da presença dos elementos Al e V e respaldar a questão da toxicidade de alguns elementos traços como Cr na sua forma de óxido VI e III, com potencial de intoxicação em órgãos.

As diferentes análises, a principal EDXRF e as complementares NAA, EDS e XPS, de modo geral e para todas as amostras, revelaram a presença do Ti em concentrações diferentes de acordo com a especificidade e limitação de cada técnica.

E de modo específico, as técnicas complementares respaldaram os resultados para a presença de Al e V, o que corroborou para a excluir a caracterização das ligas analisadas como T1cp, mesmo as que apresentaram percentual mínimo de Ti.

Tendo em vista o exposto sobre as ligas de Ti desta pesquisa, cabe destacar que a implementação de um protocolo de controle de qualidade para as ligas de Ti em implantes dentários, vem auxiliar as empresas quanto às adequações de boas práticas de fabricação de biomateriais. O protocolo de controle de qualidade também servirá como apoio para os profissionais da implantodontia, uma vez que terão respaldo técnico sobre a qualidade do implante usado.

### 5.1.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar a análise química e de microestrutura nas ligas de Ti para implantes dentários para implementar outros protocolos de controle de qualidade nessa área.

Relacionar a composição das ligas de Ti de implantes dentários de carga imediata com a biomecânica dos mesmos por meio de sensores intrínsecos baseados em redes de Bragg em fibras ópticas (FBG).

Pesquisar presença de Al, Ti e V em unhas e cabelos por XRF, pois os níveis de íons metálicos desses elementos, em implantes dentários da liga Ti6Al4V, tem sido indicativo de citotoxicidade.

## REFERÊNCIAS

ABIMO - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARTIGOS E EQUIPAMENTOS MÉDICOS, ODONTOLÓGICOS, HOSPITALARES E DE LABORATÓRIOS **Em ascensão, o mercado de implantes carece de instrumentos regulatórios**. 01 fev. 2018

Disponível em: <https://abimo.org.br/?noticias=mercado-de-implantes-carece-de-instrumentos-regulatorios>. Acesso em: 06 mai. 2018

ABDI - AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Manual para regularização de implantes ortopédicos na Anvisa parte I**. Orientações quanto ao conteúdo da Resolução RDC/Anvisa nº 185/01. Brasília-DF. 114 p., 2010.

Disponível em: <http://intranet.abimed.org.br/compendio-pdf-quatro.aspx>.

Acesso em: 10 mar. 2017

ABNT-NBR 16044:2012. Implantes odontológicos — Requisitos gerais para implantes endósseos metálicos e não revestidos. 28.Abr.2012. Disponível em: Documento impresso em 06/12/2019 11:58:36, de uso exclusivo de UTFPR.

\_\_\_\_\_ NBR ISO 5832-3:2017. Implantes para cirurgia — materiais metálicos parte 3: liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio. ed.2. 23.Ago.2017. Disponível em: Documento impresso em 06/12/2019 11:58:36, de uso exclusivo de UTFPR.

\_\_\_\_\_ NBR ISO 5832-2:2001. Implantes para cirurgia – Materiais metálicos. Parte 2: Titânio puro. 29. Jun. 2001. Disponível em: Documento impresso em 06/12/2019 11:58:36, de uso exclusivo de UTFPR.

ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S. **Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry**. *X-ray spectrometry*, v. 35, n.4, p. 257- 260, 2006.

AMARANTE, E.; LIMA, L.A. de. Otimização das superfícies dos implantes: plasma de titânio e jateamento com areia condicionado por ácido - estado atual. *Pesqui. Odontol. Bras.*, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 166 -173, Jun. 2001.

Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/pob/v15n2/a15v15n2.pdf>>. Acesso em: abr. 2017.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RDC nº 185**. 22 out., 2001. Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/anvisaegis/resol/2001/185\\_01rdc.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisaegis/resol/2001/185_01rdc.htm).

Acesso em: 10 mar. 2017

\_\_\_\_\_. **Implantes dentários sem registro são apreendidos**. 23 fev. 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br> Acesso em: 04 abr.2018

AOKI, T.; OKAFOR, I.C.I.; WATANABE, I.; HATTORI, M.; ODA, Y.; OKABE, T. Mechanical properties of cast Ti-6Al-4V-XCu alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.31, n.11, p.1109-1114, 2004. Disponível em:< <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2842.2004.01347.x/pdf>> Acesso em: mai.2017

ASKELAND, D. R; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos materiais**. ed. Cengage learning. São Paulo, 2008.

ASM HANDBOOK. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. ed. ASM International: v2. p 593-606; 1233-1262, 1990.

\_\_\_\_\_. **Materials for Medical Devices**. edited by J.R. Davis, USA, 2ªEd. 2003.

\_\_\_\_\_. **Corrosion: Materials joins**. ed. ASM International: v.13, p. 1325 - 1333, 2005.

\_\_\_\_\_. **Casting**. ed ASM International: v.15, p. 634-656, 2008.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Designation F67-06: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications**. (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), West Conshohocken, 2006. Disponível em: < <http://www.hfjtr.com/upload/2014-09/22/ASTMF6706.pdf>> Acesso em: 10 mai. 2016.

\_\_\_\_\_. **Designation F67-13: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications** (UNSR50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). West Conshohocken, 2013.

\_\_\_\_\_. **Designation E539-11: Standard Test Method for Analysis of Titanium Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry**, ASTM International, West Conshohocken, 2011. Disponível em:< <http://www.astm.org/Standards/E539.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

\_\_\_\_\_. **Designation F136-13: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications** (UNS R56401), ASTM International, West Conshohocken, 2013. Disponível em: <<http://compass.astm.org/download/F136.11879.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

\_\_\_\_\_. **Designation F981-04: Standard Practice for Assessment of Compatibility of Biomaterials for Surgical Implants with Respect to Effect of Materials on Muscle and Bone**, ASTM International, West Conshohocken, 2004.

Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/F981.htm>>. Acesso em: 22 mar. 2016.

Atapour M. *et al.*, “Corrosion behavior of beta titanium alloys for biomedical applications”, **Materials Science and Engineering C** v.32 (2011) p. 885-891

BALTAR, C.A.M., SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C. de. CT2005-142-00. **Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Minerais de Ti. cap. 31, P. 655 a 676. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia- CETEM / Coordenação de Processos Mineraiis – COPOM, 2005. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-142-00.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2016.

BECKHOFF, B.B.; KANNGIEßER, N.; LANGHOFF, R.; WEDELL, H.W. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany, 2006.

BIANCHINI, Marco Aurélio. O Passo-a-Passo Cirúrgico na Implantodontia - Da Instalação à Prótese. Santos, Out. 2007.

BOZKUS, I.; GERMEC-CAKAN, D.; ARUN, T. **Evaluation of metal concentrations in hair and nail after orthognathic surgery**. J Craniofac Surg, 22 (2011), pp. 68-72. 2011.

CARVALHO, B.M. de; PELLIZZER, E.P.; MORAES, S.L.D. de; FALCÓN-ANTENUCCI, R. M.; FERREIRA Jr, J.S. Tratamento de superfície nos implantes dentários. **Rev. Cir. Traumatol. Buco-Maxilo-Facial**, Camaragibe. V.9, n.1,p.123-130, jan./mar. 2009. Disponível em: < [www.revistacirurgiabmf.com/2009/v9n1/15](http://www.revistacirurgiabmf.com/2009/v9n1/15)>. Acesso em: 13 fev. 2018.

CARNEIRO, A.E.V. **Análise quantitativa do sedimento depositado nas planícies de inundação do rio Solimões/Amazonas, utilizando a técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia**. 1995.232 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 1995.

COCHRAN, D. L.; SCHENK, R. K.; LUSSI, A.; HIGGINBOTTOM, F.L.; BUSER, D. Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a histometric study in the canine mandible. **J Biomed Mater Res**, v. 40, p. 1-11, 1998.

COUTINHO, M. P.; ELIAS, C. N. Rugosidade e molhabilidade do titânio usado em implantes dentários com superfícies tratadas - **Rev. bras. odontol**. Rio de Janeiro, v. 66, n. 2, p.234-8, jul./dez. 2009. Disponível em: <http://revista.aborj.org.br/index.php/rbo/article/viewFile/127/125>. Acesso em 21 out.2017.

CRAIG, R.G., POWERS, J.M. **Materiais dentários restauradores**. 11 ed. São Paulo; Mosby, 2006.

CURRIE, L.A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytical Chimica Acta**, v. 391, p. 127-134, 1999.

DAVARPANA, M.; SZMUKLER-MONCLER, S.; KHOURY, P.M.; JAKUBOWICZ-DEDAVID, BERENICE ANINA, GOMES, CARMEM ISSE, MACHADO, GIOVANNA. Microscopia eletrônica de varredura: **aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico] Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: julho de 2018.

DE SOETE, D.; GILBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron activation analysis**. New York: Wiley-Interscience, p. 140, 1972.

DELUIGI, M. T., Díaz-Luque, J. **Analysis of the K Satellite Lines in X-Ray Emission Spectra**. Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2014.

EISENBARTH, E; VELTEN, D; MÜLLER, M; THULL, R; BREME, J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*. 2004 Nov;25(26):5705-13. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.021. PMID: 15147816. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142961204000663?via%3Dihub>. Acessado em: 10 fev. 2020.

FREITAS, C. Implantes dentários falsificados colocam em risco saúde dos pacientes. **Jornal da Record**. São Paulo, 16 jun.15. Disponível em:< <http://noticias.r7.com/jornal-da-record/videos/implantes-dentarios-falsificados-colocam-em-risco-saude-dos-pacientes-16062015>>. Acesso em: 16 jun. 2017.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, v.1, p. 363-415, 2003.

GEETHA, M., Singh, A. K., ASOKAMANI, R., Gogia, A. K., “Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants”, **A Review. Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009. 2.

GRIEKEN, R. E. V.; MARCOWICZ, A. A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2002.

HADDAD, M.F.; PELLIZZER, E.P.; MAZARO, J.V.Q.; VERRI, F.R.; FALCÓN-ANTENUCCI, R.M. Conceitos básicos para a reabilitação oral por meio de implantes osseointegrados - parte I: influência do diâmetro e do comprimento. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v.29, n.1, p. 30-37, Janeiro/Junho, 2008. Disponível em: [http://apcdaracatuba.com.br/revista/volume\\_29\\_01\\_2008/PDF/trabalho%205.pdf](http://apcdaracatuba.com.br/revista/volume_29_01_2008/PDF/trabalho%205.pdf). Acesso em: 11 fev. 2017.

HEINEMANN, G.; FICHTL, B.; VOGT, W. Pharmacokinetics of vanadium in human after intravenous administration of a vanadium containing albumin solution. **Br J Clin Pharmacol**, v. 55, n. 3, p. 241-245, mar., 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2125.2003.01711.x/pdf>. Acesso em: 17 Abr. 2017.

HOLLAS, J.M. **Modern Spectroscopy**. Fourth edition. John Wiley & Sons Ltd. 2004. Disponível em: [http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Hollas\\_ModernSpectroscopy.pdf](http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Hollas_ModernSpectroscopy.pdf). Acesso em: 20 Ago. 2019.

IPEN/CNEN- INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES E COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Relatório da concentração elementar em amostra de implante dentário pelo método de análise por ativação com nêutrons**. 2018

JESUÍNO, G.A., RIBEIRO, L.M.F., NAKAZATO, R.Z., CODARO, E.N., HEIN, L.R. de O. Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão da Liga Ti-4Al-4V obtida da Reciclagem da Liga Ti-6Al-4V. **Materials Research**, Vol. 4, No. 2, 63-69, 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/mr/v4n2/v4n2a03.pdf>>. Acesso em: 09 jan. 2017.

KLAASSEN, C. D., WATKINS III, J. B. **Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull**. Lange, AMGH, 2012.

KOHEN, B.; MARTINEZ, H. **Manual de Implantodontia Clínica: conceitos, protocolos e inovações**. 2. ed. Artmed, 2013.

KAZEMI, M.; AHANGARANI, S.; ESMAILIAN, M.; SHANAGHI, A. **Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications**. *Surface and Coatings Technology*. v. 397, 2020. ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126044>.

LI, Y.; JIAO, Q.; XU, H.; DU, X.; SHI, L.; JIA, F.; JIANG, H. **Biometal dyshomeostasis and toxic metal accumulations in the development of alzheimer's disease**. *Front. Mol. Neurosci*. 2017.

LINKE, Arlene. **Espectroscopia de raios X utilizando o espalhamento Compton**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Doi:10.11606/D.43.2008.tde-26112008-094456. Acesso em: 15 mai. 2017.

MAHON, J. **Mecânica Quântica: desenvolvimento contemporâneo com aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: TLC, 2011. 608 p.

MARGUÍ, E., GRIEKEN, R.V. **X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques: An Introduction**. 1 ed. Momentum Press, LLC, New York, 2013.

MARQUES, C. Tratamento de Superfícies de Implantes de Titânio. Dissertação de Mestrado. Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, RJ, 107p. 2007. Disponível em:

[http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/tratamentosuperficies\\_claudiamarques.pdf](http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/tratamentosuperficies_claudiamarques.pdf).

MENDES, Fabiana Magalhães Teixeira. **Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)**. Rio de Janeiro: Synergia. FAPERJ, 2011.

MENDES, Fabiana Magalhães Teixeira; OLIVEIRA, Marlucy Silva de; ANDRADE, Lourenço de Castro. **Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X – Tratamento dos dados gerados: tutorial do software CASAXPS**. Rio de Janeiro: Synergia. FAPERJ, 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral-SGM. **Relatório Técnico 36. Perfil do Titânio**. J. Mendo consultoria, 2010. Disponível em: [http://mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16\\_RT36Perfil\\_do\\_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb](http://mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb). Acesso em: 06 fev. 2018.

MISCH, C. E. **Implante Odontológico Contemporâneo**. 3ª ed. Elsevier, 2009.

MLINARIC, M. R.; DURGO, K.; KATIC, V.; SPALJ, S. **Cytotoxicity and oxidative stress induced by nickel and titanium ions from dental alloys on cells of gastrointestinal tract**. Toxicology and Applied Pharmacology. V. 383. 2019.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.taap.2019.114784>

MORAES, L. M. B. de. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo Piracicaba: 2004. 118 f. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64132/tde-04052005-182734/pt-br.php>. Acesso em: 23 jul. 2016.

MORAIS, L.S., GUIMARÃES, G.S., ELIAS, C.N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **R Dental Press Ortodon Ortop Facial**. v. 12, n. 6, p. 48-53, Maringá, 2007.

Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/dpress/v12n6/a06v12n6.pdf>. Acesso em: 06 abr. 2016.

NASCIMENTO FILHO, V.F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF), 1999. 25 f. Laboratório de Instrumentação Nuclear da CENA, 1999.

NEVES, J. B. das. **Implantodontia oral. Otimização da estética: Uma abordagem dos tecidos mole e duro**. Rona ed., 2001.

PALMQUIST, A., OMAR, M.O., ESPOSITO, M., LAUSMA, A. J., THOMSEN, P. Titanium oral implants: surface characteristics, interface biology and clinical outcome. **J. R. Soc. Interface**, v.7, p.515-527, 2010.

Disponível em: [http://rsif.royalsocietypublishing.org/content/royinterface/7/Suppl\\_5/S515.full.pdf](http://rsif.royalsocietypublishing.org/content/royinterface/7/Suppl_5/S515.full.pdf). Acesso em: 06 mai. 2015.

PARREIRA, P. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. 1 ed. Londrina: UEL, LFNATEC, v. 10, p. 1 -16, 2006.

PETRONI, R. **Validação dos métodos de análise por ativação do laboratório de análise por ativação neutrônica do IPEN - CNEN/SP visando a produção de materiais de referência certificados**. Dissertação de Mestrado. Apresentada à área de Tecnologia Nuclear -IPEN. 2015: 261 f.

Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Robson%20Petroni\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Robson%20Petroni_M.pdf). Acesso em: 10 ago. 2018

PROENÇA, A.M.M.M.B. **Avaliação dos dados demográficos e clínicos dos Implantes dentários colocados na Clínica de Medicina Dentária - CESPÚ Saúde**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto Universitário de Ciências da Saúde para obtenção do Grau de Mestre em Reabilitação Oral. 2016: 63f. Disponível em: [https://repositorio.cespu.pt/bitstream/handle/20.500.11816/2591/MRO\\_D\\_12328\\_anamariapronca.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.cespu.pt/bitstream/handle/20.500.11816/2591/MRO_D_12328_anamariapronca.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 04 fev. 2018.

POTTS, P; WEAT, M. Portable X- ray Fluorescence Spectrometry: capabilities for In Situ Analysis. 1 ed. Cambridge: RSCPublishing, 2008. 304 p.

RAMIRES, Ivan; GUASTALDI, Antonio Carlos. **Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS**. Quím. Nova. São Paulo , v. 25, n. 1, p. 10-14, Feb.2002.

Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000100003&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100003&lng=en&nrm=iso) Acesso em: 12 jan. 2021.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100003>.

ROBINSON, James W.; SKELLY FRAME, Eileen M.; FRAME II, George M. **Undergraduate instrumental analysis**. 6 ed. CRC Press. 2005.

RUPPENTHAL, Janis Elisa. **Toxicologia**. Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; Rede e-Tec Brasil, 2013.  
Disponível em: [http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos\\_seguranca/sexta\\_etapa/toxicologia.pdf](http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos_seguranca/sexta_etapa/toxicologia.pdf).

SERSON, David. **Implantes Orais: Teoria e prática**. Círculo do livro S.A., 1989.

SCHROEDER, A., SUTTER, F., KREKELER, G. **Implantologia Dental**. Fundamentos Gerais do Sistema ITI. ed. Panamericana, 1994.

SOARES, E.P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Caracterização de Polímeros e Determinação de Constituintes Inorgânicos em Embalagens Plásticas Metalizadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 3, p. 206-212, 2002.  
Disponível em: <http://scielo.br/pdf/po/v12n3/12864.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2018

TORRES, C.A.M.P. **Caracterização elementar de ligas metálicas em implantes dentários**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná: 2015. 137f. Disponível em: [http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1796/1/CT\\_CPGEI\\_M\\_Torres%2C%20Catari%20Alzira%20Montenegro%20Peddis\\_2015.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1796/1/CT_CPGEI_M_Torres%2C%20Catari%20Alzira%20Montenegro%20Peddis_2015.pdf). Acesso em: 23 mar.2017

THORNTON, S.T., REX, A. **Modern Physics For Scientists and Engineers**. 4 ed. Cengage Learnin, 2013.

TASCH, P., DAMIANI, F., OLIVEIRA, L.C.M. **XRF- X-Rays Fluorescence Spectroscopy: Técnicas de Análise e Caracterização de materiais IE-607 A**. Unicamp, 2000. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2017.

VITAL CENTRO IMPLANTOLOGIA LISBOA – Setúbal, 2013. Disponível em: <https://www.implantedentario-dentarios-clinica.com/2013/05/tipos-de-parafusos-de-titanio.html>. Acesso em: 28 jan. 2018

WATAHA, J. C. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. **J Prosthet Dent**. v.83, n.2, p. 223-234, feb.2000.  
Disponível em:< <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10668036>>. Acesso em: 16 mai. 2017

WILLIAMS, D.B., CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. 2 ed. v1. Springer, 2009.

YUAN, W.; XIA, D.; WU, S.; ZHENG, Y.; GUAN, Z.; RAU, J. V. **A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals, Bioactive Materials**. Science Direct. 2021. ISSN 2452-199X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.018>.

**ANEXO A – RELATÓRIO DA CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR ANÁLISE DE ATIVAÇÃO POR NÊUTRONS (NAA)**

**RELATÓRIO EMITIDO PELO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES E COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR**

**IPEN-CNEN/SP**

**Concentrações de elementos em uma amostra de implante dentário pelo Método de Análise por Ativação com nêutrons**

**(Análises de Interesse da Catarina Montenegro Torres –Universidade Tecnológica Federal do Paraná)**

| Elementos                    | Implante Dentário |                |
|------------------------------|-------------------|----------------|
|                              | Placa             | Parafuso       |
| Al, $\mu\text{g g}^{-1}$ (*) | 78 $\pm$ 4        | 28 $\pm$ 3     |
| As, $\mu\text{g g}^{-1}$     | 9,0 $\pm$ 0,4     | 10 $\pm$ 2     |
| Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$     | 43,3 $\pm$ 0,7    | 158, $\pm$ 5   |
| Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$     | 5,3 $\pm$ 0,9     | 27 $\pm$ 6     |
| Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$     | 763 $\pm$ 5       | 1558 $\pm$ 16  |
| Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$     | 87 $\pm$ 3        | 114 $\pm$ 4    |
| Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$     | 3,5 $\pm$ 0,2     | 0,6 $\pm$ 0,1  |
| Ti, %                        | 96,7 $\pm$ 3,1    | 91,4 $\pm$ 0,4 |
| V, $\mu\text{g g}^{-1}$      | 14,5 $\pm$ 0,9    | 4,2 $\pm$ 0,8  |
| Zn $\mu\text{g g}^{-1}$      | < 2,3             | < 1,9          |

(\*):  $\mu\text{g g}^{-1}$  - indica microgramas por grama

**Responsáveis pelas Análises**

**Mitiko Saiki e Guilherme Soares Zahn**

**São Paulo, 09 de agosto de 2018**

## PÊNDICE A – RELATÓRIO DAS ANÁLISES DOS IMPLANTES NOVOS

Quadro resumo das amostras e suas características, técnicas de análise as quais foram submetidos e uma figura das respectivas amostras. A identificação segue de A 31 até A 33.

Técnicas de análise:

- Fluorescência de raios X por dispersão em energia - EDXRF
- Espectroscopia por Dispersão de Energia - EDS
- *Neutron Activation Analysis* - NAA

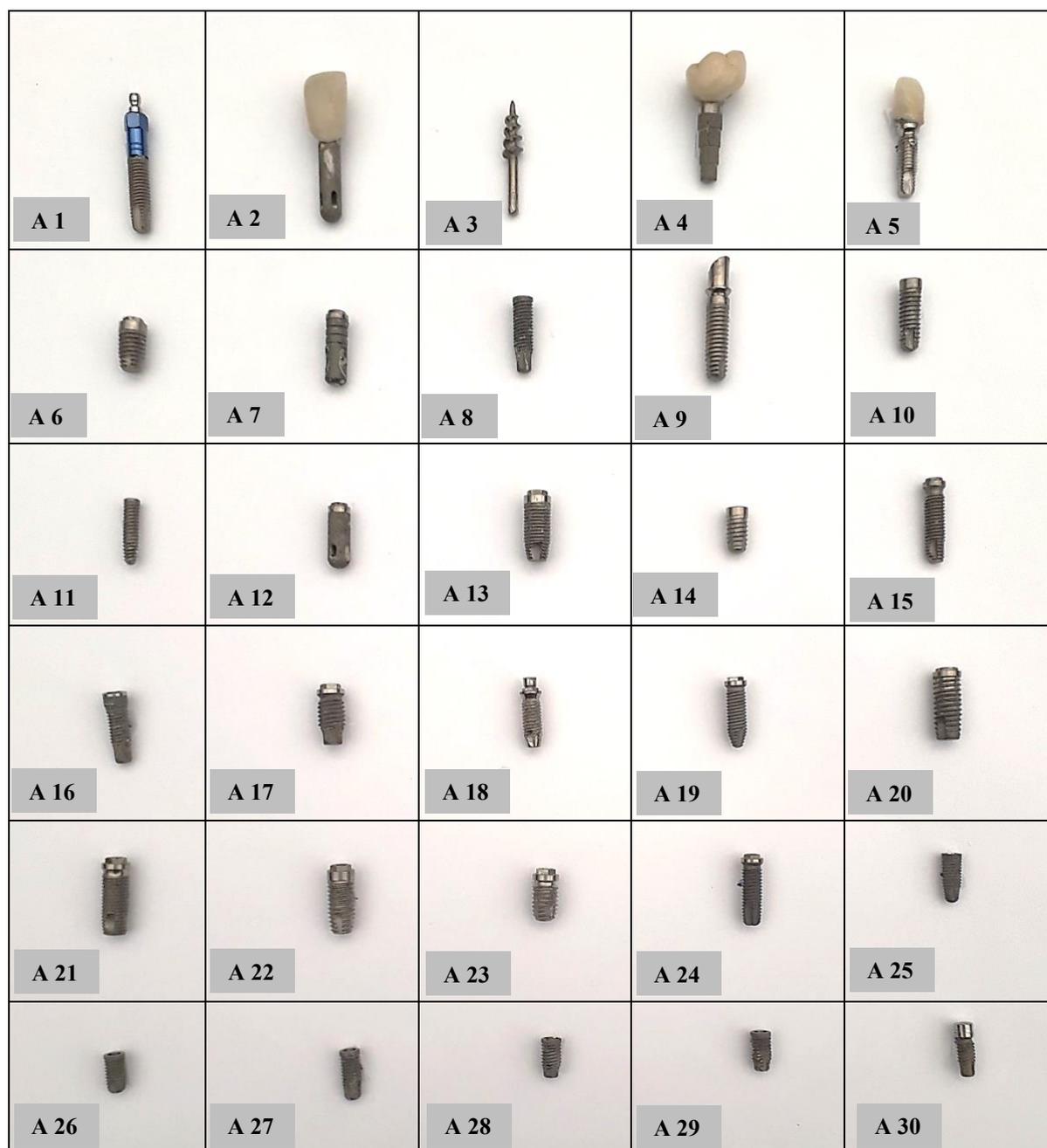
| Amostra | Características  | Análise por EDXRF | Análise por EDS/MEV | NAA |
|---------|--|-------------------|---------------------|-----|
| A 31    | TI cortical hexágono externo com tratamento de superfície em toda extensão.                                      | X                 | X                   |     |
| A 32    | Hexágono externo cônico - Implante híbrido com tratamento de superfície apenas na parte do ápice onde tem rosca. | X                 | X                   |     |
| A 33    | Cone Morse com tratamento de superfície em toda extensão   | X                 |                     | X   |

Implantes novos



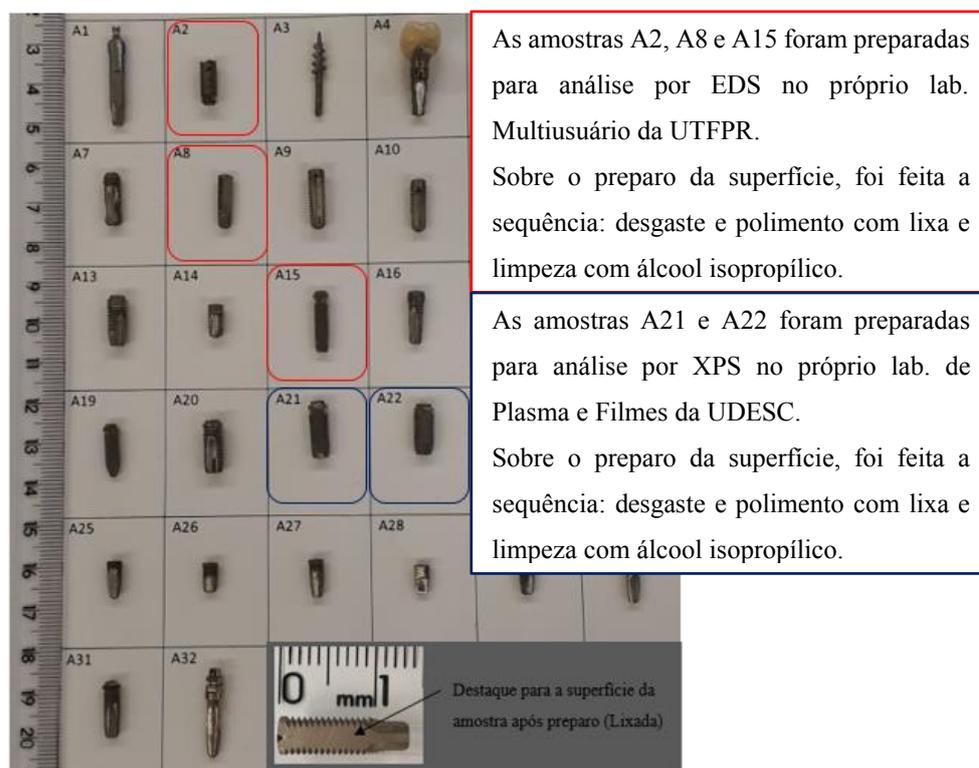
**APÊNDICE B – RELATÓRIO DOS IMPLANTES USADOS ANALISADOS POR EDXRF SEM PREPARO**

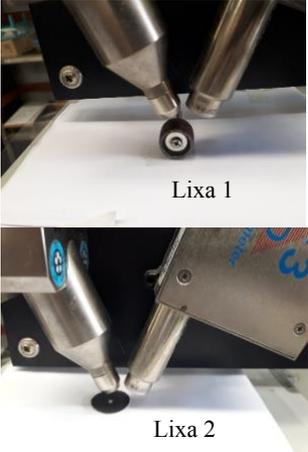
Quadro com os 30 implantes usados (de descarte) a identificação das amostras segue de A1 até A30. Todos foram analisados pela técnica principal de EDXRF sem preparo da amostra, ou seja, as análises foram feitas diretamente sobre a superfície na região de rosca onde há rugosidade e cobertura para favorecer a osseointegração.



## APÊNDICE C – RELATÓRIO DO PREPARO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PARA SEGUNDA ANÁLISE ELEMENTAR

O relatório apresenta a Figura com os 30 implantes (amostras) usados e os dois novos e uma breve descrição de como todos foram preparados para que a segunda análise elementar ocorresse na parte interna.



| Preparo da superfície da amostra  | Análise das lixas usadas   | Relatório de preparo da superfície das amostras no Lab. de Física Nuclear e Aplicada - UTFPR  |
|---|--|---|
|  |  | <p>As demais amostras tiveram a superfície removida para expor a parte interna para análise por EDXRF.</p> <p>No processo de preparo foram usadas duas sequências de lixas: Lixa 1 para desgaste e lixa 2 para polimento. E em seguida foi feita a limpeza das amostras com álcool isopropílico.</p> <p>As duas lixas usadas foram analisadas por EDXRF para descartar a possibilidade de elementos contaminantes nos espectros obtidos após preparo.</p> |

**APÊNDICE D - RELATÓRIOS DA ANÁLISE QUANTITATIVA POR EDXRF NA PARTE INTERNA**

| <b>AMOSTRAS</b> | <b>QUANTITATIVA</b> |                   | <b>AMOSTRAS</b> | <b>QUANTITATIVA</b> |                   |
|-----------------|---------------------|-------------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| <b>A1</b>       | Elemento            | Fração de massa % | <b>A2</b>       | Elemento            | Fração de massa % |
|                 | Al                  | 0,003 ± 0,0005    |                 | Al                  | 0,004 ± 0,0005    |
|                 | Ti                  | 84,4 ± 1,5        |                 | Ti                  | 96,7 ± 1,5        |
|                 | V                   | ----              |                 | V                   | ----              |
|                 | Cr                  | 0,006 ± 0,0005    |                 | Cr                  | 0,004 ± 0,006     |
|                 | Cu                  | 0,002 ± 0,0005    |                 | Cu                  | 0,003 ± 0,0005    |
|                 | Fe                  | 0,032 ± 0,027     |                 | Fe                  | 0,031 ± 0,029     |
|                 | Ni                  | 0,009 ± 0,001     |                 | Ni                  | 0,014 ± 0,001     |
| <b>A3</b>       | Elemento            | Fração de massa % | <b>A4</b>       | Elemento            | Fração de massa % |
|                 | Al                  | 0,002 ± 0,0005    |                 | Al                  | 0,002 ± 0,0005    |
|                 | Ti                  | 70,9 ± 1,2        |                 | Ti                  | 91,2 ± 1,4        |
|                 | V                   | ----              |                 | V                   | ----              |
|                 | Cr                  | 0,021 ± 0,005     |                 | Cr                  | 0,008 ± 0,006     |
|                 | Cu                  | 0,002 ± 0,0005    |                 | Cu                  | 0,004 ± 0,0005    |
|                 | Fe                  | 0,007 ± 0,022     |                 | Fe                  | 0,014 ± 0,028     |
|                 | Ni                  | 0,010 ± 0,001     |                 | Ni                  | 0,016 ± 0,001     |
| <b>A5</b>       | Elemento            | Fração de massa % | <b>A6</b>       | Elemento            | Fração de massa % |
|                 | Al                  | ----              |                 | Al                  | 0,003 ± 0,0005    |
|                 | Ti                  | 91,3 ± 0,1        |                 | Ti                  | 81,2 ± 1,3        |
|                 | V                   | 0,106 ± 0,003     |                 | V                   | ----              |
|                 | Cr                  | ----              |                 | Cr                  | 0,003 ± 0,004     |
|                 | Cu                  | 0,004 ± 0,0005    |                 | Cu                  | 0,003 ± 0,0005    |
|                 | Fe                  | 0,005 ± 0,0005    |                 | Fe                  | 0,070 ± 0,028     |
|                 | Ni                  | 0,010 ± 0,001     |                 | Ni                  | 0,010 ± 0,001     |
| <b>A7</b>       | Elemento            | Fração de massa % | <b>A8</b>       | Elemento            | Fração de massa % |
|                 | Al                  | 0,004 ± 0,0005    |                 | Al                  | 0,004 ± 0,0005    |
|                 | Ti                  | 90,9 ± 1,6        |                 | Ti                  | 91,4 ± 0,1        |
|                 | V                   | ----              |                 | V                   | 0,046 ± 0,002     |
|                 | Cr                  | 0,401 ± 0,078     |                 | Cr                  | ----              |
|                 | Cu                  | 0,029 ± 0,001     |                 | Cu                  | 0,002 ± 0,0005    |
|                 | Fe                  | 0,080 ± 0,006     |                 | Fe                  | 0,042 ± 0,001     |
|                 | Ni                  | 0,010 ± 0,001     |                 | Ni                  | 0,019 ± 0,001     |
| <b>A9</b>       | Elemento            | Fração de massa % | <b>A10</b>      | Elemento            | Fração de massa % |
|                 | Al                  | ----              |                 | Al                  | ----              |
|                 | Ti                  | 91,3 ± 0,1        |                 | Ti                  | 91,4 ± 0,1        |
|                 | V                   | 0,169 ± 0,004     |                 | V                   | 0,064 ± 0,003     |
|                 | Cr                  | ----              |                 | Cr                  | ----              |
|                 | Cu                  | 0,004 ± 0,0005    |                 | Cu                  | 0,004 ± 0,0005    |
|                 | Fe                  | 0,010 ± 0,0005    |                 | Fe                  | 0,010 ± 0,0005    |
|                 | Ni                  | ----              |                 | Ni                  | ----              |

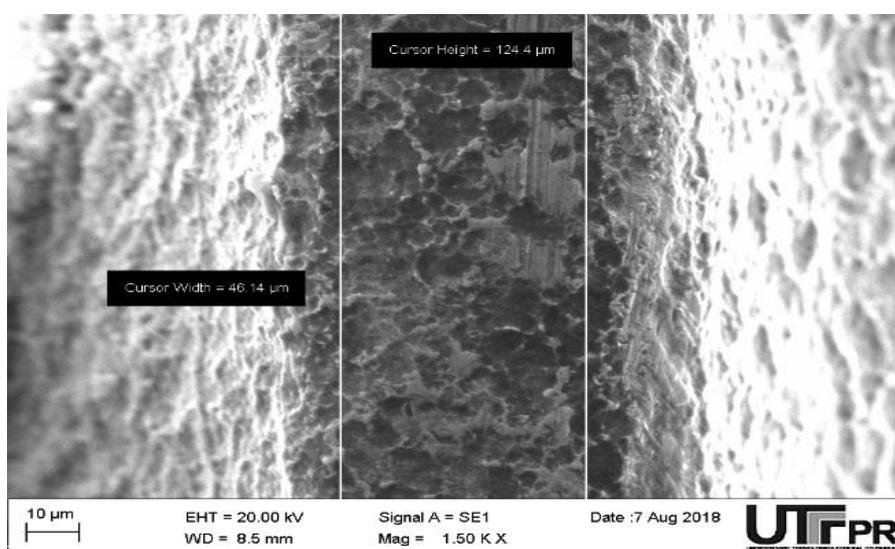
| AMOSTRAS   | QUANTITATIVA |                   | AMOSTRAS   | QUANTITATIVA |                   |
|------------|--------------|-------------------|------------|--------------|-------------------|
| <b>A11</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A12</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 90,1 ± 0,1        |            | Ti           | 91,4 ± 0,1        |
|            | V            | 1,3 ± 0,01        |            | V            | 0,015 ± 0,001     |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,004 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,017 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,01 ± 0,0005     |
|            | Ni           | ----              |            | Ni           | ----              |
| <b>A13</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A14</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 91,4 ± 0,1        |            | Ti           | 91,4 ± 0,1        |
|            | V            | 0,021 ± 0,001     |            | V            | 0,076 ± 0,002     |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,015 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,010 ± 0,0005    |
|            | Ni           | ----              |            | Ni           | ----              |
| <b>A15</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A16</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 91,2 ± 0,2        |            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |
|            | V            | 0,194 ± 0,007     |            | V            | 0,01 ± 0,003      |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,004 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,013 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,013 ± 0,0005    |
|            | Ni           | 0,010 ± 0,001     |            | Ni           | ----              |
| <b>A17</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A18</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |
|            | V            | 0,01 ± 0,003      |            | V            | 0,09 ± 0,003      |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,004 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,011 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,010 ± 0,0005    |
|            | Ni           | ----              |            | Ni           | ----              |
| <b>A19</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A20</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |
|            | V            | 0,12 ± 0,003      |            | V            | 0,11 ± 0,003      |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,014 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,014 ± 0,0005    |
|            | Ni           | ----              |            | Ni           | ----              |

| AMOSTRAS   | QUANTITATIVA |                   | AMOSTRAS   | QUANTITATIVA |                   |
|------------|--------------|-------------------|------------|--------------|-------------------|
| <b>A21</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A22</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |
|            | V            | 0,11 ± 0,003      |            | V            | 0,10 ± 0,003      |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,006 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,006 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,010 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,01 ± 0,0005     |
|            | Ni           | ----              |            | Ni           | ----              |
| <b>A23</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A24</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | ----              |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |            | Ti           | 91,2 ± 0,1        |
|            | V            | 0,09 ± 0,002      |            | V            | 0,26 ± 0,008      |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | ----              |
|            | Cu           | 0,006 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,006 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,011 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,015 ± 0,0005    |
|            | Ni           | ----              |            | Ni           | ----              |
| <b>A25</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A26</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | 0,002 ± 0,0005    |            | Al           | ----              |
|            | Ti           | 68,9 ± 0,1        |            | Ti           | 86,8 ± 1,4        |
|            | V            | ----              |            | V            | 0,01 ± 0,003      |
|            | Cr           | 0,010 ± 0,005     |            | Cr           | 0,007 ± 0,005     |
|            | Cu           | 0,005 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,002 ± 0,001     |
|            | Fe           | 0,019 ± 0,026     |            | Fe           | 0,015 ± 0,026     |
|            | Ni           | 0,012 ± 0,001     |            | Ni           | 0,012 ± 0,001     |
| <b>A27</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A28</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | 0,003 ± 0,0005    |            | Al           | 0,003 ± 0,0005    |
|            | Ti           | 90,3 ± 1,5        |            | Ti           | 91,3 ± 0,1        |
|            | V            | ----              |            | V            | 0,09 ± 0,003      |
|            | Cr           | 0,012 ± 0,006     |            | Cr           | 0,006 ± 0,0005    |
|            | Cu           | 0,002 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,002 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,021 ± 0,026     |            | Fe           | 0,036 ± 0,028     |
|            | Ni           | 0,012 ± 0,001     |            | Ni           | 0,012 ± 0,001     |
| <b>A29</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A30</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | 0,003 ± 0,0005    |            | Al           | 0,003 ± 0,000     |
|            | Ti           | 91,0 ± 1,5        |            | Ti           | 98,9 ± 1,5        |
|            | V            | ----              |            | V            | ----              |
|            | Cr           | 0,007 ± 0,006     |            | Cr           | 0,015 ± 0,006     |
|            | Cu           | 0,002 ± 0,0005    |            | Cu           | 0,002 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,022 ± 0,0005    |            | Fe           | 0,008 ± 0,026     |
|            | Ni           | 0,011 ± 0,001     |            | Ni           | 0,012 ± 0,001     |
| <b>A31</b> | Elemento     | Fração de massa % | <b>A32</b> | Elemento     | Fração de massa % |
|            | Al           | 0,003 ± 0,0005    |            | Al           | 0,003 ± 0,0005    |
|            | Ti           | 94,8 ± 1,6        |            | Ti           | 98,0 ± 1,4        |
|            | V            | ----              |            | V            | ----              |
|            | Cr           | ----              |            | Cr           | 0,016 ± 0,005     |
|            | Cu           | 0,003 ± 0,001     |            | Cu           | 0,003 ± 0,0005    |
|            | Fe           | 0,022 ± 0,029     |            | Fe           | 0,019 ± 0,022     |
|            | Ni           | 0,014 ± 0,001     |            | Ni           | 0,012 ± 0,001     |

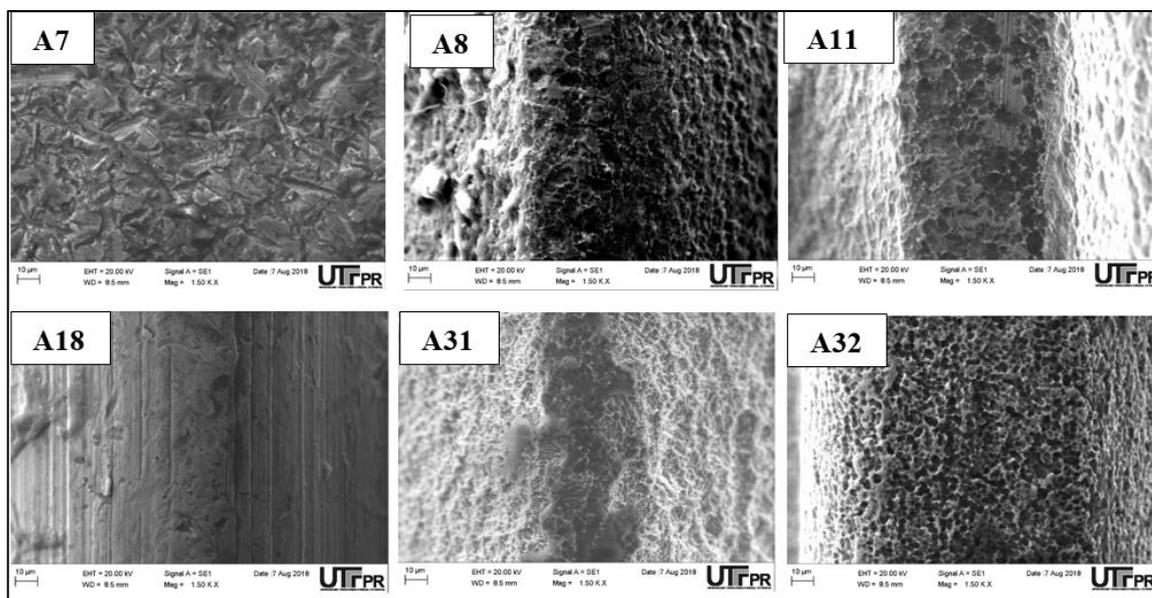
## APÊNDICE E - RELATÓRIOS DAS ANÁLISES POR EDS/MEV NA PARTE EXTERNA

Este apêndice é referente aos seis implantes escolhidos para análise por EDS/MEV, encontram-se: A imagem com a área (mesma para todas as amostras) usada para incidência do feixe de elétrons para obtenção dos resultados por EDS, as imagens da microestrutura da superfície dos implantes e os relatórios gerados pelo programa Smart MEV® V05.05 com os resultados das análises quali-quantitativa.

- Dimensões da área usada para incidência do feixe de elétrons:



- Imagens da microestrutura da superfície dos implantes todas com magnificação de 1,5 k X:

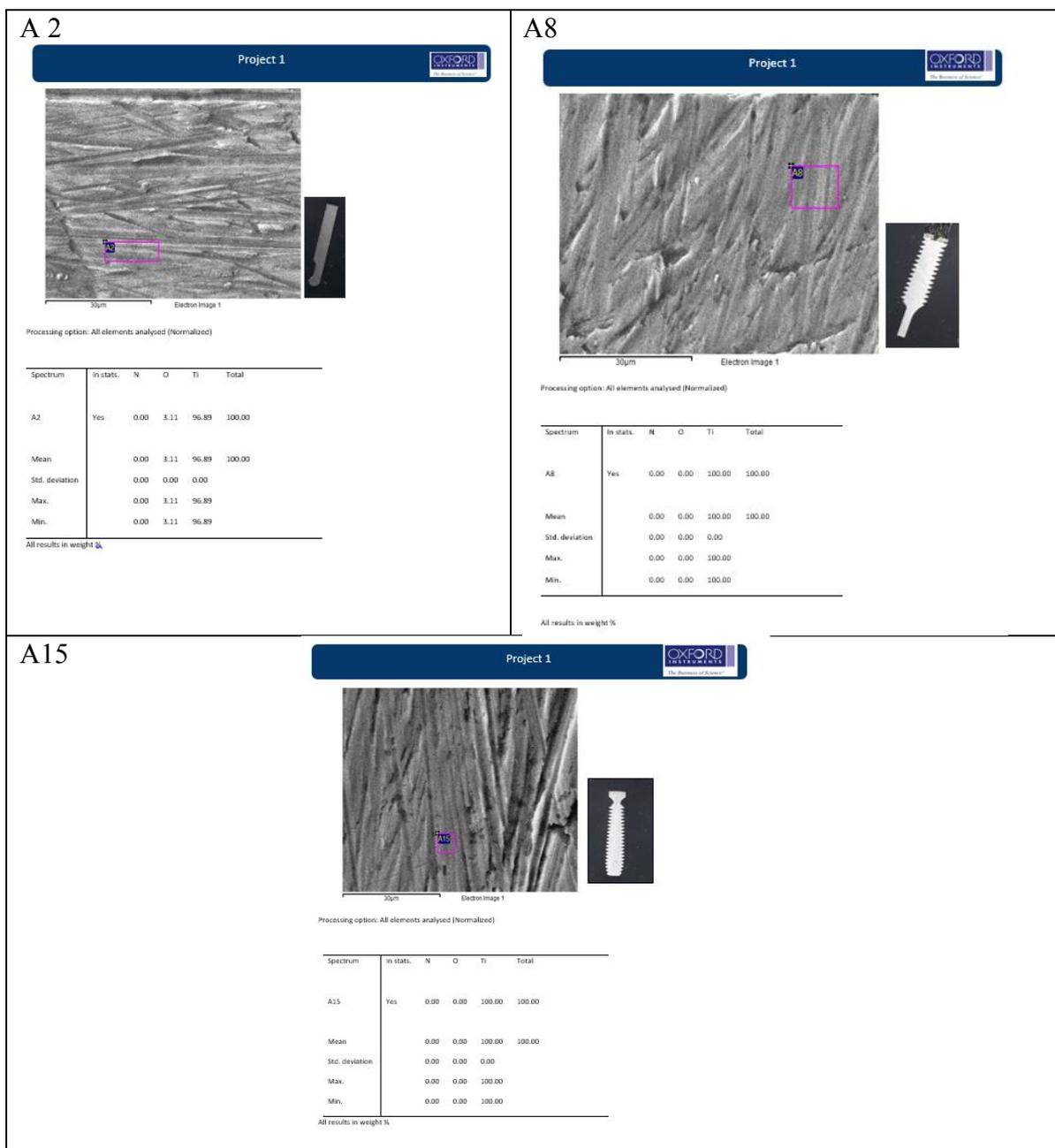


As medições em todas as seis amostras foram feitas na região da rosca do implante, especificamente no ponto central da crista da rosca. Apenas nas amostras A18 e A32 foram feitas medições extras, além da região de rosca, a saber: A18 no cicatrizador do implante e A32 na região do pescoço do implante por ser lisa, sem tratamento de cobertura na superfície.

| Relatórios completos dos resultados da análise quantitativa por EDS |           |       |       |       |        |   |      |       |        |        |        |
|---|-----------|-------|-------|-------|--------|---|------|-------|--------|--------|--------|
| Amostra A7 região da rosca  |           |       |       |       |        | Amostra A8 região da rosca              |      |       |        |        |        |
| Spectrum  | In stats. | N     | O     | Na    | Al     | P                                       | Ca   | Ti    | Total  |        |        |
| 1   | Yes       | 0.00  | 32.16 | 0.40  | 5.32   | 1.00                                    | 2.05 | 59.08 | 100.00 |        |        |
| Mean  |           | 0.00  | 32.16 | 0.40  | 5.32   | 1.00                                    | 2.05 | 59.08 | 100.00 |        |        |
| Std. deviation  |           | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00                                    | 0.00 | 0.00  |        |        |        |
| Max.  |           | 0.00  | 32.16 | 0.40  | 5.32   | 1.00                                    | 2.05 | 59.08 |        |        |        |
| Min.  |           | 0.00  | 32.16 | 0.40  | 5.32   | 1.00                                    | 2.05 | 59.08 |        |        |        |
| Amostra A11 região da rosca   |           |       |       |       |        | Amostra A18 região da rosca             |      |       |        |        |        |
| Spectrum  | In stats. | C     | N     | O     | Na     | Al                                      | Ca   | Ti    | V      | Total  |        |
| 1   | Yes       | 6.82  | 0.00  | 16.34 | 0.26   | 4.58                                    | 0.16 | 69.12 | 2.72   | 100.00 |        |
| Mean  |           | 6.82  | 0.00  | 16.34 | 0.26   | 4.58                                    | 0.16 | 69.12 | 2.72   | 100.00 |        |
| Std. deviation  |           | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00                                    | 0.00 | 0.00  | 0.00   |        |        |
| Max.  |           | 6.82  | 0.00  | 16.34 | 0.26   | 4.58                                    | 0.16 | 69.12 | 2.72   |        |        |
| Min.  |           | 6.82  | 0.00  | 16.34 | 0.26   | 4.58                                    | 0.16 | 69.12 | 2.72   |        |        |
| Amostra A18 cicatrizador  |           |       |       |       |        | Amostra A31 região da rosca             |      |       |        |        |        |
| Spectrum  | In stats. | C     | N     | O     | Al     | P                                       | S    | Ti    | V      | Zn     | Total  |
| 1   | Yes       | 2.12  | 0.00  | 13.43 | 4.39   | 0.25                                    | 0.26 | 75.92 | 2.95   | 0.68   | 100.00 |
| Mean  |           | 2.12  | 0.00  | 13.43 | 4.39   | 0.25                                    | 0.26 | 75.92 | 2.95   | 0.68   | 100.00 |
| Std. deviation  |           | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   | 0.00                                    | 0.00 | 0.00  | 0.00   | 0.00   |        |
| Max.  |           | 2.12  | 0.00  | 13.43 | 4.39   | 0.25                                    | 0.26 | 75.92 | 2.95   | 0.68   |        |
| Min.  |           | 2.12  | 0.00  | 13.43 | 4.39   | 0.25                                    | 0.26 | 75.92 | 2.95   | 0.68   |        |
| Amostra A32 região da rosca   |           |       |       |       |        | Amostra A32 região pescoço – parte lisa |      |       |        |        |        |
| Spectrum  | In stats. | O     | K     | Ca    | Ti     | Total                                   |      |       |        |        |        |
| 1   | Yes       | 25.19 | 0.17  | 1.70  | 72.94  | 100.00                                  |      |       |        |        |        |
| Mean  |           | 25.19 | 0.17  | 1.70  | 72.94  | 100.00                                  |      |       |        |        |        |
| Std. deviation  |           | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   |   |      |       |        |        |        |
| Max.  |           | 25.19 | 0.17  | 1.70  | 72.94  |   |      |       |        |        |        |
| Min.  |           | 25.19 | 0.17  | 1.70  | 72.94  |   |      |       |        |        |        |
| Amostra A32 região pescoço – parte lisa                             |           |       |       |       |        | Amostra A32 região pescoço – parte lisa |      |       |        |        |        |
| Spectrum  | In stats. | C     | N     | Ti    | Total  |   |      |       |        |        |        |
| 1   | Yes       | 1.48  | 0.00  | 98.52 | 100.00 |   |      |       |        |        |        |
| Mean  |           | 1.48  | 0.00  | 98.52 | 100.00 |   |      |       |        |        |        |
| Std. deviation  |           | 0.00  | 0.00  | 0.00  |        |   |      |       |        |        |        |
| Max.  |           | 1.48  | 0.00  | 98.52 |        |   |      |       |        |        |        |
| Min.  |           | 1.48  | 0.00  | 98.52 |        |   |      |       |        |        |        |

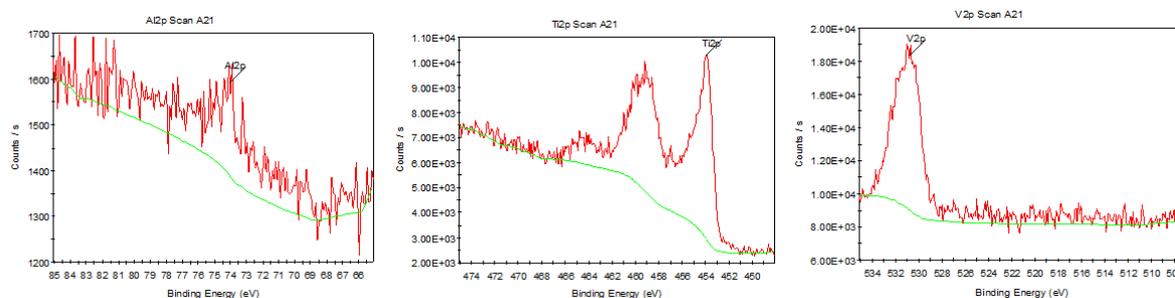
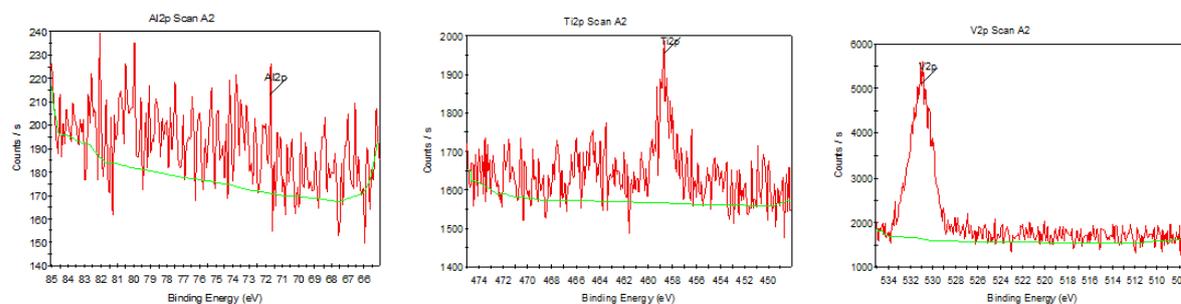
## APÊNDICE F - RELATÓRIOS DAS ANÁLISES POR EDS/MEV NA PARTE INTERNA

Este apêndice é referente ao relatório geral dos três implantes escolhidos para análise por EDS/MEV na parte interna. O mesmo apresenta, a imagem com a área usada para incidência do feixe de elétrons para obtenção dos resultados por EDS na parte interna das amostras. Os relatórios foram gerados pelo programa Smart MEV® V05.05 com os resultados das análises quantitativa.

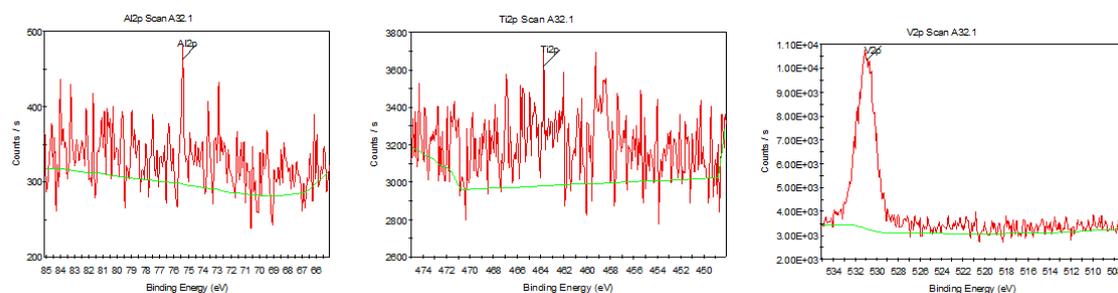


## APÊNDICE G - RELATÓRIO DAS ANÁLISES QUALITATIVAS POR XPS

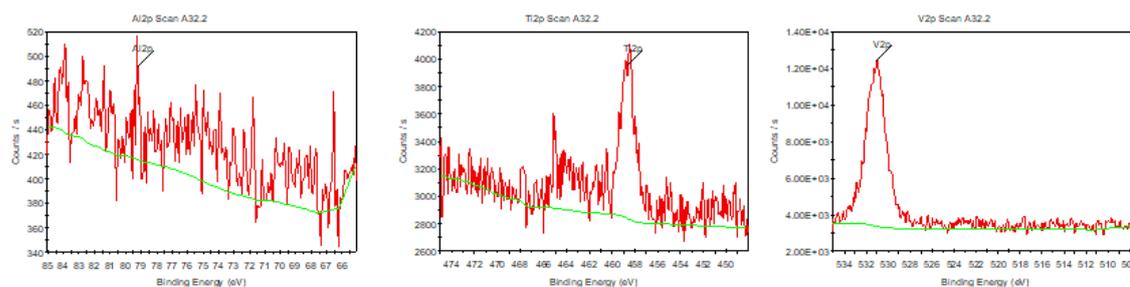
Este relatório com os espectros de XPS para as amostras que mostraram os elementos Al e V, além do Ti.



### Amostra A 32a – direto na superfície



### Amostra A 32b – Na região interna



## APÊNDICE H - RELATÓRIO DAS ANÁLISES QUALITATIVAS POR XPS

| Amostras                  | Relatório da quantitativa por XPS |         |                 |          |
|---------------------------|-----------------------------------|---------|-----------------|----------|
| <b>A2</b>                 | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | V2p                               | 2,23    | 22,06           | 68,54    |
|                           | Ti2p                              | 0,72    | 4,34            | 13,49    |
|                           | Al2p                              | 0,09    | 5,78            | 17,97    |
| <b>A8</b>                 | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | Ti2p                              | 1,36    | 88,41           | 93,63    |
|                           | V2p3                              | 0,11    | 6,02            | 6,37     |
| <b>A15</b>                | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | Ti2p                              | 1,33    | 35,65           | 90,29    |
|                           | V2p                               | 0,1     | 3,83            | 9,71     |
| <b>A21</b>                | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | Al2p                              | 0,37    | 26,33           | 14,8     |
|                           | Ti2p                              | 1,58    | 86,36           | 48,54    |
|                           | V2p                               | 2,75    | 65,21           | 36,66    |
| <b>A22</b>                | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | V2p                               | 2,74    | 61,21           | 34,83    |
|                           | Ti2p                              | 1,71    | 82,21           | 46,78    |
|                           | Al2p                              | 1,65    | 32,3            | 18,38    |
| <b>A32<br/>Interna</b>    | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | Al2p                              | 0,15    | 10,86           | 15,57    |
|                           | Ti2p                              | 1,17    | 11,56           | 16,58    |
|                           | V2p                               | 2       | 47,31           | 67,85    |
| <b>A32<br/>Superfície</b> | Name                              | FWHM eV | Area (N) TPP-2M | Atomic % |
|                           | Al2p                              | 0,18    | 13,27           | 20,53    |
|                           | Ti2p                              | 0,14    | 12,31           | 19,03    |
|                           | V2p                               | 1,84    | 39,08           | 60,44    |

## APÊNDICE I – LISTA DE PUBLICAÇÕES

TORRES, C. A. M. P. ; **Paschuk, Sergei A.** ; ROCHA, A. S. S. ; DENYAK, Valeriy Viktorovich ; CORREA, Janine Nicolosi ; CAMARLiliane CamargoGO, L. ; de Assis, Joaquim T. . Elementary characterization of Ti metal alloys used in implant dentistry. BRAZILIAN JOURNAL OF RADIATION SCIENCES, v. 7-2A, p. 1-11, 2019.

**TORRES, C. A. M. P.**; PASCHUK, S. A. ; ROCHA, A. S. S. ; DENYAK, Valeriy Viktorovich ; CORREA, Janine Nicolosi ; CAMARGO, L. ; ASSIS, Joaquim Texeira de . Elementary characterization of Ti metal alloys used in implant dentistry. BRAZILIAN JOURNAL OF RADIATION SCIENCES, 2018.

Danielle Cristine Narloch ; **Paschuk, Sergei A.** ; CORREA, Janine Nicolosi ; Zildete Rocha ; Wellington Mazer ; TORRES, C. A. M. P. ; Flávia Del Claro ; DENYAK, VALERIY ; SCHELIN, Hugo Reuters . Characterization of radionuclides present in portland cement, gypsum and phosphogypsum mortars. RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY **JCR**, v. 155, p. 315-318, 2018.

**Citações: WEB OF SCIENCE™ 6**

Danielle Cristine Narloch ; **Paschuk, Sergei A.** ; TORRES, C. A. M. P. ; CORREA, Janine Nicolosi . ELEMENTARY ANALYSIS OF NAIL POLISHES. In: The ninth International Nuclear Atlantic Conference 2019 (INAC 2019), 2019, Santos, SP. Proceedings of the the ninth International Nuclear Atlantic Conference 2019 (INAC 2019). Rio de Janeiro, RJ: Associação Brasileira de Energia Nuclear (Aben), 2019. v. 1. p. 16-20.

Danielle Cristine Narloch ; **Paschuk, Sergei A.** ; CORREA, Janine Nicolosi ; CASALI, J. M. ; Wellington Mazer ; TORRES, C. A. M. P. ; LARA, A. L. ; Gustavo Macioski . ELEMENTARY CHARACTERIZATION OF SAMPLES OF PORTLAND CEMENT, NATURAL GYPSUM AND PHOSPHOGYPSUM MORTARS FROM BRAZIL. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017, 2017, Belo Horizonte, Brazil. Proceedings of 2017 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017. Rio de Janeiro, RJ: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN, 2017. v. 1. p. 21-28.

TORRES, C. A. M. P. ; **Paschuk, Sergei A.** ; ROCHA, A. S. S. ; CAMARLiliane CamargoGO, L. ; DENYAK, Valeriy Viktorovich ; CORREA, Janine Nicolosi ; ASSIS, Joaquim Teixeira de . ELEMENTARY CHARACTERIZATION OF Ti METAL ALLOYS USED IN IMPLANT DENTISTRY. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017, 2017, Belo Horizonte, Brazil. Proceedings of 2017 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017. Rio de Janeiro, RJ: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN, 2017. v. 1. p. 29-36.

LACERDA, C. ; PASCHUK, S. A. ; CORREA, Janine Nicolosi ; **TORRES, Catarina A.M.P.** . ANÁLISE DE PIGMENTOS UTILIZADOS EM TATUAGENS POR MEIO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR EDXRF. In: The Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques (SARX), 2016, Petrópolis, RJ. Program SARX 2016. Rio de Janeiro, RJ. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, 2016., 2016. v. 1. p. 1-1.