

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO

KARLA VALÉRIA MIRANDA DE CAMPOS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIOMATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM PRÓTESES DE QUADRIL

Orientadora: Prof^a. Dr^a. CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS Coorientador: Prof. Dr. JOSÉ JEFFERSON DA SILVA NASCIMENTO

> CAMPINA GRANDE Julho/2013

KARLA VALÉRIA MIRANDA DE CAMPOS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIOMATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM PRÓTESES DE QUADRIL

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

CAMPINA GRANDE Julho/2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C198a Campos, Karla Valéria Miranda de.

Avaliação das propriedades de biomateriais metálicos utilizados em próteses de quadril / Karla Valéria Miranda de Campos. - Campina Grande, 2013.

74 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais, Prof. Dr. José Jefferson da Silva Nascimento". Referências.

Próteses de Quadril.
 Aço inoxidável.
 Titânio.
 ASTM. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Nascimento, José Jefferson da Silva. III. Título.

CDU 661.882 (043)

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIOMATERIAIS METALICOS UTILIZADOS EM PRÓTESES DE QUADRIL.

Karla Valéria Miranda de Campos

Dissertação Aprovada em 12/07//2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais (Orientadora)

UAEMa/UFCG

Dr. José Jefferson da Silva Nascimento

(Co-Orientador) UAEMa/UFCG

dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho

(Examinador Interno) UAEMa/UFCG

Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa

(Examinador Externo) CERTBIO/UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, que permitiu que eu chegasse até aqui na sua infinita misericórdia.

À minha família, constituída por meu pai, irmãos, filhos: André, Leo e Rebecca que me motivaram e que sempre estiveram ao meu lado, mesmo diante de tantos obstáculos. Ao meu esposo, José Alexandre, companheiro incansável e dedicado.

À minha mãe, in memoriam, Maria Jane Miranda, pelo exemplo de determinação e persistência.

Aos Professores, Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais e Dr. José Jefferson da Silva Nascimento, pela confiança e o apoio oferecido.

Ao Professor Dr. Marcus Vinícius Lia Fook pelo apoio e incentivo.

Ao coordenador da Pós-Graduação, Professor Dr. Gelmires Neves de Araújo e todos os professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFCG.

A todos que, diretamente ou indiretamente, colaboraram para que o presente trabalho se tornasse realidade.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BIOMATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM PRÓTESES DE QUADRIL

RESUMO

O progresso da Medicina permitiu modificar nos últimos anos, e, sobretudo neste século, a qualidade de vida, mas também a longevidade da espécie humana. Assim, problemas no corpo humano podem ser resolvidos em termos científicos e tecnológicos. Próteses encontradas no mercado nacional e internacional geralmente possuem inconformidades que podem levar os implantes protéticos a serem retiradas em menos de um ano, causando sérios danos ao paciente e a sua vida social. Neste sentido, esta pesquisa teve como objetivo investigar teórica e experimentalmente biomateriais metálicos usados em próteses de quadril, tais como: ligas de aços inoxidáveis e ligas de titânio. Para tanto, corpos de prova destes materiais foram caracterizados utilizando técnicas de microanálises, microestrutural, morfológica e mecânica. Os resultados da técnica de EDS indicam que as ligas de aço e titânio apresentaram composições contendo elementos e concentrações diferentes do que são estabelecidos nas normas ASTM. Nos resultados de difração de raios-X, o aço avaliado nesta pesquisa foi caracterizado como austenítico. As formas cristalinas a e \beta foram evidenciadas nos difratogramas da liga de titânio estudada. As micrografias confirmaram as microestruturas austeníticas nas liga de aço, e as fases α e β nas ligas de titânio. Quanto à análise mecânica, os limites de resistência à tração das ligas de aço e de titânio apresentaram resultados equivalentes. Entretanto, as ligas de titânio apresentaram os menores módulos de elasticidade, sendo assim, o tipo de liga mais recomendado para constituir a haste metálica em pacientes ativos que serão submetidos à cirurgia de artroplastia.

Palayras chave: Próteses de quadril, aço inoxidável, titânio, ASTM.

EVALUATION OF PROPERTIES OF BIOMATERIALS IN METALS USED IN HIP PROSTHESIS

ABSTRACT

The progress of medicine has allowed change in recent years, and especially in this century, the quality of life, but also the longevity of the human species. Thus, problems in the human body can be solved in terms of science and technology. Prostheses found in domestic and international markets generally have conformities that could cause prosthetic implants to be removed in less than a year, causing serious damage to the patient and his social life. In this sense, this research aimed to investigate theoretically and experimentally metallic biomaterials used in hip prostheses, such as alloys of stainless steel and titanium alloys. Therefore, specimens of these materials were characterized using microanalysis techniques, microstructural, morphological and mechanical. The results of the EDS technique indicate that steel alloys and titanium present compositions and elements containing different concentrations of which are established in the ASTM. The results of X-ray diffraction, steel evaluated in this study was characterized as austenitic. The crystalline forms α and β were observed in XRD patterns of titanium alloy studied. The micrographs confirmed the austenitic microstructure of the alloy steel and the phases of the α and β titanium alloys. As for the mechanical analysis, the limits of tensile strength steel alloys and titanium showed equivalent results. However, titanium alloys showed lower modulus of elasticity, thus the most recommended type of alloy to form the metal rod in active patients who underwent arthroplasty.

Keywords: hip prostheses, stainless steel, titanium, ASTM.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.2 Objetivos	15
1.2.1 Objetivo geral	
1.2.2 Objetivos específicos	
1.3 Justificativa	15
1.4 Organização do trabalho	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Biomateriais	18
2.1.1 Propriedades dos biomateriais	19
2.1.2.Aplicações dos biomateriais metálicos em próteses	20
2.2 Artroplastia	
2.2.1 Artroplastia parcial	
2.2.2 Artroplastia total	23
2.3 Materiais utilizados em próteses	
2.3.1 Metais	
2.3.1.1 Aços inoxidáveis	
2.3.1.2 Ligas de titânio	
2.3.2 Propriedades das próteses metálicas	
2.3.2.1 Propriedades das próteses de aços	31
2.3.2.2 Propriedades das próteses de ligas de titânio	34
2.4 Módulo de elasticidade	37
3 METODOLOGIA	40
3.1 Materiais 40	
3.2 Métodos 41	
3.2.1 Caracterização Química, Estrutural e Morfológica	41
3.2.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	41
3.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX)	41
3.3.1.3 Microscopia óptica (MO)	
3.2.2 Caracterização Mecânica	44
3.2.2.1 Preparação dos corpos de prova para o Ensaio de Tração	
3.2.2.2 Ensaio de Resistência à Tração	45
A DECHI TADOC E DICCUSSÃO	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
4.2 Difração de Raios X	53
4.3 Microscopia Óptica (MO)	55
4.4 Ensaio de Resistência à Tração	57
5 CONCLUSÕES	62
5.1 Recomendações para trabalhos futuros	

55
-



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Quadril normal (A) constituído pelo acetábulo (cavidade Acetabular) e cabeça femoral. Quadril com artrose (B), em que a cartilagem articular, do fêmur e do acetábulo estão	
destruídos	1
Figura 2.2 Constituição de uma prótese utilizada em artroplastia total de quadril: haste femoral	,
cabeça da haste, copo acetabular e o agente de fixação	-
Figura 2.3 Transformação alotrópica do titânio (a) hexagonal compacta e (b) cúbica de corpo	0
centrado.	
Figura 3.1 Próteses de Quadril Titânio (a) e Aço Inox (b)	0
Figura 3.2 Difratômetro SHIMADZU XRD-6000	
Figura 3.3 Amostras utilizadas na análise de difração de raios-X.	
Figura 3.4 Microscópio óptico Olympus BX51M	
Figura 3.5 Corpos de prova que foram utilizados nas análises de Microscopia óptica e na	
Microanálise por Dispersão de Energia (EDS)44	
Figura 3.6 Modelo e dimensões do corpo de prova segundo ASTM E-8M (2009)4	5
Figura 3.7 Corpos de prova confeccionados a partir das próteses metálicas conforme a norma	
ASTM E-8M (2009)	
Figura 3.8 Máquina de ensaio universal INSTROM 5582	
Figura 4.1 Difratograma da liga de aço inox da pesquisa	
Figura 4.2 Difratograma da liga de titânio da pesquisa	
Figura 4.3 Micrografia da liga de aço inoxidável em escala de aumento de 200x	
Figura 4.4 Micrografia da liga de titânio em escala de aumento de 200x	
Figura 4.5 Comportamento mecânico dos aços inoxidáveis da pesquisa	
Figura 4.6 Comportamento mecânico das ligas de titânio da pesquisa	
Figura 4.7 Corpos de prova rompidos por meio de ensaio de resistência à tração. (a) e (b) sã	
corpos de prova de ligas de titânio (Ti-6Al-4V), e (c) e (d) são corpos de prova de ligas de aço	
inoxidáveis	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição dos aços inoxidáveis 316L e o F 138	32
Tabela 2.2 Composição da liga de titânio Ti-6Al-4V (F 1108) e Ti-6Al-4V (5832-3)	
Tabela 4.1 Composições percentuais da liga de aço inoxidável F 138 e da liga de aço estu-	dada
Tabela 4.2 Composições percentuais da liga Ti-6Al-4V (F 1108) e da liga de titânio estudad	
Tabela 4.3 Comportamento mecânico (limite de resistência à tração e módulo de elasticid	lade)
do aços inoxidáveis da pesquisa	58
Tabela 4.4 Comportamento mecânico (limite de resistência à tração e módulo de elasticid	dade)
das ligas de titânio da pesquisa	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI Instituto Americano do Aço e do Ferro

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM American Society for Testing and Materials

CP Ti Titânio comercialmente puro

DRX Difração de Raios-X

EDS Microanálise por Dispersão de Energia

ELI Extra-Low-Intersticials

HA Hidroxiapatita

ICDD International Center Diffraction Data

ISO International Organization for Standardization

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MO Microscopia Óptica

PMMA Polimetilmetacrilato

PRE Equivalente de Resistência ao Pite

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A definição de biomateriais mais aceita atualmente é a da Conferência de Consenso em Biomateriais para Aplicações Clínicas de 1982, que conceitua ser toda substância (com exceção de drogas) ou combinação delas, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregada como todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais (WILLIAMS, 1987).

Os biomateriais representam um aumento na expectativa de vida, na saúde em geral e no bem estar da população. São utilizados há tempos desde que o homem dava os seus primeiros passos na Medicina e Odontologia, mas só em meados da Segunda Guerra Mundial houve um avanço desse ramo da Engenharia de Materiais, gerando o aparecimento de várias ligas e processos que passaram a ser utilizados na fabricação de próteses. Tais materiais devem ser biocompatíveis (sua presença não deve causar efeitos nocivos no local do implante ou no sistema biológico), biofuncionais (deve ter as características mecânicas adequadas para cumprir a função desejada) e bioinertes (os tecidos não devem causar a sua degradação). Podem também ser classificados quanto à origem em: biomédicos (origem artificial) e biológicos (origem natural).

Os biomaterias podem ser úteis na substituição ou na reconstituição de algumas partes do corpo. Na Medicina são utilizados em várias especialidades, dentre elas Reumatologia, Oftalmologia, Neurologia e Ortopedia, onde podem ser utilizados como prótese para articulações, implantes de coluna, parafusos bioabsorvíveis, cimentos ortopédicos, âncoras e implantes neurológicos.

A artroplastia é uma cirurgia que se caracteriza pela substituição das superfícies articulares defeituosas por biomaterias, visando a restabelecer a sua função. É um método realizado em quase todas as articulações com sucesso. No quadril as artroplastias são indicadas no tratamento das artroses severas, fraturas desviadas do colo do fêmur e necrose avascular da cabeça femoral. Existem tipos diferentes de artroplastia do quadril, cada uma com sua indicação própria. São elas: artroplastias parciais, onde há substituição apenas do lado femoral; e as totais, em que há a troca tanto do lado femoral quanto do acetabular.

As superfícies de contato entre os componentes do acetábulo e fêmur são motivos de diversos estudos, pois a durabilidade das próteses depende principalmente do material utilizado, além da habilidade do cirurgião e do esforço a que essa prótese será submetida. Os biocompósitos mais utilizados nas próteses são os de metalpolietileno, cerâmica-polietileno e cerâmica-cerâmica.

As próteses de quadril são constituídas por três peças: a haste que é colocada dentro do fêmur, podendo ser de titânio, ligas de cobre e cromo ou aço inox, o acetábulo, que é feito de metal com polietileno e a esfera que é feita de metal ou cerâmica. O encaixe perfeito destas duas últimas permite a reprodução dos movimentos da articulação. Na maioria das vezes as próteses são fixadas no osso com cimento à base de polimetilmetacrilato (PMMA), principalmente em pacientes mais idosos, com o objetivo de diminuir o tempo de reabilitação no pós-operatório. Em pacientes mais jovens e mais ativos, usa-se a prótese com revestimento de hidroxiapatita que permite a adesão do osso e fixação, sem emprego do cimento (MACEDO et al., 2008).

No uso de próteses de quadril são encontrados alguns problemas como: falta de uniformização e padronização dos tipos de próteses, alto custo e complicações da artroplastia derivadas de causas diretas e indiretas. O desgaste é a principal complicação a longo prazo. Outra complicação é a liberação de pequenas partículas liberadas pelo próprio polietileno, metal ou pelo próprio cimento ortopédico que foi usado para fixação. Esses produtos causam uma reação óssea chamada de osteólise que leva a um afrouxamento e soltura da prótese, além da liberação de partículas pelo metal, polietileno ou pelo próprio cimento ortopédico que foi usado para a fixação. Outro fator preocupante é a reabsorção óssea, ocasionada pela diferença de módulo de elasticidade entre o metal usado na haste e o osso cortical (SIMIONI, 2012).

A fabricação de biomateriais com aplicações em cirurgias de quadril é especificada por normas, que padronizam as propriedades químicas, mecânicas e metalúrgicas. No âmbito internacional as duas entidades responsáveis pela elaboração dessas normas específicas são a ASTM (American Society for Testing and Materials) e a ISO (International Organization for Standartization). No Brasil, a ABNT é a entidade que elabora as normas, que são baseadas na ASTM e ISO. Recentemente, o Ministério da Saúde lançou o Programa de Monitoramento Qualidade de Implantes Ortopédicos. Este programa é gerenciado pela ANVISA com o apoio da Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, universidades e hospitais públicos. O programa consiste no

monitoramento dos produtos, por meio de algumas análises: ensaios químicos, análise visual, ensaio metalográfico, esfericidade e rugosidade.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar as propriedades químicas e físicomecânicas de biomateriais utilizados na confecção de próteses de quadril, visando identificar possíveis inconformidades que comprometam a durabilidade dos implantes, sugerindo uma padronização para escolha das mesmas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente, estruturalmente e morfologicamente a superfície e as
 interfaces das amostras utilizadas na confecção das próteses de quadril,
 respectivamente, através da Microanálise por Dispersão de Energia (EDS), Difração
 de Raio-X (DRX) e Microscopia Óptica (MO).
- Avaliar o comportamento mecânico dos biomateriais, através dos ensaios de resistência à tração (Resistência à tração e módulo de elasticidade), e a bioestabilidade de acordo com a sua composição.
- Avaliar comparativamente os diferentes tipos de próteses em função de suas propriedades mecânicas, e a bioestabilidade de acordo com a sua composição.

1.3 Justificativa

Um aspecto que demanda grande discussão é a qualidade das próteses fabricadas em ligas metálicas utilizadas em artroplastia de quadril. A seleção de materiais para este tipo de aplicação é bastante criteriosa, e garante que o biomaterial apresente propriedades químicas, físicas e mecânicas adequadas. No Brasil, a comercialização dos biomateriais metálicos está submissa à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), e normatizada pela ABNT ISO.

O uso de próteses de quadril no tratamento das patologias ortopédicas constitui um problema de saúde pública uma vez que os biomateriais utilizados na confecção das mesmas causam danos muitas vezes irreversíveis ao paciente pelo fato de serem inadequados, de baixo custo, de pouca durabilidade e principalmente as utilizadas pelo SUS (Sistema Único de Saúde), necessitando-se de um estudo comparativo entre os materiais utilizados, na tentativa de minimizar as sequelas encontradas.

1.4 Organização do trabalho

O presente trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos, sendo o primeiro representado pela introdução, objetivos e justificativa.

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação téorica, abordando as definições, propriedades e aplicações dos biomateriais, uma breve descrição sobre a cirurgia de artroplastia e uma breve apresentação sobre as ligas metálicas utilizadas como próteses, descrevendo suas composições e propriedades.

O Capítulo 3 apresenta a descrição do estudo experimental de que trata esta pesquisa, tendo como pontos a seguir: materiais (hastes metálicas) utilizados nesta pesquisa, caracterização química, estrutural e morfológica, preparação dos corpos de prova para a caracterização mecânica.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussão, no qual os dados obtidos nesta pesquisa foram comparados com as normas que especificam as composições químicas e propriedades dos materiais. Além disso, foi realizado comparação com outras pesquisas do mesmo gênero.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões, quanto aos objetivos, e as recomendações para futuros trabalhos.

Este trabalho finaliza apresentando as referências, contendo um amplo número de estudos que abordam sobre os assuntos que foram tratados nesta dissertação



CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os recentes avanços na Engenharia, alinhados com o desenvolvimento da Medicina moderna têm gerado significativa melhoria da qualidade e aumento na expectativa de vida das pessoas.

As pesquisas com biomateriais vêm resultando em materiais mais resistentes, biocompatíveis e mais seguros, visando a reduzir o desconforto dos pacientes que foram submetidos a procedimentos cirúrgicos para colocação de implantes de quadril.

2.1 Biomateriais

Várias definições são encontradas na literatura para os biomateriais. Segundo Park e Lakes (2007), os biomateriais podem ser entendidos como tudo aquilo que de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo que esteja localizado fora do organismo. Bhat define (2002) biomateriais como qualquer substância inerte ou combinação de substâncias, farmacologicamente inertes, implantados dentro ou incorporado ao sistema vivo para complementar ou substituir funções dos órgãos ou tecidos vivos.

A diminuição dos riscos cirúrgicos e a melhoria nos procedimentos aplicados aos implantes de próteses, associado com o desenvolvimento de novos materiais que vêm dia-a-dia apresentando soluções inovadoras e eficientes vêm contribuindo com o aumento na expectativa de vida do homem ocasionando melhoria do padrão de vida.

Os biomateriais também dependem da interação entre o material utilizado e os tecidos adjacentes, e assim são classifica, dos em três classes: Os bioinertes, que não produzem qualquer reação nos tecidos adjacentes, mantendo a sua estrutura após a implantação; os bioativos, que demonstram atividade biológica ao imitar os tecidos adjacentes; e os biodegradáveis, que são dissolvidos no organismo e substituídos por tecido regenerado (SUH, 1998; SILVA, 2007b; a).

De acordo com Lima (2004), os biomateriais podem ser classificados como naturais e sintéticos. Os biomateriais naturais são: colágeno, cartilagens, ossos, quitosana, corais, etc. Os biomateriais sintéticos são: metais e suas ligas, polímeros, cerâmicos e compósitos.

2.1.1 Propriedades dos biomateriais

O uso dos biomateriais em determinadas aplicações está condicionado a certas características que os materiais devem possuir de acordo com o local em que será implantado. Para um material ser caracterizado como um biomaterial, deve apresentar as seguintes propriedades: biocompatibilidade, biofuncionalidade, propriedades mecânicas adequadas a sua aplicação, resistência à corrosão e ser esterilizável.

Uma das propriedades fundamentais dos biomateriais é a biocompatibilidade. Disegi e Eschbach (2000) e Learmonth et al (2007) afirmam que biocompatibilidade pode ser definida como a habilidade de um material ter um desempenho satisfatório, quando em contato com o organismo vivo, com resposta apropriada do tecido hospedeiro, numa dada aplicação, ou seja, o termo biocompatibilidade envolve dois fenômenos associados: o material de implante não pode ser afetado pelo meio fisiológico e o organismo (órgãos e tecidos locais ou distantes) não podem sofrer danos pela presença desse material.

Outra propriedade primordial dos biomateriais é a biofuncionalidade, e está associada à habilidade do implante em desempenhar a proposta para o qual foi projetado. Chapiro (1995) e Kili et al. (2003) mencionam que a biofuncionalidade descreve o comportamento do material implantado no organismo. Esta propriedade está relacionada com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao implante o desempenho de sua função.

O comportamento mecânico dos biomateriais é avaliado por meio das resistências mecânicas (à tração, à compressão, à flexão, à fadiga, à torção, ao cisalhamento), módulo de elasticidade, ductibilidade e tenacidade à fratura. Carew et al (2004) relacionam a dependência das propriedades mecânicas com a estrutura, no qual um dos principais fundamentos da Ciência dos Materiais é controlar as propriedades mecânicas pela modificação da microestrutura. Comumente, os biomateriais metálicos apresentam as melhores resistências mecânicas, sendo os mais adequados para qualquer tipo de carga dependendo de suas propriedades específicas, enquanto os cerâmicos e poliméricos possuem melhores resistências quando submetidos a elevadas cargas de compressão (HELSEN e JÜRGEN BREME, 1998).

Gentil (2001) conceitua corrosão como a deterioração de um material, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos, e representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como

desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. Blaha (1998) relata que em biomateriais a corrosão é um problema muito sério, principalmente, onde os fluidos do corpo humano, contendo ânions (como cloretos, bicabornatos e fosfatos), componentes orgânicos (como soro, albumina, fibrogênico, aminoácidos, enzimas, etc), gases dissolvidos (como O₂, H₂ e CO₂) e cátions (como Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg⁺), são extremamente corrosivos quando entram em contato direto e indiretamente com os implantes metálicos, pois estes são banhados por fluidos eletrolíticos tais como sangue, fluido sinovial ou extra-celular.

Diante das aplicações dos biomateriais, uma das propriedades que os materiais devem apresentar é a capacidade de serem esterilizáveis. A esterilização segundo Lopes et al. (2007) é a completa destruição de todas as formas de vida microbiana (bactérias, fungos, vírus, etc.), e pode ocorrer via temperatura (esterilização seca ou a vapor), por produtos químicos (esterilização com óxido de etileno, glutaldeido, formaldeido, e outros). Weska (2009), cita em seu trabalho que a esterilização é uma etapa fundamental no processamento dos biomateriais, e não deve alterar de forma negativa as propriedades funcionais dos dispositivos médicos.

2.1.2. Aplicações dos biomateriais metálicos em próteses

O uso de implantes visando a substituir ou reparar partes do corpo humano tem crescido muito, e dentre os materiais utilizados na confecção de próteses destacam-se os materiais metálicos, principalmente devido seu alto módulo de elasticidade, boa resistência mecânica e elevada tenacidade, que os tornam adequados para suportar grandes cargas sem sofrer grandes deformações, além de fácil fabricação e baixo custo (ORÉFICE et al., 2006).

Os biomateriais metálicos são amplamente aplicados em ortopedia, sendo utilizados na confecção de próteses articuladas do joelho, tornozelo e do quadril. Além dos ortopédicos, os metais vêm alcançando com sucesso aplicações em cirurgias orais ou maxilo-faciais (implantes dentários, placas e parafusos utilizados em procedimentos craniofaciais, e outros). (RATNER et al., 2004).

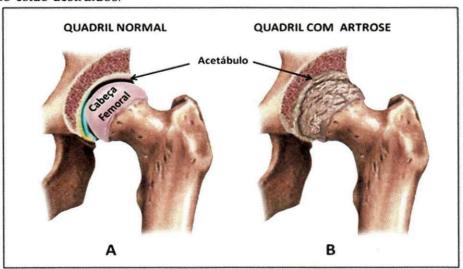
2.2 Artroplastia

A articulação do quadril é constituída pela junção da cabeça do fêmur (esfera) e do acetábulo (cavidade) cobertos por cartilagem com espessura de aproximadamente 3 mm, com a função de suportar o peso corpóreo e oferecer movimento para locomoção. Portanto, pequenos desalinhamentos ou alterações da congruência articular levam ao seu desgaste (COHEN, 2007).

A artrose é a causa mais comum de doença do quadril. Caracteriza-se pela degeneração da cartilagem, remodelamento e hipercrescimento ósseos, e pode ser classificada em dois tipos: primária, quando o processo ocorre sem causa aparente, secundária, quando o processo ocorre por uma causa conhecida e pré-existente (RIBEIRO et al., 2011).

A Figura 2.1 ilustra o detalhe entre um quadril normal e outro afetado pela artrose.

Figura 2.1 Quadril normal (A) constituído pelo acetábulo (cavidade Acetabular) e cabeça femoral. Quadril com artrose (B), em que a cartilagem articular, do fêmur e do acetábulo estão destruídos.



Fonte: Gomes (2011).

As causas mais comuns de artrose secundária são as artrites crônicas (principalmente a artrite reumatóide e espondilite anquilosante), osteonecrose (distúrbios circulatórios da cabeça femoral), sequelas de fraturas (osteoporose e traumas), luxação congênita do quadril, Doença de Legg-Calvé-Perthes, doenças osteometabólicas (Doença de Paget), artrites microcristalinas (condrocalcinose), dentre outras. Comumente as doenças inflamatórias acometem indivíduos mais jovens a partir



da segunda década de vida (em média quarta década), podendo acometer também crianças e adolescentes abaixo de 16 anos (forma juvenil) (CARVALHO et al., 2008). Dor geralmente na virilha com irradiação para coxa e joelho, crepitação e rigidez articulares, diminuição dos movimentos do quadril, são os principais sintomas da doença, dificultando as atividades diárias e prejudicando a qualidade de vida das pessoas acometidas (COHEN, 2007).

O tratamento da artrose pode ser classificado em conservador e cirúrgico.

O tratamento conservador detém-se em combater sua sintomatologia. A prevenção e o controle da progressão são realizadas geralmente por: medicamentos analgésicos, anti-inflamatórios e condroprotetores, fisioterapia, uso de órteses, redução de peso e atividades físicas de baixo impacto (RICCI e COIMBRA, 2006).

O tratamento cirúrgico é indicado quando o tratamento conservador se mostra ineficaz com dores prolongadas ou permanentes, ou naqueles pacientes que comecem a desenvolver deformidades ou perda da função articular (RICCI e COIMBRA, 2006).

O procedimento cirúrgico mais utilizado é a artroplastia do quadril que consiste na substituição das superficies articulares defeituosas do fêmur e do acetábulo por biomateriais. Há basicamente dois tipos de artroplastia: parcial e a total. A escolha levará em consideração a idade, o agravo, a qualidade óssea e o nível de atividade física do paciente (SIMIONI, 2012). Ries et al. (1992) e Melo (2009) relatam que pacientes que realizaram a artroplastia de quadril tiveram analgesia, possibilitando o retorno às atividades habituais, sendo o retorno à atividade física estimulado, auxiliando na manutenção da qualidade óssea e melhorando a qualidade de vida.

Durante muito tempo o uso deste procedimento foi restrito aos pacientes mais idosos, que possuíam demanda funcional menor (RABELLO et al., 2008). Entretanto, a melhoria nas técnicas cirúrgicas e o desenvolvimento de novos materiais têm ampliado o universo dos pacientes que tem sido beneficiado com esse procedimento. A realização da artroplastia em jovens é justificada no caso de doenças sistêmicas graves, tendo o cuidado em selecionar a opção que não sacrifique tanto as reservas ósseas. De Freitas Spinelli (2012) cita em seu trabalho que a artroplastia tem sido cada vez mais indicada para pacientes jovens e ativos, embora que, em pacientes com idades menores que 40 anos, as taxas de falhas encontram-se entre 21 e 28% em cinco anos. Horn (2006) concluiu em seu trabalho que apesar da artroplastia total do quadril ser uma cirurgia de grande porte, ainda que ofereça riscos, contribui para melhoria da qualidade de vida do idoso acometido por doença articular degenerativa incapacitante.

Segundo Simioni (2012), as principais modalidades de artroplastia disponíveis, são: artroplastia parcial (hemiartroplastia), artroplastia total e artroplastia total híbrida.

2.2.1 Artroplastia parcial

A artroplastia parcial ou hemiartroplastia do quadril é uma cirurgia em que somente a superficie articular do fêmur é substituído por um componente protético, que irá se articular com o acetábulo normal do paciente. A hemiartroplastia é indicada para o tratamento de fraturas do colo femoral desviadas e em pacientes com sobrevida limitada, como por exemplo, idosos com doenças terminais, pacientes com deambulação doméstica ou que não deambulam (SIMIONI, 2012). Segundo Ono (2010), as próteses utilizadas na artroplastia parcial podem ser unipolares e bipolares e têm durabilidade inferior em relação às próteses totais.

As artroplastias parciais podem, também, ser agrupadas em outros dois grupos: cimentadas ou não-cimentadas (ONO et al., 2010).

Outro tipo de artroplastia parcial é a endoprótese que é indicada quando há necessidade de substituição de grandes segmentos ósseos, como no caso de tumores que comprometam a parte superior do fêmur (COHEN, 2007).

2.2.2 Artroplastia total

A artroplastia total do quadril é um tipo de cirurgia em que há substituição das superfícies articulares do fêmur e do acetábulo por componentes protéticos que irão se articular entre si. É uma das cirurgias que permanece como um dos mais bem sucedidos procedimentos ortopédicos.

O uso sistemático de próteses totais do quadril ocorreu na segunda metade do século XX. Charnley (1972), na década de 60, popularizou mundialmente a artroplastia total do quadril, sugerindo próteses constituídas por uma haste femoral com cabeça em aço inoxidável articulada com um implante acetabular de polietileno de alta densidade (DE FREITAS SPINELLI, 2012).

Atualmente há centenas de modelos de próteses disponíveis no mercado, mas um dos fatores que os diferenciam é a forma de fixação, que pode ser de dois tipos: cimentada ou com fixação biológica (osseointegração).

As próteses cimentadas são aquelas onde tanto o componente femoral quanto o acetabular são fixados ao osso do paciente através do cimento acrílico, comumente o polimetilmetacrilato (PMMA). Esse tipo de prótese tem sido utilizado desde as primeiras cirurgias, e continua sendo o principal procedimento padrão na artroplastia, isto devido ao avanço nas técnicas de preparo do cimento e ao desenvolvimento de formatos diversificados de implantes (SIMIONI, 2012).

Nas artroplastias cimentadas, o cimento ósseo penetra no canal femoral proporcionando imediata fixação e estabilidade do implante, onde o PMMA atua por ligação a superfícies ásperas, por interdigitação. Souza (2010) relaciona que as principais funções do cimento ósseo nas artroplastias de substituição são a estabilização do implante e a transferência de carga osso-cimento.

Este tipo de fixação é amplamente recomendado para pacientes idosos, e em jovens portadores de artrite reumatóide, cujo osso tem pouca capacidade de crescimento e remodelação (LOPES, 2012).

Bons resultados cirúrgicos foram obtidos por Lehtimäki et al. (1999) e Creighton et al. (1998), em que relatam o uso de próteses de quadril cimentada em jovens com artrite reumatóide.

Mesmo com o amplo uso da artroplastia total de quadril cimentada, algumas complicações surgiram, e que estão relacionados principalmente à soltura asséptica e às osteólises (RABELLO et al., 2008). O próprio idealizador da artroplastia cimentada, Charnley, associou o uso do PMMA como responsável pela falência asséptica, e que na época foi chamado de "doença do cimento" (MACEDO et al., 2008). Estudos corroboram que não somente o cimento ósseo seja o responsável pelas falhas, além disso, um conjunto de fatores (SCHEIDT et al., 2010). Neste contexto, os fatores aqui apresentados e os péssimos resultados obtidos pelas artroplastias em pacientes jovens e ativos estimularam a busca por soluções alternativas.

Um procedimento altermativo desenvolvido foi a artroplastia com fixação biológica, ou seja, a fixação é feita, secundariamente, pelo próprio organismo através do crescimento ósseo para dentro da superfície porosa da prótese pela simples adesão do osso sobre os materiais bioativos. Denominamos este fenômeno como osseointegração. Segundo Branemark (1969), osseointegração é definido como o tecido vital em contato direto com a superfície do implante, capaz de receber e suportar cargas.

Os biomateriais metálicos utilizados nas cirurgias de artroplastia de quadril com fixação biológica apresentam estrutura porosa. Neste contexto, as próteses são

fabricadas com materiais apropriados, e entre elas se destacam as ligas de titânio (CASAGRANDE, 2011).

A fixação biológica não deve ser utilizada em pacientes com osteoporose ou que apresentem má qualidade óssea, porém é amplamente indicada em pacientes jovens e ativos, com qualidade óssea capaz de suportar as pressões durante o ajuste e a fixação do implante.

Mclaughlin e Lee (2010) estudaram uma série de 138 pacientes tratados com artroplastia total de quadril e fixação não cimentada, utilizando hastes femorais cônicas e constituídas de ligas de titânio (Ti-6Al-4V), e observaram que o tempo de seguimento desses implantes foi maior que 25 anos, com duas perdas, uma por revisão femoral, ocasionado por afrouxamento, e outra usando os critérios radiográficos.

Mclaughlin e Lee (2011) avaliaram os resultados das cirurgias de artroplastia de quadril total, não cimentada, em pacientes com menos de 50 anos, e obtiveram excelentes resultados clínicos e radiográficos, com crescimento ósseo dentro da superfície porosa do componente, além de não apresentarem nenhum caso de afrouxamento.

Estudos apontam o uso de implantes com fixação biológica em pacientes jovens com artrite reumatóide (KEISU et al., 2001; LYBÄCK et al., 2004).

Rabelo et al. (2008) analisaram restrospectivamente 24 pacientes portadores de artrite reumatóide, com idades variando entre 18 a 72 anos, e submetidos à artroplastia total de quadril com implantes femorais de ligas de titânio, não cimentados, Secur Fit *Osteonics* ®, e verificaram que o tempo médio de seguimento foi de 5,6 anos, sendo que apenas dois pacientes tiveram complicações, e o restante apresentaram excelentes resultados clínicos, com destaque para a melhora do parâmetro dor.

Vários trabalhos na literatura indicam a importância dos revestimentos na superfície de metais que foram implantados sem cimento, beneficiando o fenômeno de ósseointegração (GRACIA et al., 2008; APARICIO et al., 2010; BALLESTEROS et al., 2010; PAZ et al., 2013). Estudos revelam que hidroxiapatita é uma das biocerâmicas mais utilizadas como revestimentos em implantes permanentes ou até temporários, promovendo uma real ligação química entre esta camada e o substrato ósseo adjacente (GOMES, 2010; MELERO et al., 2011).

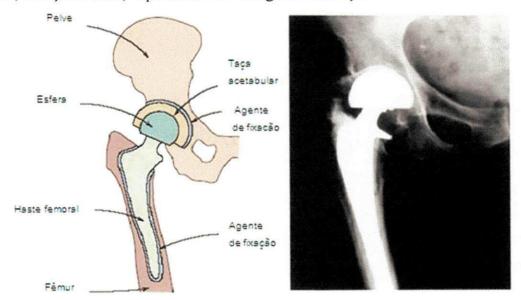
Crenshaw (1997) e Sizínio et al. (2003) apresentaram várias contraindicações à realização da artroplastia total de quadril independente da idade do paciente, entre elas: infecção ativa de bexiga, pele, tórax, quantidade insuficiente de osso na pelve e no

fêmur, doença neurológica progressiva, imaturidade esquelética, sepse articular em curso ou recente, osteoporose localizada.

Outro tipo de cirurgia de quadril é artroplastia total híbrida, que consiste em uma cirurgia que é realizada utilizando cimento ósseo em um dos componentes, acetabular ou femoral, e esta é indicada em pacientes com qualidade óssea mediana ou que desejam pisar o mais precocemente possível no pós-operatório (SIMIONI, 2012).

Os elementos básicos que constituem a artroplastia total do quadril são: uma haste metálica, que é inserida dentro do canal femoral; a cabeça da haste, comumente constituída de uma esfera metálica ou cerâmica; e o acetábulo, geralmente feito de metal com a região interna em polietileno de ultra alta densidade (UHMPWE), cerâmica ou metal, de acordo com a Figura 2.2.

Figura 2.2 Constituição de uma prótese utilizada em artroplastia total de quadril: haste femoral, cabeça da haste, copo acetabular e o agente de fixação



Fonte: Calister JR (2002)

2.3 Materiais utilizados em próteses

Os materiais com aplicações protéticas devem apresentar excelentes resistências e boa bioestabilidade. A seleção dos materiais é bastante criteriosa, no intuito de atender aos critérios físicos, mecânicos e biológicos.

2.3.1 Metais

Na cirurgia de artroplastia total de quadril, os elementos de suporte, os metais e suas ligas são os materiais mais adequados à utilização, pela alta capacidade de suportar cargas cíclicas e apresentarem grande ductibilidade, bem como resistir à corrosão provocada pelo meio salino do organismo.

Os materiais mais utilizados em próteses de quadril são os aços inoxidáveis do tipo 316L e F 138, respectivamente, especificados pelo AISI, Instituto Americano do Aço e do Ferro, e pela ASTM, Sociedade Americana para Testes e Materiais. As ligas de titânio, principalmente a Ti-6Al-4V, especificadas através da norma ASTM F 1108 (2009b), destacam-se por apresentar excelentes resistências mecânicas, e principalmente à corrosão.

2.3.1.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são, essencialmente, ligas de ferro – cromo. O cromo é o responsável pela resistência à corrosão e oxidação, e é adicionado ao aço em teores acima de 12%. O príncipio básico que explica a melhoria na resistência à corrosão nos aços inoxidáveis é a formação de uma fina camada de óxido de cromo, aderente e impermeável, produzida pelo cromo em contato com o oxigênio. Esta camada efetivamente protege ou passiva apresentando excelente comportamento em muitos meios agressivos (NÚCLEO, 2009). Quando se trata de próteses implantadas, a camada de passivação protege o metal contra o ataque corrosivo de íons cloretos, presentes nos fluidos corpóreos.

Existem vários tipos de aços inoxidáveis para diversas aplicações, desde aços para uso gerais, aplicações estruturais, utensílios domésticos, tubulações, dispositivos para aplicações espaciais e aços para uso em implantes ortopédicos (DE ARAÚJO e COUTO, 2003).

Os aços inoxidáveis estão associados em três categorias, de acordo com sua estrutura metalográfica e propriedades: aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos e aços inoxidáveis martensíticos. Dentre esses, os aços austeníticos são os aços mais resistentes à corrosão úmida, sendo os mais utilizados como biomateriais para confecção de dispositivos destinados a implantes ortopédicos (ORÉFICE et al., 2006).

A fase austenita é uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), não magnética, e nos aços inoxidáveis pode ser estabilizado à temperatura ambiente pela adição de elementos de liga apropriados (CALISTER JR, 2002). Segundo Oréfice et al. (2006), o elemento de liga mais comum, que estabiliza a austenita, é o níquel. Por este motivo, o aço inoxidável austenítico é constituído de cromo que mantém a resistência à corrosão, enquanto o níquel garante a estabilidade da estrutura cúbica de face centrada, e expande o campo da fase austenítica e torna a austenita estável à temperatura ambiente e abaixo dela. Outro elemento que também é adicionado ao aço é o molibdênio e com teores acima de 2%, permite a formação de uma camada de proteção mais resistente a meios salinos agressivos. Outro importante elemento de liga nos aços é o cobre, que é adicionado para melhorar sua resistência à corrosão a certos reagentes, como o ácido sulfúrico (CHIAVERINI, 2005).

Historicamente, a primeira cirurgia utilizando aço inoxidável (18Cr-8Ni) ocorreu no ano de 1926. Nos anos seguintes, o molibdênio foi incorporado à liga para melhorar a resistência à corrosão. Na década de 50, o aço inoxidável 316L foi desenvolvido reduzindo o teor de carbono de 0,08% para 0,03%, e assim melhorando o desempenho em meio biológico (BHAT, 2002).

A razão mais importante para o baixo teor de carbono nas ligas 316L (L referente à Low carbon) está associada à corrosão, uma vez que átomos de carbono podem segregra-se dos cristais reagindo com o cromo formando assim precipitados de carbonetos de cromo (Cr₂₃C₆), que se acumulam nos contornos de grãos (GOMES, 2010). Dessa forma, uma grande quantidade de cromo é removida de uma faixa relativamente estreita, e a consequência é uma fragilização desta região que pode perder até 2% ou menos de cromo. Esta tendência em precipitar nos contornos de grãos está relacionada à concentração de carbono e a história térmica que é favorável à cinética de crescimento dos carbonetos, e assim, reduzindo a camada de óxido de cromo (RATNER et al., 2004). A quebra desta camada em um determinado ponto pode conduzir à rápida corrosão do biomaterial metálico por um dos seguintes tipos de corrosão: por pites, por frestas, intergranular e sob tensão (NÚCLEO, 2009). Dentre estes tipos de corrosão, a corrosão por pite ocorre quando o aço inoxidável, passivado ao ar, tem sua passividade destruída por ions cloretos em pontos ou áreas localizados, em que o meio agressivo consegue quebrar o filme passivo para depois progredir em profundidade. O crescimento dos pites se dá em um processo autocatalítico e, embora a perda de massa possa ser às vezes insignificante, gera uma forma de corrosão extremamente insidiosa,

já que muitas vezes um pite é suficiente para provocar danos em materiais metálicos (DE ARAÚJO e COUTO, 2003). Por este motivo, há uma grande preocupação em assegurar que os materiais metálicos, principalmente, os aços inoxidáveis, resistam à formação de corrosão por pites quando se encontram em meio salino. A norma ASTM F 138 (2008) estabelece que teores adequados dos elementos cromo e molibdênio atuam impedindo a formação deste tipo de corrosão.

Nos últimos anos, as pesquisas com o aço inoxidável 316L têm se concentrado em melhorar as resistências à corrosão, melhoria na biocompatibilidade e redução de toxicidade através de alterações na forma de processamento destas ligas ou com a realização de recobrimentos utilizando biocerâmicas.

Mariotto et al. (2011) investigaram a viabilidade de sintetizar aço inoxidável 316L por metalurgia do pó usando carbonato de amônio e bicarbonato de amônio como agentes espumantes, e obtiveram aços com estrutura porosa, não tóxica e com superfícies adequadas para crescimento celular, embora, a porosidade tenha contribuído com o aumento da área superficial, diminuindo a resistência à corrosão.

Chew et al. (2012) verificaram que a deposição eletroforética de hidroxiapatita na superficie do aço inoxidável 316L formou uma camada estável e protetora, e assim melhorando a resistência à corrosão. Silva et al. (2013) estudaram o comportamento mecânico do compósito aço inoxidável 316L/hidroxiapatita (HA) obtidos por metalurgia do pó e concluíram que a alta porosidade observada foi resultante da presença de hidroxiapatita, reduzindo a resistência mecânica. O uso de hidroxiapatita, como compósito ou depositada nas superfícies dos aços, tem como objetivo uma melhoria na interação biológica entre o metal e o osso.

2.3.1.2 Ligas de titânio

O titânio é um nono elemento mais abundante na crosta terrestre, metal de transição, encontrado em rochas cristalinas, comumente combinado com outros elementos. Embora o metal titânio seja encontrado em abundância, os custos relativos ao beneficiamento e ao processamento são bastantes dispendiosos, restrigindo seu uso às funções específicas e de elevado valor agregado (BEEN e GRAUMAN, 2011). Determinadas características como elevada resistência e baixa densidade, o torna um metal bastante utilizado para fins estruturais, principalmente quando se requer elevada resistência mecânica conjugada com baixo peso (LEE, 2003). A temperatura de fusão

do titânio é aproximadamente 1665°C, permitindo o desempenho de suas funções estruturais em altas temperaturas sem perdas significativas nas suas propriedades mecânicas. Atualmente, o metal titânio atinge um amplo mercado com aplicações nas indústrias químicas, de geração de energia envolvendo ambientes marinhos, fins aeroespacias, além de dispositivos biomédicos (DONACHIE, 1985).

A adicão de elementos de liga e os tratamentos térmicos ocasionam um ganho de resistência mecânica, conferindo melhores propriedades físicas e ampliando o uso do titânio em novas aplicações. Henriques et al. (2009) relatam que basicamente todas as seções de uma aeronave, desde aplicações estruturais na fuselagem a asas até trens de pouso e motores de turbina, são constituídas de ligas de titânio, além disso, podem substituir o alumínio, quando a temperatura operacional exceder a 130°C em determinadas partes das aeronaves. Outra característica que favorece o uso de ligas de titânio é a capacidade de resistir a uma ampla variedade de meios corrosivos. Esta resistência é justificada pela presença de uma fina camada de óxido de titânio que se forma na superfície do metal, estável e impermeável, que confere elevado poder de proteção. Oréfice et al. (2009) consideram que a resistência que a película de TiO₂ ocasiona na superfície do metal é absoluta à corrosão, e exemplifica que para água do mar dissolver uma camada de titânio de espessura igual a de uma folha de papel, necessita-se de 4000 anos.

Titânio e suas ligas têm sido cada vez mais usados na fabricação de biomateriais, tais como implantes ortopédicos e implantes dentários, pois apresentam excelentes propriedades, maior biocompatibilidade, baixa toxicidade, maior resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade quando comparado a outros metais utilizados em implantes (ORÉFICE et al., 2006).

Faria (2011) com interesse em avaliar a biocompatibilidade do titânio puro (CP Ti) e da liga Ti-6Al-4V com aplicações odontológicas, realizou o estudo verificando a influência dos métodos de fundição e a mudança de temperatura sobre a biocompatibidade. Os resultados deste trabalho concluíram que CP Ti e Ti-6Al-4V foram biocompativeis, e não sofreram a influência do método de fundição e nem da variação de temperatura.

Taddei et al. (2011), produziram ligas de titânio por metalurgia do pó a partir dos pós elementares, que permite a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas de dimensões finais. Neste trabalho, os resultados dos testes "in vitro"

revelaram a não citotoxidade das ligas obtidas, demonstrando a segurança da rota utlizada na obtenção de implantes odontológicos e ortopédicos.

Popa et al. (2007), estudaram e compararam a resistência à corrosão na ligas Ti-6Al-4V com a nova liga Ti-6Al-4V-1Zr em uma solução de Ringer-Brown em diferentes valores de pH, e verificaram que a nova liga apresentou melhorias em todos os parâmetros eletroquímicos devido à presença do zircônio (Zr), além de melhorar as propriedades de proteção de sua camada de passivação.

Apesar do titânio puro apresentar excelentes características, seu uso está restrito a implantes que não irão suportar elevados níveis de solicitações mecânica, tais como armação de válvulas cardíacas, dispositivos para reconstrução facial, pontas de eletrodos, recipientes de marcapasso e implantes auriculares (SOARES, 2005).

2.3.2 Propriedades das próteses metálicas

As próteses são devidamente especificadas através de entidades competentes, que mencionam a composição e as propriedades associadas à sua aplicação. A principal entidade que elabora normas técnicas específicas para biomateriais aplicados em implantes é a ASTM. No Brasil, a ABNT é a instituição responsável em elaborar as normas técnicas para biomateriais com fins ortopédicos. Geralmente, esta instituição realiza a adaptação de normas estrangeiras à lingua portuguesa.

As normas técnicas específicas para próteses tratam sobre composição química, propriedades mecânicas e requerimentos metalúrgicos. Além disso, já considerando os materiais biocompatíveis completamente livres de quaisquer reações adversas. Entretanto, a experiência clínica tem demonstrado que uma aceitável resposta biológica pode ser esperada, se o material estiver inadequado.

De acordo com a ASTM, as normas F 138 (2008) e F 1108 (2009) tratam respectivamente, da especificação padrão das barras e fios metálicos de aço inoxidável 18Cr-14Ni-2.5Mo para implantes cirúrgicos e da especificação padrão das ligas moldadas de Ti-6Al-4V para implantes cirúrgicos.

2.3.2.1 Propriedades das próteses de aços

Durante muito tempo, o aço 316L, foi o mais utilizado no uso de implantes. Nos últimos anos, a composição dos aços destinados aos usos de implantes cirúrgicos vem

sendo sucessivamente substituído por ligas mais resistentes. Os biomateriais que sucederam o aço 316L foram as ligas de aço inoxidável austenítico F 138, e tornaram-se os materiais mais amplamente utilizados na fabricação de implantes ortopédicos na atualidade, contendo modificações nas composições de cinco elementos químicos: fósforo, enxofre, cromo, molibdênio e níquel (NIINOMI, 2008).

A Tabela 2.1 apresenta a composição percentual dos elementos químicos constituintes nos aços 316L, F 138 e ISO 5832-1.

Tabela 2.1 Composição dos aços inoxidáveis 316L e o F 138

ELEMENTOS	316L (%)	F 138 (%)	NBR ISO 5832-1
Ferro	Balanço	Balanço	Balanço
Cromo	16 - 18	17,00 - 19,00	17,0 - 19,0
Niquel	10 – 14	13,00 - 15,00	13,0 - 15,0
Molibdênio	2 - 3	2,25 - 3,00	2,25-3,0
Manganês	2 máx.	2,0 máx	2,0 máx.
Enxofre	0,03 máx.	0,010 máx.	0,010 máx.
Nitrogênio	0,010 máx.	0,10 máx.	0,10 máx.
Silício	1,0 máx.	0,75 máx.	1,0 máx.
Fósforo	0,75 máx.	0,025 máx.	0,025 máx.
Carbono	0,03 máx.	0,030 máx.	0,03 máx.
Cobre		0,50 máx.	0,50 máx.

Fonte: AISI 316L, ASTM F 138 (2008) e ABNT ISO 5832-1 (2008)

De acordo com a Tabela 2.1, o que diferencia o aço 316L do aço F 138 em termos de composição química é o aumento na quantidade de elementos como cromo, níquel e molibdênio, e a redução dos teores de enxofre e de fósforo. Segundo Giordani et al. (2007), a redução dos elementos de enxofre e fósforo nos aços inoxidáveis austeníticos F 138, ocasiona a formação de uma estrutura mais homogênea, e menos propensa à corrosão e à fadiga. O aumento nos teores de cromo e molibdênio resulta em maior proteção contra a corrosão. O incremento de níquel à liga F 138 melhora a homogeneidade do aço produzido, tornando-o menos susceptível ao ataque de substâncias corrosivas e menos propenso a falhas mecânicas.

A norma ASTM F 138 (2008) também especifica que os aços para implantes ortopédicos não devem conter em sua microestrutura ferrita delta quando examinada ao microscópio, com 100X de ampliação. A ferrita delta é uma fase inadequada em implantes de aço, ocasionando redução na resistência à corrosão quando comparada a

matriz austenítica. Além disso, como a ferrita tem propriedade ferromagnética, a permeabilidade magnética do aço implantado aumenta (SILVA e OLIVEIRA, 2011).

Embora os elementos de ligas sejam utilizados no intuito de melhorar algumas propriedades, alguns efeitos adversos podem ser provocados por esses elementos.

A camada ou película formada na superficie do aço tem como objetivo controlar a liberação de íons, reduzindo os teores a nível não nocivo. Zeng e Feng (2013) relatam que biomateriais metálicos em soluções aquosas consistem de superficies ativas e passivas, que estão em contato com os eletrólitos. Neste meio, a película de óxido da superficie repete um processo de dissolução e reprecipitação parcial em solução aquosa. Quando ocorre um desequilibrio no meio, ou seja, quando a dissolução torna-se mais rápida que a reprecipitação, os íons metálicos são liberados. Esses desequílibrios são gerados comumente a partir dos mecanismos de desgaste e corrosão, podendo causar efeitos tóxicos locais e sistêmicos (MORAIS et al., 2007).

Morais et al. (2007) mencionam que os íons influenciam na toxicidade e nos efeitos subtóxicos dos processos alérgicos. Segundo Morais et al. (2007), as reações tóxicas são aquelas que causam danos severos às células e morte celular, enquanto as reações subtóxicas são aquelas que influenciam na síntese de produtos celulares envolvidos na reação inflamatória.

Lugowski et al. (1991) e Steinemann (1998) afirmam que os íons liberados pelo processo de degradação e corrosão não permanecem nas proximidades do metal implantado. Woodman et al. (1983) citam que os vasos sanguíneos ou linfáticos, células e fluidos celulares transportam partículas metálicas para tecidos distantes como cérebro, pele, cabelo, unhas e trato gastrointestinal.

Nas ligas de aço inoxidável F 138, quando a camada na superfície do aço é rompida, quantidades maiores de íons Cr⁺⁶, Cr⁺³ e Ni⁺² são liberados no organismo, ocasionando a ocorrência de inflamações nos tecidos adjacentes à interface osso-implante, além de reações alérgicas.

Ìons metálicos de níquel, cobalto e cromo são conhecidos por resultar em reações alérgicas, e desses íons, o níquel é o que mais as pessoas são sensíveis (WALCZAK et al., 1998). Khatami et al. (2013), concluíram em seu trabalho sobre dermatite, que o níquel é o íon que provoca mais reações alérgicas, e tende a afetar mais as mulheres. Sargeant e Goswami (2007) citam que altas concentrações de íons de níquel foram encontradas no sangue, no líquido sinovial e na cápsula articular de pacientes com próteses metálicas de quadril.

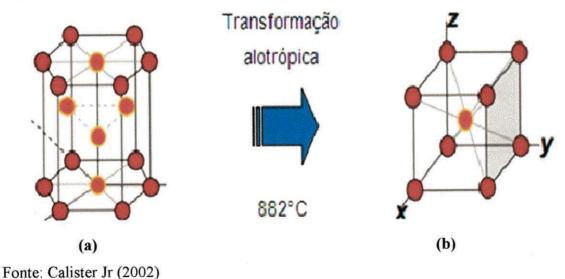
Hostýnek et al. (1993) relatam que compostos de cobalto podem causar uma ampla faixa de reações imunológicas, inclusive, irritações tóxicas na pele, e o cromo e seus sais podem induzir à dermatite de contato irritante. Segundo Sargeant e Goswami (2007), as concentrações de cromo e cobalto aumentaram na urina, no sangue, no fluido sinovial e na cápsula articular de pacientes com artroplastia total de quadril.

Outros estudos relacionam efeitos adversos provocados pelo íons de cromo e níquel. Valko et al. (2006) relatam que cromo e níquel são metais redox e podem gerar espécies reativas de oxigênio, tais como os radicais superóxidos e hidroxilas. Lloyd et al. (1997) argumentam que as espécies reativas de oxigênio podem induzir dano oxidativo ao DNA, proteínas e lípideos. Keegan et al. (2007) relatam que a Agência Internacional para Pesquisas em Câncer publicou informações sobre os riscos que os produtos químicos podem influenciar no desenvolvimento do câncer, e classifica os íons de cromo (VI) e níquel (II) como carcinogênicos.

2.3.2.2 Propriedades das próteses de ligas de titânio

O titânio apresenta duas formas alotrópicas em condições de equilíbrio termodinâmico. Acima de 882°C o titânio é cúbico de corpo centrado, ccc, constituindo a fase matriz denominada por fase β e, abaixo desta temperatura o titânio apresenta estrutura hexagonal compacta, hc, denominada por fase α (Figura 2.3).

Figura 2.3 Transformação alotrópica do titânio (a) hexagonal compacta e (b) cúbica de corpo centrado.



A necessidade de biomateriais de titânio com melhores propriedades mecânicas promoveu a adição de elementos de liga e o uso de processamentos termomecânicos. A adição de elementos de liga estabiliza uma fase ou outra, alterando a temperatura da transformação alotrópica. Quanto à presença de um determinado elemento de liga, temos três classes: α-estabilizadores, que incluem Al, O, N, e C que elevam o limiar de transformação, estabilizando esta fase nas temperaturas mais altas, os β-estabilizadores que são divididos em dois grupos, os β-isomorfos (Mo, V, Nb e Ta) e os β-eutetóides (Fe,W, Cr, Si, Ni, Co, Mn e H), estabilizando esta fase em temperatura mais baixas, e os elementos neutros (Zr e Sn), que são elementos de ligas que não provocam efeitos na estabilização das fases α ou β (CHAVES, 2001).

As ligas de titânio são comumente classificadas em três grupos principais: ligas α , ligas β e ligas $\alpha+\beta$, os quais refletem a contribuição das fases α e β nas suas microestruturas. As ligas Ti-6Al-4V são um exemplo de ligas do tipo $\alpha+\beta$ (ORÉFICE et al., 2006; PILLIAR, 2009).

A baixa resistência mecânica do CP Ti, levou à sua substituição pela liga Ti-6Al-4V. Esta liga tornou-se a mais popular das ligas de titânio nos implantes cirúrgicos, por combinar resistência mecânica e resistência à corrosão com conformabilidade e usinabilidade. Esta liga α+β combina os pontos positivos da estrutura α (hc) com os da estrutura β (ccc) (BHAT, 2002). Jesuíno et al. (2001) menciona que durante a década de 1970, a liga Ti-6Al-4V obteve um novo grau de qualidade, que resultou na versão ELI (extra-low-intersticials) contendo baixos teores de elementos intersticiais, gerando próteses com tenacidade mais constantes que aquelas constatadas nas ligas precursoras.

Quanto às propriedades mecânicas, a liga Ti-6Al-4V, em particular a tensão limite de fadiga, depende fortemente do tamanho e da distribuição das regiões da fases α e β (CHAVES, 2001). A excelente resistência à corrosão dessa liga torna-se uma opção atraente em implantes ortopédicos, com área superficial elevada, porosa ou texturizada, obtidas através do processo de sinterização do titânio ou pós de ligas de titânio, ou por deposição de titânio pela técnica Plasma Spray (PILLIAR e WEATHERLY, 1986).

Nas ligas de titânio Ti-6Al-4V, a fina camada de TiO₂ não possui grande resistência quando aplicada sob condições mais severas, portanto, há necessidade de um filme que possa substituir o dióxido de titânio, funcionando como uma barreira de difusão, apresentando grande dureza e boa resistência ao desgaste.. Neste quesito, o uso de nitretos vem sendo utilizado com bastante sucesso na formação de um filme superficial promovendo proteção e elevando a resistência (LIMA, 2010). Coll et al.

(1998) e Rie et al. (1995) relatam que os nitretos de titânio são materiais duros, biocompatíveis e de excelente reistência à abrasão. Jianqiang et al. (1985) relatam que revestimentos à base de nitreto de titânio têm sido usados numa variedade de implantes ortopédicos de ligas de Cr-Mo ou Ti-6Al-4V para próteses de quadril, joelho, ombro e tornozelo.

As normas ASTM F 1108 (2009) NBR ISO 5832-3 especificam a composição química da liga Ti-6Al-4V dadas na Tabela 2.2 como biomaterial aplicado a implantes cirúrgicos.

Tabela 2.2 Composição da liga de titânio Ti-6Al-4V (F 1108) e Ti-6Al-4V (5832-3)

ELEMENTOS	Ti-6Al-4V (F 1108) (%)	Ti-6Al-4V (5832-3) (%)
Titânio	Balanço	Balanço
Alumínio	5,5 - 6,75	5,5 - 6,75
Vanádio	3,5 - 4,5	3,5 – 4,5
Ferro	0,30 máx.	0,3 máx.
Hidrogênio	0,015 máx.	0,015 máx.
Carbono	0,10 máx.	0,08 máx.
Oxigênio	0,20 máx.	0,2 máx.
Nitrogênio	0,05 máx.	0,05 máx.

Fonte: ASTM F 1108 (2009) e NBR ISO 5832-3 (1997)

Conforme apresenta a Tabela 2.2, os elementos titânio, alumínio e vanádio possuem as maiores concentrações na liga ASTM F 1108 (2009). A presença do alumínio e o do vanádio nas ligas de titânio tende a formar um sistema de duas fases α e β em temperatura ambiente. Entretanto, a presença destes elementos vem ocasionando efeitos no organismo.

Chaves (2001), relata os efeitos tóxicos que o vanádio pode ocasionar ao sistema respiratório e a baixa estabilidade termodinâmica da sua forma oxidada, na superfície dos implantes. Simioni (2012) cita que o vanádio é pouco absorvido pelo sistema gástrico, mas, se inalado, é bastante danoso para os pulmões, podendo até comprometer seu funcionamento. Barth et al. (2002), relatam em sua pesquisa sobre neuro-comportamento, que trabalhadores do sexo masculino com nível de soro contendo 14,4 ppb de vanádio, resultante da exposição ocupacional, apresentaram significativas alterações na habilidade de atenção viso-espacial. Domingo (1994) afirma que o

vanádio é um dos metais que pode se comportar como um agente teratogênico, influenciando na formação do embrião. Domingo (1996) relata que a exposição ao vanádio resulta na diminuição da fertilidade, mortalidade embrionária, fetotoxicidade e teratogenidade. Moretti et al. (2012) relatam um caso de um paciente que teve de se submeter à cirurgia de revisão de quadril, e que em seguida teve uma séria neuropatia periférica causada pela absorção excessiva de íons de vanádio provenientes da prótese.

Quanto ao alumínio, vários efeitos adversos são relatados na literatura, como problemas neurológicos, Mal de Alzheimer, Mal de Parkinson e defeitos na mineralização óssea. Nayak (2002) afirma que várias manifestações neurológicas têm sido atribuídas à intoxicação por alumínio em seres humanos, que incluem perda de memória, ataxia e degenerações neurofibrilares. Além disso, o desenvolvimento de certas condições neuropatológicas, incluindo esclerose lateral amiotrófica, demência Parkinsoniana e formação de placas senis ou placas de Alzheimer pode estar relacionado com o acúmulo de alumínio próximo ao cérebro. Ahmed et al. (2011), cita que o alumínio é considerado como um potencial agente etiológico da doença de Alzheimer. Além disso, pode estar associado ao estresse oxidativo com a geração de espécies reativas de oxigênio causando danos na membrana neuronal, lipídios, proteínas e ácidos nucleicos. Jeffery et al. (1996) relatam que a estrutura óssea a que foi exposta os íons de alumínio, tem sido associada à osteomalácia, dores ósseas, fraturas patológicas e miopatia proximal. Segundo Mailloux et al. (2011), a principal ação toxicológica do alumínio na célula é alterar o metabolismo mitocondrial, levando à disfunção e incapacidade dos hepatócitos em desempenhar suas funções biológicas, e assim, resultando em numerosas doenças hepáticas.

2.4 Módulo de elasticidade

Calister JR (2002) define módulo de elasticidade como a razão entre a tensão e a deformação quando a deformação é totalmente elástica, sendo também, uma medida da rigidez do material. Calister JR (2002) explica que na zona elástica, a área sob a curva corresponde numericamente à energia absorvida pelo material durante o carregamento, e é chamada Resiliência. Desta forma, para materiais submetidos à mesma deformação, quanto maior seu módulo de elasticidade (maior inclinação da reta ou o ângulo Θ), maior será a energia absorvida pelo material. A relação entre módulo de elasticidade e

CAPÍTULO 3 METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os procedimentos utilizados na preparação dos corpos de prova, bem como as técnicas utilizadas para caracterização química, estrutural, morfológica e mecânica das ligas constituintes das próteses metálicas.

3.1 Materiais

Foram utilizadas como objeto de pesquisa próteses metálicas, sendo duas constituídas de ligas de titânio e duas de aço inoxidável, provenientes de fabricantes diferentes. Segundo informações fornecidas pelos fabricantes, as próteses são constituídas de ligas de aços inoxidáveis com especificação ASTM F 138 (2008), 18Cr-14Ni-2.5Mo, e ligas de titânio com especificação ASTM F 1108 (2009), Ti-6Al-4V.

A Figura 3.1 (a e b) apresenta algumas das próteses utilizadas na pesquisa.



Figura 3.1 Próteses de Quadril Titânio (a) e Aço Inox (b)

(b)

Fonte: Registrada pela autora (2012)

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização Química, Estrutural e Morfológica

3.2.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é apresentada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura. Comumente, os microscópios eletrônicos de varredura podem vir com um detector de energia dispersiva de raios X que permite a obtenção de informações qualitativas e semi-quantitativas. A identificação dos elementos presentes e sua proporção numa amostra são resultados obtidos a partir da captação dos raios X característicos emitidos pela amostra durante a interação com o feixe de elétrons (PILLIAR, 2009).

Esta análise foi conduzida com um detector de espalhamento, sistema de baixo vácuo com microanálise por EDS em um microscópico eletrônico de marca SHIMADZU, modelo SSX-500, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{nkl} , deva satisfazer à Lei de Bragg: $n\lambda = 2d_{nkl}sen\theta$.

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de dispersá-la, e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento da onda.

A difração de raios X é uma importante técnica utilizada na caraterização de materiais. O uso desta técnica possiblita investigar a estrutura de materiais cristalinos, e assim a identificação e caracterização das fases presentes em uma amostra. Além disso, há outros empregos utilizados por esta técnica, tais como: determinação de cristalinidade, orientação cristalina, imperfeições dos cristais, tamanho de cristalito e o tipo de célula unitária (ORÉFICE et al., 2006).

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro, marca SHIMADZU, modelo XRD-6000 (Figura 3.2), na faixa de 2θ = 20 – 90°, com um passo de 0,02° e tempo de 1,0 s, utilizando radiação de Kα de Cu como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. A identificação das fases presentes na amostra foi realizada utilizando o banco de dados cristalográficos do ICDD (International Center for Diffraction Data) (CALISTER JR, 2002). Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.





Fonte: Registrada pela autora (2012)

As amostras que foram utilizadas na difração de raios-X tinham espessura em torno de 0,5 mm, conforme apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 Amostras utilizadas na análise de difração de raios-X.



Fonte: Registrada pela autora (2012).

3.3.1.3 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica é uma técnica amplamente utilizada para análise microestrutural de materiais. No microscópio óptico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos. Por meio da interação da luz com os materiais, ocorrem diversos fenômenos, sendo os mais importantes, para a microscopia óptica, a reflexão, a refração, a absorção, a fluorescência e difração. O microscópio óptico pode funcionar no modo de transmissão ou em reflexão. No microscópio de reflexão a luz é dirigida para a amostra através da objetiva que, neste sistema atua, também, como condensador (CANEVAROLO JR, 2004).

Através do MO no modo de reflexão, podemos estudar a microestrutura de materiais opacos à luz visível (todos os metais e muitos materiais cerâmicos e poliméricos), estando apenas a superfície do material sujeita à observação.

O MO trata-se de um equipamento capaz de fornecer informações microestruturais de materiais, sendo amplamente empregado em diversas áreas do conhecimento, com fácil interpretação das imagens.

Para as medidas de MO foram utilizadas um microscópio óptico, marca Olympus, modelo BX51M (Figura 3.4), com aumentos de até 1000x. Esta análise foi realizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).



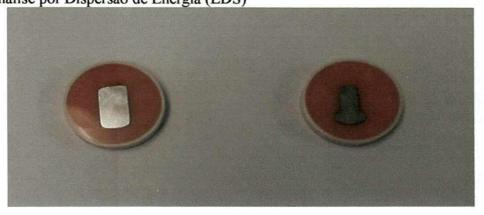
Figura 3.4 Microscópio óptico Olympus BX51M

Fonte: Registrada pela autora (2013)



Os corpos de prova embutidos são apresentados na Figura 3.5, e mostram as interfaces das próteses metálicas. Essas amostras foram obtidas após alguns processos, tais como: corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico, sendo este último procedimento realizado utilizando duas soluções. A solução aquosa contendo 15% de ácido clorídrico (HCl) com 5% de ácido nítrico (HNO₃) foi utilizada no ataque químico da liga de aço inoxidável, enquanto as microestruturas das ligas de titânio foram reveladas mediante ataque com uma solução aquosa de 10% de ácido fluorídrico com 5% de ácido nítrico (HNO₃). Este procedimento foi realizado no Laboratório de Sínteses de Complexos do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

Figura 3.5 Corpos de prova que foram utilizados nas análises de Microscopia óptica e na Microanálise por Dispersão de Energia (EDS)



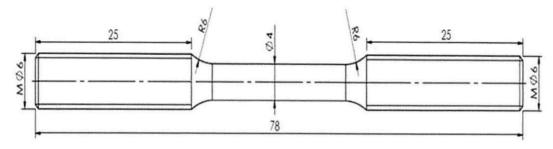
Fonte: Registrada pela autora (2012).

3.2.2 Caracterização Mecânica

3.2.2.1 Preparação dos corpos de prova para o Ensaio de Tração

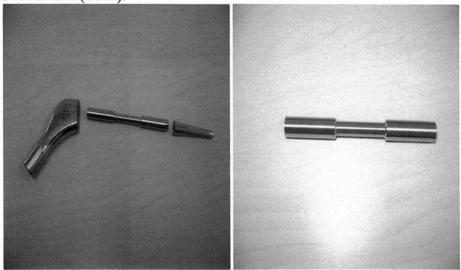
Os corpos de prova foram confeccionados no SENAI Odilon Ribeiro Coutinho em João Pessoa. As amostras foram preparadas com forma e dimensões que estão de acordo com as especificações definidas na norma ASTM E-8M, que trata sobre um método padrão para ensaio de tração de materiais metálicos. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram respectivamente, o modelo e dimensões segundo ASTM E-8M (2009), e alguns corpos de prova confeccionados a partir das próteses metálicas.

Figura 3.6 Modelo e dimensões do corpo de prova segundo ASTM E-8M (2009)



Fonte: Cozaciuc et al (2000).

Figura 3.7 Corpos de prova confeccionados a partir das próteses metálicas conforme a norma ASTM E-8M (2009).



Fonte: Registrada pela autora (2012).

3.2.2.2 Ensaio de Resistência à Tração

Dentre os ensaios mecânicos conhecidos, o ensaio de tração é o mais utilizado para descrever o comportamento mecânico dos materiais. O ensaio de tração permitenos adquirir informações a cerca da deformação elástica (módulo de elasticidade) e deformação plástica (tensão de escoamento, limite de resistência à tração, limite de ruptura e ductibilidade) (BRANDON e KAPLAN, 2008).

No ensaio de tração, um corpo de prova com dimensões padronizadas, é fixado num máquina de ensaios, e submetido a um esforço axial crescente até a ruptura. No intuito de obter resultados que possam ser comparados, os corpos de provas são confeccionados de acordo com as normas específicas para o ensaio de tração. No

próprio equipamento do ensaio pode-se mensurar as cargas aplicadas, e as medidas de deformações sofridas pelo corpo de prova.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados utilizando a máquina de ensaio universal INSTROM 5582 (Figura 3.8), pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Figura 3.8 Máquina de ensaio universal INSTROM 5582



Fonte: Registrada pela autora (2012)

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa por meio das técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Óptica (MO) e ensaio de resistência à tração.

4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os resultados de EDS das ligas estudadas são apresentados em tabelas, comparando-as com as composições químicas estabelecidas pela normas ASTM.

A Tabela 4.1 relaciona os elementos presentes no aço F 138, de acordo com a norma ASTM, e o aço inoxidável estudado com suas respectivas percentagens para cada elemento.

Tabela 4.1 Composições percentuais da liga de aço inoxidável F 138 e da liga de aço estudada

ELEMENTOS	AÇO F 138 (%)	AÇO INOX ESTUDADO (%)
Carbono (C)	0,030 máx.	Não foi identificado
Manganês (Mn)	2,00 máx.	1,76
Fósforo (P)	0,025 máx.	0,10
Enxofre (S)	0,010 máx.	1,20
Silício (Si)	0,75 máx.	0,50
Cromo (Cr)	17,00 - 19,00	17,35
Níquel (Ni)	13,00 - 15,00	13,44
Molibdênio (Mo)	2,25 - 3,00	2,83
Nitrogênio (N)	0,10 máx.	Não foi identificado
Cobre (Cu)	0,50 máx.	Não foi identificado
Ferro (Fe)	Balanço	61,36
Alumínio (Al)	Não possui	0,72
Césio (Cs)	Não possui	0,43
Cloro (Cl)	Não possui	0,29

Fonte: ASTM F 138 (2008)

Os resultados do EDS do aço inoxidável avaliado estão apresentados na Tabela 4.1, e indicam a presença dos elementos cromo e molibdênio, respectivamente, com teores de 17,35 e 2,83%. Segundo a ASTM, as ligas devem apresentar percentuais dos elementos de ligas em teores máximos e faixas de concentração que os caracterizam,

garantindo estabilidade. Os requisitos de uma composição química adequada de um aço inoxidável são padronizados pela ASTM F 138 (2008), e estabelecem que o valor mínimo de teor de molibdênio com um elevado conteúdo de cromo asseguram que a resistência à corrosão será satisfeita conforme a Equação 1.

$$%Cr + 3.3 \times %Mo \ge 26.0$$
 (1)

Esta fórmula fornece uma medida quantitativa da resistência ao ataque de corrosão localizada e é conhecida como fator de resistência à corrosão por pite (PRE) (DISEGI e ESCHBACH, 2000). O fator de resistência à corrosão por pites para esta liga foi obtido substituindo os valores percentuais de cromo e molibdênio apresentandos na Tabela 4.1 na Equação 1. O valor obtido foi de 26,6, o qual é comparativamente superior ao valor especificado pela norma ASTM F 138 (2008), sugerindo que esta liga apresente boa resistência à corrosão por pite. Cé (2010) relatou que a amostra austenítica apresentou fator de resistência à corrosão por pites acima de 26, portanto, o resultado obtido corrobora com esta informação, estando provavelmente os elementos Mo e Cr atuando na prevenção à corrosão por pites.

Os elementos carbono, nitrogênio e oxigênio não foram detectados nos resultados de EDS, pois, uma das limitações desta técnica é a identificação e quantificação de elementos de baixo número atômico com baixos teores percentuais.

Quanto às composições percentuais dos elementos fósforo e enxofre no aço, apresentam valores bem superiores ao aço F 138, podendo vir a comprometer sua resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas. A presença de elementos fósforo e enxofre em ligas de aços inoxidáveis geralmente contribuem para formação de fases frágeis (inclusões não metálicas) durante o processo de fabricação do aço, reduzindo a homogeneidade do metal (GAM et al., 2011). Baixos teores de enxofre e fósforo nos aços inoxidáveis austeníticos F 138, resultam em ligas menos propensas à corrosão e à fadiga (GIORDANI et al., 2007). Além disso, pequenas concentrações de fósforo proporcionm uma melhor ductibilidade, principalmente em implantes cirúrgicos que são submetidos a carregamentos a frio (DISEGI e ESCHBACH, 2000).

Os elementos Al, Cs e Cl foram identificados no aço inoxidável em estudo, em desacordo com a norma ASTM F 138 (2008). Entretanto, a presença destes três elementos pode vir a gerar preocupações, comprometendo a qualidade de vida de pacientes que venham a utilizar um implante. com essas características. O alumínio nas estruturas de aços atua como desoxidante, desgaseificante, refinador de grão e,

principalmente, para acalmar os aços de baixo carbono, controlando o tamanho de grão da austenita (DE SOUZA, 2006). Embora tenha como objetivo o controle da fase austenítica na estrutura do aço, o uso desse elemento é inadequado para aços com fins ortopédicos. O elemento césio não é considerado um elemento de liga em aços, e não há relatos na literatura que trate sobre a existência e/ou influência deste elemento sobre ligas metálicas. E, portanto, nesta pesquisa esse elemento é considerado um contaminante. O cloro que se encontra presente na estrutura do aço, conforme apresentado na Tabela 4.1, associado com o efeito corrosivo do meio implantado, provavelmente ocasionará desgaste corrosivo acelerado do biomaterial, e portanto, reduzindo a vida útil. Em última análise, o aço inoxidável estudado neste trabalho apresentou composição química fora do que foi estabelecido pela norma de referência.

A Tabela 4.2 apresenta as composições das ligas de titânio, Ti-6Al-4V, especificada pela norma ASTM F 1108 (2009), e a composição da liga de titânio avaliada nesta pesquisa.

Tabela 4.2 Composições percentuais da liga Ti-6Al-4V (F 1108) e da liga de titânio estudada

ELEMENTOS	Ti-6Al-4V (F 1108) (%)	LIGA DE TITÂNIO ESTUDADA (%)
Nitrogênio (N)	0,05 máx.	Não foi identificado
Carbono (C)	0,10 máx.	Não foi identificado
Hidrogênio (H)	0,015 máx.	Não foi identificado
Ferro (Fe)	0,30 máx.	2,56
Oxigênio (O)	0,20 máx.	Não foi identificado
Alumínio (Al)	5,5 - 6,75	3,78
Vanádio (Va)	3,5 - 4,5	3,76
Titânio (Ti)	Balanço	76,22
Bário (Ba)	Não possui	12,44
Potássio (K)	Não possui	0,39
Enxofre (S)	Não possui	0,32
Sílicio (Si)	Não possui	0,29
Niquel (Ni)	Não possui	0,07
Cobre (Cu)	Não possui	0,05
Manganês (Mn)	Não possui	0,05
Cálcio (Ca)	Não possui	0,05
Zinco (Zn)	Não possui	0,05

Fonte: ASTM F 1108 (2009)

Verificou-se que os resultados de EDS da liga de titânio estudada apresentam a presença de treze elementos. Nove destes elementos não estão de acordo com a composição da liga de titânio F 1108. Dentre esses elementos, silício, níquel, cobre e manganês são elementos de ligas estabilizadores da fase-β, ou seja, são elementos que mantêm a liga com estrutura CCC em temperaturas mais baixas que a temperatura da transformação alotrópica. Os elementos de ligas são adicionados intencionalmente para alterar as propriedades físicas de uma determinada liga (CHIAVERINI, 2005).

O níquel é utilizado comumente em ortodontia, principalmente em ligas especiais de NiTi denominadas de nitinol, diferencia-se por apresentar propriedades de superelasticidade e o efeito de memória de forma, além de ser biocompatível (PERES, 2012). Entretanto, não foram encontrados estudos que relacionem o uso deste tipo de liga à artroplastia, bem como, não é especificado a presença do elemento níquel compondo a liga Ti-6Al-4V conforme a norma da ASTM F 1108 (2009).

Também foram identificados por EDS impurezas de bário, potássio, enxofre, cálcio e zinco. Observa-se na Tabela 4.2 que o elemento bário possui o segundo maior percentual da liga, apresentando composição bem superior aos dois principais elementos de liga do titânio, alumínio e vanádio. Ao certo, não é possível afirmar a origem que possa ter ocasionado à presença do bário nessa liga, mas, estudos sobre ligas de titânio aplicadas associam este elemento aos solventes que são utilizados na limpeza da superfície das próteses (ARONSSON *et al.*, 1997; HELLSING, 1997). Portanto, a presença deste elemento na liga é inadequada, estando totalmente em discordância com a norma ASTM F 1108 (2009).

Traços de potássio, enxofre, cálcio e zinco totalizam 0,81%, provavelmente originados a partir da confecção, limpeza da superfície e dos processos de esterilização dos implantes, ou seja, advindos de falhas no processo de produção. Estudos apresentam diferentes origens destes elementos em superfícies de ligas de titânio. O potássio é associado tendo como origem nos lubrificantes e solventes usados na produção e esterilização dos implantes (HELLSING, 1997). A presença de enxofre em implantes é provavelmente originada como resultado do uso de solventes na limpeza da superfície do metal (HELLSING, 1997). A presença de cálcio possivelmente tem procedência de soluções utilizadas na limpeza dos implantes, podendo também ter como origem, a esterilização a vapor (HELLSING, 1997).

A presença de contaminantes prejudicam a formação do filme de óxido de titânio em suas ligas e aponta os diferentes modos de preparação dos implantes como

um dos fatores responsáveis pelo aparecimento de contaminantes na superficie dessas ligas (HELLSING, 1997). Além disso, os contaminantes podem interferir na osseointegração, dificultando ou até mesmo impedindo a mesma (TAVARES JUNIOR et al., 2005).

Outro elemento encontrado com composição superior ao estabelecido pela norma ASTM F 1108 (2009) é o ferro. Na liga de titânio, esse elemento atua como um estabilizador da fase β, melhorando suas propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão (XAVIER, 2002). Este alto conteúdo de ferro na liga, possivelmente seja devido aos processos mecânicos a que a haste metálica possa ter sido submetida. Este resultado corrobora com as informações apresentadas por Sendyk et al. (2005).

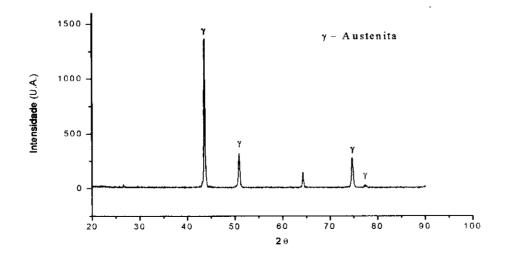
Diante do que foi apresentado, a composição química da liga avaliada diverge do que foi estabelecido pela ASTM, e portanto, comprometendo a qualidade deste material.

4.2 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada como uma ferramenta para verificar se as fases que estão presentes no aço e na liga de titânio apresentam as estruturas cristalinas adequadas. Nesta técnica, as identificações das fases presentes nas amostras ocorreram por meio de consulta ao banco de dados dos difratogramas de substâncias padrões (JCPDS), e por consulta à literatura.

A Figura 4.1 apresenta o difratograma obtido para o aço estudado. A análise dos resultados obtidos apresentaram a presença das microestruturas " γ " no aço.

Figura 4.1 Difratograma da liga de aço inox da pesquisa



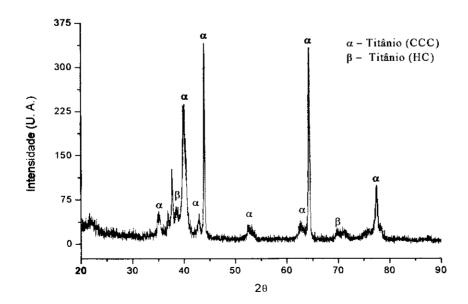
Observam-se que os picos localizados em $2\theta = 43.6^{\circ}$, $2\theta = 50.9$ e $2\theta = 74.7$ compõem os principais picos da fase austenítica conforme o PDF 65-4150 fornecido pela JCPDS. Estudos apontam que as ligas de aços F 138, constítuidas de microestruturas austeníticas γ , com planos em (111), (200) e (220), correspondem, respectivamente, aos picos que se encontram posicionados nos difratogramas em $2\theta = 43^{\circ}$, $2\theta = 51^{\circ}$ e $2\theta = 74^{\circ}$ (GIORDANI, 2001; LAROSA, 2010).

No difratograma da liga de aço avaliado nesta pesquisa não foram identificados picos relativos a fase ferrítica. Segundo a ASTM, a fase ferrítica ou fase α em aços do tipo F 138 é uma fase inadequada em implantes de aço, reduzindo a resistência à corrosão, além de aumentar a permeabilidade magnética do aço implantado. Logo, a ausência da fase α neste trabalho corrobora com os resultados obtidos por Larosa (2010).

Portanto, os resultados indicam a presença apenas de uma matriz austenítica, contendo boa cristalinidade evidenciada por meio da visualização de picos estreitos e bem definidos de difração.

Da mesma forma que a liga de aço foi avaliada, a liga de titânio também foi analisada pela técnica de difração de raios-X no intuito de identificar as fases constituintes. A Figura 4.2 apresenta o difratograma da liga de titânio estudada, e os picos de difração presentes neste diagrama são todos identificados como sendo oriundos das reflexões dos planos cristalográficos das fases α, β.

Figura 4.2 Difratograma da liga de titânio da pesquisa



A presença da microestrutura α nesta liga, estrutura hexagonal, conforme PDF de número 89-2959, foi identificada através de diversos picos do difratograma. Os três principais picos para esta fase que se encontram em ordem decrescente, de acordo com o difratograma obtido, foram: $2\theta = 39,9^{\circ}$, $2\theta = 77,4^{\circ}$ e $2\theta = 35,2$, que correspondem aos planos (101), (100) e (201), respectivamente. Segundo De Almeida Gonçalves (2012), os picos de difração relativos à microestrutura α estão posicionados em $2\theta = 41^{\circ}$, $2\theta = 77^{\circ}$ e $2\theta = 35,5^{\circ}$. Comumente, a posição dos picos de difração dos padrões de substâncias sólidas arquivados nos bancos de dados dependem de fatores tais como: método de preparação da amostra, origem da amostra e temperatura que foi realizada a análise de difração. Portanto, a discreta diferença de posição dos picos da fase α observada neste trabalho em relação aos resultados obtidos por De Almeida Gonçalves (2012), evidencia que possivelmente tenha alguma relação com algum daqueles fatores citados.

A análise do difratogama revela também que a identificação da fase β é mais complexa que a identificação da fase α . Entretanto, de acordo com os dados do PDF 89-4913, apenas dois picos de difração foram identificados no difratograma relativos a liga de titânio estudada e estão posicionados em $2\theta = 38,6^{\circ}$, $2\theta = 69,9^{\circ}$, correspondendo aos planos (110) e (211), respectivamente. Couto et al. (2006) relatam a dificuldade em identificar, por difratometria de raios-X, a presença de fase β nas ligas de titânio quando a fase α também está presente, pois o plano de reflexão mais intenso da fase β (110) tem posição coincidente a um plano de reflexão da fase α (002), mascarando o resultado. O pico de difração mais intenso da fase β observado na Figura 4.2 corrobora com os dados obtidos por Lima (2010).

Diante da discussão dos resultados de difração da liga de titânio, não foram identificados picos cristalinos associados Á fase cristalina do bário, descartando a possibilidade deste elemento está inserido como um elemento substitucional nesta liga.

4.3 Microscopia Óptica (MO)

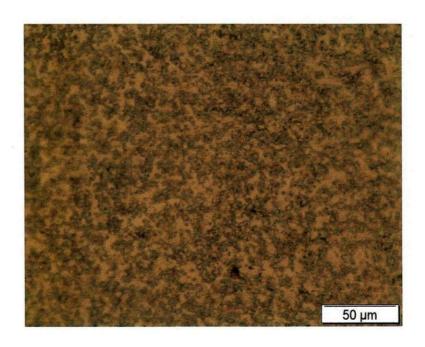
A microscopia óptica foi utilizada com o objetivo de verificar as microestruturas constituíntes das ligas de aço inoxidável e de titânio. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as micrografias obtidas utilizando a reflexão da luz sobre a superficie das amostras,em escala de aumento, especificados em cada uma delas.

Figura 4.3 Micrografia da liga de aço inoxidável em escala de aumento de 200x



A micrografía da liga de aço inoxidável revela uma morfologia característica de uma matriz austenítica. É possível distinguir na imagem que não há presença de microestruturas ferríticas portanto, estando em concordância com a norma ASTM F 138 (2008). Estes resultados corroboram com as micrografías apresentadas nas ligas de aço inoxidável estudada por Silva e Oliveira (2011).

Figura 4.4 Micrografia da liga de titânio em escala de aumento de 200x

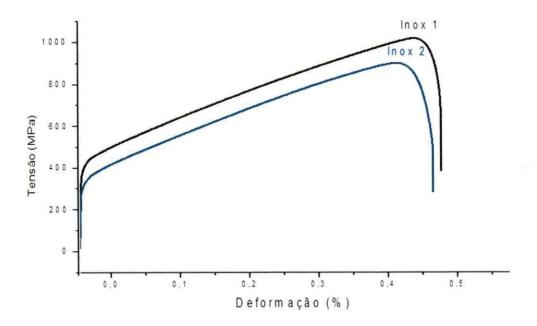


A característica morfológica nas ligas de titânio é marcada pela presença de duas microestruturas. Observou-se após o ataque químico na superfície da liga, a formação de duas regiões. As regiões claras evidenciam uma matriz constituída de microestruturas α , enquanto as partículas escuras revelam a presença da fase β .

4.4 Ensaio de Resistência à Tração

As resistências mecânicas das ligas de aço e titânio foram avaliadas de acordo com as normas da ASTM, sendo a F 138 (2008) para liga de aço, e a F 1108 (2009) para a liga de titânio. As normas ASTM F 138 (2008) e ASTM F 1108 (2009) estabelecem 860 MPa como valor mínimo do limite de resistência à tração. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam o comportamento mecânico das ligas de aço inoxidável e de titânio.

Figura 4.5 Comportamento mecânico dos aços inoxidáveis da pesquisa

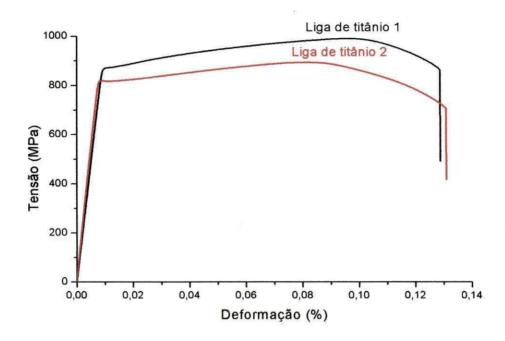


Verifica-se na Tabela 4.3, o comportamento mecânico (limite de resistência à tração e módulo de elasticidade) das duas ligas de aços analisadas. Observa-se que ambas as ligas de aços inoxidáveis apresentam limites de resistência à tração que atendem ao estabelecido pela normas ASTM.

Tabela 4.3 Comportamento mecânico (limite de resistência à tração e módulo de elasticidade) do aços inoxidáveis da pesquisa

Liga	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa) 179,77	
Aço inox 1	1004,26		
Aço inox 2	885,92	183,52	

Figura 4.6 Comportamento mecânico das ligas de titânio da pesquisa.



A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos das ligas de titânio avaliadas neste projeto. Observa-se que os limites de resistência à tração destas ligas apresentam valores superiores ao estabelecido pela norma ASTM. Diante dos resultados mostrados, evidenciam que as hastes metálicas constituídas de ligas de titânio como as de aço inoxidável apresentam resistências mecânicas adequadas para serem aplicadas em próteses de quadril.

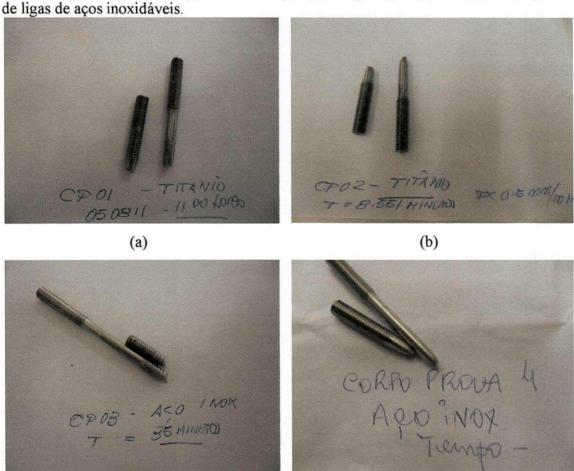
Tabela 4.4 Comportamento mecânico (limite de resistência à tração e módulo de elasticidade) das ligas de titânio da pesquisa

Liga	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Liga Titânio 1	990,33	95,35
Liga Titânio 2	893,05	110,38

Observa-se que o módulo de elasticidade das ligas de titânio e aço inox em estudo, chega a ser 6-13 vezes maior que o do osso humano (11 -17GPa). Estes valores evidenciam a possibilidade de haver reabsorção óssea e consequentemente afrouxamento da prótese implantada (CALISTER JR, 2002; SANADA, 2007), podendo favorecer a um desequilíbrio de forças no quadril e o resultado final pode ser perda óssea na região do implante e neste caso a substituição da prótese poderá ser a única solução. No entanto, o módulo de elasticidade das hastes metálicas de liga de titânio são bem menores que as de aço inox possibilitando maior tempo para reabsorção óssea, e como essa liga possui melhor resistência à corrosão que os aços inox, implica em uma prótese com maior confiabilidade e maior vida útil que as constituintes por aço inox.

As Figuras 4.7 apresentam os corpos de prova rompidos nos ensaio de resistência à tração.

Figura 4.7 Corpos de prova rompidos por meio de ensaio de resistência à tração. (a) e (b) são corpos de prova de ligas de titânio (Ti-6Al-4V), e (c) e (d) são corpos de prova de ligas de acos inoxidáveis



Observou-se que os corpos de provas apresentaram uma moderada redução de área na região próxima ao rompimento, evidenciando a formação típica de uma fratura dúctil. Esta evidência está em concordância com os comportamentos mecânicos apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, hastes femorais constituídas de liga de aço e outras de liga de titânio foram estudadas por meio de técnicas de caracterização, tais como: EDS, microanálise química, Difração de Raios-X (DRX), análise estrutural, ensaio de tração e análise mecânica. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- Os teores percentuais de cromo e molibdênio na liga de aço apresentaram valores dentro da faixa estabelecida pela norma ASTM F 138 (2008), confirmando sua resistência à corrosão por pite;
- A presença de traços de elementos (enxofre, fósforo, alumínio, césio e cloro) na liga de aço avaliada, reduz sua resistência à corrosão e mecânica comprometendo sua durabilidade e a sua bioestabilidade;
- O EDS da liga de titânio apresentou a presença de quantidades significativas de bário, e traços de oito elementos que não foram estabelecidos pela norma ASTM F 1108 (2009), podendo vir a interferir no processo de osseointegração e na sua bioestabilidade;
- Na liga de aço, utilizando a técnica de difração de raios-X verificou-se a presença de estruturas cristalinas austeníticas γ (CFC);
- Foram identificadas apenas estruturas cristalinas de fases α (HC) e β (CCC) no difratograma da liga de titânio;
- As micrografías revelam que as microestruturas austeníticas constituem a matriz
 na liga de aço inoxidável, enquanto as fases α e β constituem a morfologia da liga
 de titânio;
- As análises mecânicas demonstraram que as hastes metálicas constituídas de ligas de aço e de titânio apresentaram resistências mecânicas adequadas, conforme a ASTM, para uso como próteses de quadril;
- O módulo de elasticidade das ligas de titânio apresentam os menores valores, sendo assim, mais recomendada por ocasionarem menores perdas ósseas;
- Recomenda-se o uso da liga Ti-6Al-4V em implantes ortopédicos permanentes por ser uma liga com características superiores à liga F 138, sendo o tipo de prótese ideal para pacientes ativos.

5.1 Recomendações para trabalhos futuros

- Realizar estudos utilizando absorção atômica e MEV em próteses já utilizadas.
- Estudar os níveis de toxicidade de ligas metálicas utilizadas na confecção de próteses de quadril.
- > Caracterizar e comparar com normas específicas todos os componentes utilizados em próteses de quadril.
- Estudar a influência do módulo de elasticidade em diversos tipos de ligas metálicas.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- AHMED, H. H.; SHOUSHA, W. G.; HUSSIEN, R. M.; FARRAG, A. R. H. Potential role of some nutraceuticals in the regression of Alzheimer's disease in an experimental animal model. **Turk J Med Sci**, v. 41, p. 455-466, 2011.
- APARICIO, C.; PADRÓS, A.; GIL, F. Influencia del tratamiento superficial en implantes de titanio para su oseointegración, mediante pruebas mecánicas e histológicas. Gaceta dental: Industria y profesiones, n. 214, p. 188-195, 2010. ISSN 1135-2949.
- ARONSSON, B. O.; LAUSMAA, J.; KASEMO, B. Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials. **Journal of biomedical materials research**, v. 35, n. 1, p. 49-73, 1997. ISSN 1097-4636.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. F138-08: Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14-Nickel-2.5Molybdenium Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673), West Conshohocken, 2008.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. E8/E8M 09:Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, West Conshohocken, 2009a.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. F1108 04:Standard Specification for Titanium-6-Aluminium-4-Vanadium Alloy Castings for Surgical Implants (UNS R56406), West Conshohocken, 2009b.
- BALLESTEROS, D. Y. P.; DURÁN, H. A. E.; MARÍA, E.; CÓRDOBA TUTTA, R. M.; QUINTERO, C. V. Recubrimientos de quitosano/fosfato de calcio obtenidos por electrodeposición sobre una aleación de titanio Chitosan/calcium phosphate coating obtained by electrodeposition on titanium alloy. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, n. 54, p. 15, 2010.
- BARTH, A.; SCHAFFER, A.; KONNARIS, C.; BLAUENSTEINER, R.; WINKER, R.; OSTERODE, W.; RÜDIGER, H. Neurobehavioral effects of vanadium. **Journal of Toxicology and Environmental Health Part A,** v. 65, n. 9, p. 677-683, 2002. ISSN 1528-7394.
- BEEN, J.; GRAUMAN, J. Titanium and titanium alloys. Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, p. 861-878, 2011. ISSN 0470872861.
- BHAT, S. V. Biomaterials, Alpha Science International Ltd. New Delhi, India, v. 13, 2002.
- BLAHA, J. Press fit femoral components. The adult hip. Philadelphia: Lippincott-Raven, p. 1085-1091, 1998.

BRANDON, D.; KAPLAN, W. D. Microstructural characterization of materials. Wiley, 2008. ISBN 0470727128.

BRÅNEMARK, P.-I.; BREINE, U.; ADELL, R.; HANSSON, B.; LINDSTRÖM, J.; OHLSSON, Å. Intra-osseous anchorage of dental prostheses: I. experimental studies. Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery, v. 3, n. 2, p. 81-100, 1969. ISSN 0284-4311.

CALISTER JR, W. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, v. 430, 2004.

CAREW, E. O.; COOKE, F. W.; LEMONS, J. E.; RATNER, B. D.; VESELY, I.; VOGLER, E. Properties of materials. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, p. 23, 2004. ISSN 008047036X.

CARVALHO, M. A. P.; LANNA, C. C. D.; BÉRTOLO, M. B. Reumatologia: diagnóstico e tratamento. Ed Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 32-33, 2008.

CASAGRANDE, J. Estudo das propriedades mecânicas da liga Ti-Nb sinterizada para aplicação na área biomédica. 2011. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul

CÉ, N. A. Avaliação da resistência à corrosão em aços inoxidáveis ASTM F138 empregados em implantes ortopédicos. 2010. (Apresentada como monografia). Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

CHAPIRO, A. Radiation chemistry in the field of biomaterials. Radiation physics and chemistry, v. 46, n. 2, p. 159-160, 1995. ISSN 0969-806X.

CHARNLEY, J. The long-term results of low-friction arthroplasty of the hip performed as a primary intervention. **Journal of Bone & Joint Surgery, British Volume,** v. 54, n. 1, p. 61-76, 1972. ISSN 0301-620X.

CHAVES, R. R. Obtenção e caracterização de ligas Ti-Al-Nb para uso em implantes ortopedicos. 2001. (Apresentada como tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

CHEW, K.-K.; ZEIN, S. H. S.; AHMAD, A. L. The corrosion scenario in human body: Stainless steel 316L orthopaedic implants. **Natural Science**, v. 4, n. 3, p. 184-188, 2012. ISSN 2150-4091.

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos: características gerias, tratamentos térmicos, principais tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

COHEN, M. Tratado de ortopedia. Editora Roca, 2007. ISBN 8572417001.



COLL, B.; PELLMAN, M.; SOUCHARD, J.; JARQUOT, P. Metallurgical and Tribological Modification of Titanium and Titanium Based Alloys for Medical Devices by Plasma Assisted Techniques. **Technical Bulletin from Multi-Arc Scientific Coatings/Innovatique SA**, 1998.

COUTO, A.; FALDINI, S.; ALMEIDA, G.; SEKERES, T.; KUNIOSHI, C.; MORCELLI, A.; LIMA, N. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTRAL DA LIGA Ti-6Al-4V COMERCIAL UTILIZADA COMO BIOMATERIAL. Anais CBECIMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

COZACIUC, I.; SILVA, L.; TOGNI, M. Telecurso 2000 profissionalizante, mecânica, ensaio de materiais. São Paulo: Globo, p. 10-42, 2000.

CREIGHTON, M. G.; CALLAGHAN, J. J.; OLEJNICZAK, J. P.; JOHNSTON, R. C. Total Hip Arthroplasty with Cement in Patients Who Have Rheumatoid Arthritis. A Minimum Ten-Year Follow-up Study*. **The Journal of Bone & Joint Surgery,** v. 80, n. 10, p. 1439-46, 1998. ISSN 0021-9355.

CRENSHAW, A. Cirurgia ortopédica de Campbell; Orthopedic surgery Campbell. Manole, 1997. ISBN 8520403875.

DE ALMEIDA GONÇALVES, F. Caracterização de revestimento de titânia aplicado por aspersão térmica a plasma em liga Ti-6A1-4V para aplicação em implantes. 2012. (Apresentada como tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP.

DE ARAÚJO, T. L.; COUTO, A. A. Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico. 2003. Disponível em: < http://www.mackenzie.br/fileadmin/Graduacao/EE/Revista_on_line/aco_inoxidavel.pdf >. Acesso em: 15 fev.2013.

DE FREITAS SPINELLI, L. NOVAS SUPERFÍCIES EM ARTROPLASTIA TOTAL DO QUADRIL. Rev Bras Ortop, v. 47, n. 2, p. 154-9, 2012.

DE SOUZA, S. A. Composição química dos aços. Edgard Blücher, 2006. ISBN 8521203020.

DISEGI, J.; ESCHBACH, L. Stainless steel in bone surgery. **Injury**, v. 31, p. D2-D6, 2000. ISSN 0020-1383.

DOMINGO, J. Metal-induced developmental toxicity in mammals: A review. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues,** v. 42, n. 2, p. 123-141, 1994. ISSN 0098-4108.

DOMINGO, J. L. Vanadium: a review of the reproductive and developmental toxicity. **Reproductive Toxicology,** v. 10, n. 3, p. 175-182, 1996. ISSN 0890-6238.

DONACHIE, M. Titanium, Metals Handbook Desk Edition. American Society for Metals, 1985.

FARIA, A. C. L. Estudo da biocompatibilidade de ligas metálicas odontológicas e do Ti cp obtidos por fundição. 2011. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.

GAM, B.; KS, D.; MG, V. Utilização de aços inoxidáveis em implantes. BIT - Boletim Informativo de Tecnovigilância, v. Edição especial, 2011.

GENTIL, V. Corrosão, 3ª edição. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2001.

GIORDANI, E. J. Propriedades, microestruturas e mecanismos de nucleação de trincas por fadiga de dois acos inoxidaveis austeniticos utilizados como biomateriais. 2001. (Apresentada como tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP.

GIORDANI, E. J.; FERREIRA, I.; BALANCIN, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. Rem: Revista Escola de Minas, v. 60, n. 1, p. 55-62, 2007. ISSN 0370-4467.

GOMES, L. S. M. Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição. O Quadril. São Paulo: Atheneu, p. 121-143, 2010.

GOMES, L. S. M. ARTROPLASTIA TOTAL DE QUADRIL: O QUE VOCÊ PRECISA ANTES DA CIRURGIA 2011. Disponível < em:

http://www.drmarcelino.com.br/imagens/publicacoes/downloads/2623291.pdf

>. Acesso em: 21 fev. 2013, 14:12:36.

GRACIA, A.; CLEMENTE DE ARRIBA, C.; SOBRINO DEL RIEGO, J.; FERRANDIZ BERNAL, J.; ALONSO RODRÍGUEZ, C. Estudio comparativo del porcentaje de osteointegración entre implantes convencionales con distintas superficies e implantes experimentales. Biomecánica, v. 16, n. 2, p. 12-16, 2008.

HELLSING, M. Comparative surface analysis of four dental implant systems. The Journal of the Dental Association of South Africa= Die Tydskrif van die Tandheelkundige Vereniging van Suid-Afrika, v. 52, n. 6, p. 399, 1997. ISSN 0011-8516.

HELSEN, J. A.; JÜRGEN BREME, H. Metals as biomaterials. Metals as Biomaterials, by Jef A. Helsen (Editor), H. Jürgen Breme (Editor), pp. 522. ISBN 0-471-96935-4. Wiley-VCH, October 1998., v. 1, 1998.

HENRIQUES, V. A.; FALCÃO FILHO, J. B. P.; AVELAR, A. C.; REIS, M. L. C. D. C.; SCIAMARELI, J.; DA COSTA, J. R.; TAKAHASHI, M. F. K.; IHA, K.; BERDUGO, A. A. V.: DINIZ, M. F. Titanium production for aerospace applications. Journal of Aerospace Technology and Management V, v. 1, n. 1, p. 7, 2009.

HORN, C. C. IMPACTO DA ARTROPLASTIA TOTAL DE QUADRIL SOBRE A OUALIDADE DE VIDA EM IDOSOS PORTADORES DE ARTROSE

- INCAPACITANTE. 2006. Masters Dissertation, Biomedical Gerontology, Porto Alegre
- HOSTÝNEK, J. J.; HINZ, R. S.; LORENCE, C. R.; PRICE, M.; GUY, R. H. Metals and the skin. CRC Critical Reviews in Toxicology, v. 23, n. 2, p. 171-235, 1993. ISSN 1040-8444.
- JEFFERY, E., ABREO, K., BURGESS, E., CANNATA, J., GREGER, J. Systemic aluminum toxicity: effects on bone, hematopoietic tissue, and kidney. **Journal of Toxicology and Environmental Health Part A,** v. 48, n. 6, p. 649-666, 1996. ISSN 0098-4108.
- JESUÍNO, G.; RIBEIRO, L.; NAKAZATO, R.; CODARO, E.; HEIN, L. D. O. Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga Ti-4Al-4V obtida da reciclagem da liga Ti-6Al-4V. Materials Research, v. 4, n. 2, p. 63-69, 2001. ISSN 1516-1439.
- JIANQIANG, Z.; XIAOZHONG, Z.; ZINTANG, G.; HENGDE, L. Comparison of Wear resistance of Ion Implanted Surgical Ti-6Al-4V with Other Alloys. MRS Online Proceedings Library, v. 55, 1985.
- KEEGAN, G.; LEARMONTH, I.; CASE, C. Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient A REVIEW OF CURRENT KNOWLEDGE AND FUTURE STRATEGIES. Journal of Bone & Joint Surgery, British Volume, v. 89, n. 5, p. 567-573, 2007. ISSN 0301-620X.
- KEISU, K. S.; OROZCO, F.; MCCALLUM III, J. D.; BISSETT, G.; HOZACK, W. J.; SHARKEY, P. F.; ROTHMAN, R. H. Cementless femoral fixation in the rheumatoid patient undergoing total hip arthroplasty: minimum 5-year results. **The Journal of arthroplasty**, v. 16, n. 4, p. 415-421, 2001. ISSN 0883-5403.
- KHATAMI, A.; NASSIRI-KASHANI, M.; GOROUHI, F.; BABAKOOHI, S.; KAZEROUNI-TIMSAR, A.; DAVARI, P.; SARRAF-YAZDY, M.; DOWLATI, Y.; FIROOZ, A. Allergic contact dermatitis to metal allergens in Iran. International Journal of Dermatology, 2013. ISSN 1365-4632.
- KILI, S.; WRIGHT, I.; JONES, R. S. Change in Harris hip score in patients on the waiting list for total hip replacement. Annals of the Royal College of Surgeons of England, v. 85, n. 4, p. 269-271, 2003. ISSN 0035-8843.
- LAROSA, M. A. Análise da resistência à corrosão e ao desgaste do aço inoxidável austenítico ASTM F 138 tratado por laser. 2010. (Apresentada como tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, SP.
- LEARMONTH, I. D.; YOUNG, C.; RORABECK, C. The operation of the century: total hip replacement. **The Lancet**, v. 370, n. 9597, p. 1508-1519, 2007. ISSN 0140-6736.
- LEE, J. Química Inorgânica Não Tão Concisa-Tradução da 5ª Ed. Ed. Edgard Blücher, 2003.

- LEHTIMÄKI, M.; KAUTIAINEN, H.; LEHTO, M.; HÄMÄLÄINEN, M. Charnley low-friction arthroplasty in rheumatoid patients: a survival study up to 20 years. **The Journal of arthroplasty**, v. 14, n. 6, p. 657-661, 1999. ISSN 0883-5403.
- LIMA, P. M. Caracterização de revestimentos de hidroxiapatia depositados por aspersão termica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentarios. 2004. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- LIMA, S. C. Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da influência da temperatura e composição da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V. 2010. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre.
- LLOYD, D. R.; PHILLIPS, D. H.; CARMICHAEL, P. L. Generation of putative intrastrand cross-links and strand breaks in DNA by transition metal ion-mediated oxygen radical attack. **Chemical research in toxicology,** v. 10, n. 4, p. 393-400, 1997. ISSN 0893-228X.
- LOPES, A. D.; CICONELLI, R. M.; REIS, F. B. Medidas de avaliação de qualidade de vida e estados de saúde em ortopedia; Quality of life and health status evaluation measurements. **Rev. bras. ortop,** v. 42, n. 11/12, p. 355-359, 2007. ISSN 0102-3616.
- LOPES, P. P. Acrylic bone cements modified with bioactive and biodegradable fillers. 2012. Apresentada como tese de doutorado, Unviversidade de Aveiro.
- LUGOWSKI, S. J.; SMITH, D. C.; MCHUGH, A. D.; VAN LOON, J. C. Release of metal ions from dental implant materials in vivo: determination of Al, Co, Cr, Mo, Ni, V, and Ti in organ tissue. **Journal of biomedical materials research**, v. 25, n. 12, p. 1443-1458, 1991. ISSN 1097-4636.
- LYBÄCK, C.; LYBÄCK, C.; KYRÖ, A.; KAUTIAINEN, H.; BELT, E. Survival of Bi-Metric femoral stems in 77 total hip arthroplastics for juvenile chronic arthritis. **International orthopaedics,** v. 28, n. 6, p. 357-361, 2004. ISSN 0341-2695.
- MACEDO, C. A. D. S.; SCHEIDT, R. B.; PALMA, H. M.; ROSITO, R.; WEISSHEIMER JUNIOR, W.; GALIA, C. R. Artroplastia total do quadril de Spotorno. Acta ortopedica brasileira. São Paulo: Redprint, 2005. Vol. 16, n. 4 (2008), p. 217-222, 2008. ISSN 1413-7852.
- MAILLOUX, R. J.; LEMIRE, J.; APPANNA, V. D. Hepatic response to aluminum toxicity: Dyslipidemia and liver diseases. **Experimental cell research**, v. 317, n. 16, p. 2231-2238, 2011. ISSN 0014-4827.
- MARIOTTO, S. D. F. F.; GUIDO, V.; YAO CHO, L.; SOARES, C. P.; CARDOSO, K. R. Porous stainless steel for biomedical applications. **Materials Research**, v. 14, p. 146-154, 2011. ISSN 1516-1439.

- MCLAUGHLIN, J. R.; LEE, K. R. Uncemented total hip arthroplasty with a tapered femoral component: a 22-to 26-year follow-up study. **Orthopedics**, v. 33, n. 9, p. 639, 2010. ISSN 1938-2367.
- MCLAUGHLIN, J. R.; LEE, K. R. Total hip arthroplasty with an uncemented tapered femoral component in patients younger than 50 years. **The Journal of arthroplasty**, v. 26, n. 1, p. 9-15, 2011. ISSN 0883-5403.
- MELERO, H.; FERNÁNDEZ, J.; GUILEMANY, J. Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titania. **Biomecánica**, v. 19, n. 1, p. 35 48, 2011.
- MELO, A. C. R. Physical and sports activity after hip arthroplasty. Revista Brasileira De Medicina Do Esporte, v. 15, n. 5, p. 389-391, 2009. ISSN 1517-8692.
- MORAIS, L. S. D.; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial, v. 12, p. 48-53, 2007. ISSN 1415-5419.
- MORETTI, B.; PESCE, V.; MACCAGNANO, G.; VICENTI, G.; LOVREGLIO, P.; SOLEO, L.; APOSTOLI, P. Peripheral neuropathy after hip replacement failure: is vanadium the culprit? **Lancet**, v. 379, n. 9826, p. 1676, 2012. ISSN 0140-6736.
- NAYAK, P. Aluminum: impacts and disease. Environmental research, v. 89, n. 2, p. 101-115, 2002. ISSN 0013-9351.
- NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials,** v. 1, n. 1, p. 30-42, 2008. ISSN 1751-6161.
- NÚCLEO, I. Aço Inoxidável Noções básicas. Coletânea de Informações Técnicas, 2009. Disponível em: http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/A%E7o%20Inoxid%E1vel_No%E7%F5es%20b%E1sicas.pdf Acesso em: 10 Fev. 2013.
- ONO, N. K.; DE ANDRADE LIMA, G. D.; HONDA, E. K.; POLESELLO, G. C.; GUIMARÃES, R. P.; JÚNIOR, W. R.; DE QUEIROZ, M. C. Artroplastia parcial no tratamento das fraturas do colo do fêmur. **Rev Bras Ortop,** v. 45, n. 4, p. 382-8, 2010.
- ORÉFICE, R. L.; DE MAGALHÃES PEREIRA, M.; MANSUR, H. S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Cultura Médica, 2006. ISBN 8570063741.
- PARK, J. B.; LAKES, R. S. Biomaterials: an introduction. Springer New York, 2007. ISBN 0387378790.
- PAZ, A.; GONZÁLEZ, J.; PARODI, B.; PAZOS, L.; YBARRA, G. Recubrimiento Biomimético de Fosfato de Calcio sobre un Sustrato de Titanio con Tratamiento Alcalino. V Latin American Congress on Biomedical Engineering CLAIB 2011 May 16-21, 2011, Habana, Cuba, 2013. Springer. p.132-135.

- PERES, R. V. Propriedades Mecânicas em Flexão e Torção de Fios de NI-Ti. 2012. (Apresentada como dissertação de mestrado). IME Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.
- PILLIAR, R.; WEATHERLY, G. Developments in implant alloys. CRC Critical reviews in Biocompatibility, v. 1, p. 371-403, 1986.
- PILLIAR, R. M. Metallic biomaterials. Biomedical Materials. Springer Science+Business Media LLC, p. 1-42, 2009.
- RABELLO, B. T.; CABRAL, F. P.; FREITAS, E.; PENEDO, J.; CURY, M. B.; RINALDI, E. R.; PEIXOTO, L. Artroplastia total do quadril não cimentada em pacientes com artrite reumatóide. **Rev Bras Ortop**, v. 43, n. 8, p. 336-42, 2008.
- RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Academic press, 2004. ISBN 0125824637.
- RIBEIRO, C. S. P.; BOLZAN, G.; ZAPPE, A. R.; GASPARETTO, A.; MAI, C. A ARTROSE NA TERCEIRA IDADE: UM ESTUDO DE CASO. 2011. Disponível em: < www.unifra.br/eventos/forumfisio2011/Trabalhos/1122.pdf >. Acesso em: 20 fev.2013, 18:30:30.
- RICCI, N. A.; COIMBRA, I. B. Exercício físico como tratamento na osteoartrite de quadril: uma revisão de ensaios clínicos aleatórios controlados. **Rev Bras Reumatol,** v. 46, n. 4, p. 273-80, 2006.
- RIE, K.-T.; STUCKY, T.; SILVA, R.; BORDJI, K.; JOUZEAU, J.-Y.; MAINARD, D. Plasma surface treatment and PACVD on Ti alloys for surgical implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 74, p. 973-980, 1995. ISSN 0257-8972.
- RIES, M. D.; COIXIS, D. K.; LYNCH, F. Separation of the polyethylene liner from acetabular cup metal backing. A report of three cases. Clinical orthopaedics and related research, v. 282, p. 164-169, 1992.
- SANADA, J. T. Avaliação da resistência e módulo de elasticidade de osso mineralizado e desmineralizado pelos testes de microtração; Evaluation of the resistance and modulus of elasticity of bone mineralized and desmineralized for the tests of microtensile. 2007. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade de São Paulo. Faculdade de Odontologia de Bauru
- SARGEANT, A.; GOSWAMI, T. Hip implants-paper VI-ion concentrations. **Materials & design,** v. 28, n. 1, p. 155-171, 2007. ISSN 0261-3069.
- SCHEIDT, R.; ROSITO, R.; MACEDO, C.; GÁLIA, C. R. Artroplastia total de quadril com prótese BIOMEC: 20 anos de seguimento. **Rev Bras Ortop,** v. 45, n. 2, p. 155-9, 2010.
- SENDYK, W. R.; MATOS, A. B.; SANSIVIERO, A. Contaminação química superficial de implantes osseointegrados: estágio atual* Surface contamination of



- osseointegrated implants: current state of art. Rev. Ins. Ciênc. Saúde, v. 22, n. 2, p. 139-143, 2005.
- SILVA, E. D. F.; OLIVEIRA, L. F. C. D. Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes; Chemical and metallographic characterization of stainless steel in implants removed from patients. Acta ortop. bras, v. 19, n. 5, p. 280-285, 2011. ISSN 1413-7852.
- SILVA, E. J. G. P. Profissionais de saúde, cateteres com reservatório e seus biomateriais. 2007a. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade de Aveiro.
- SILVA, E. J. G. P. Profissionais de saúde, cateteres com reservatório e seus biomateriais. 2007b.
- SILVA, G.; BALDISSERA, M. R.; TRICHÊS, E. D. S.; CARDOSO, K. R. Preparation and characterization of stainless steel 316L/HA biocomposite. **Materials Research**, n. AHEAD, p. 0-0, ISSN 1516-1439.
- SILVA, G.; BALDISSERA, M. R.; TRICHÊS, E. D. S.; CARDOSO, K. R. Preparation and characterization of stainless steel 316L/HA biocomposite. **Materials Research**, v. 16, p. 304-309, 2013. ISSN 1516-1439.
- SILVA., S. G. V. Artroplastia do Quadril. Revista de Ortopedia e Traumatologia, p. 1-10, 2009.
- SIMIONI, S. Manual da Qualidade de Implante em Artroplastia de Quadril. Curitiba: Editora Champagnat, 2012.
- SIZÍNIO, H.; XAVIER, R.; PARDINI JUNIOR, A. Ortopedia e traumatologia: princípios e prática. **Porto Alegre: Artmed. 3ª edição**, p. 1300, 2003.
- SOARES, G. Biomateriais. Fórum de Biotecnologia Biomateriais. Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- SOUZA, M. M. D.; QUEIROZ, R. D.; LIMA, R. G.; RIBEIRO, F. R.; WAISBERG, J. Análise da resistência mecânica de 13 cimentos ósseos acrílicos; Analysis of mechanical resistance of 13 acrylics bone cements. **RBM rev. bras. med,** v. 67, n. esp. 7, 2010. ISSN 0034-7264.
- STEINEMANN, S. G. Titanium—the material of choice? **Periodontology 2000**, v. 17, n. 1, p. 7-21, 1998. ISSN 1600-0757.
- SUH, H. Recent advances in biomaterials. Yonsei medical journal, v. 39, p. 87-96, 1998. ISSN 0513-5796.
- TADDEI, E.; HENRIQUES, V.; SILVA, C.; CAIRO, C.; BOTTINO, M. Ensaio de Citotoxicidade e Influência do Tratamento de Solubilização na Microestrutura da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Potenciais Aplicações Ortopédicas. Revista Matéria, v. 12, n. 1, p. 120-127, 2007.

- TAVARES JUNIOR, C. A. R. D. F.; SANDYK, W. R.; MATOS, A. B.; SANSIVIERO, A. Contaminação química superficial de implantes osseointegrados: estágio atual; Surface contamination of osseointegrated implants: current state of art. Rev. Inst. Ciênc. Saúde, v. 23, n. 2, p. 139-143, 2005. ISSN 0104-1894.
- VALKO, M.; RHODES, C.; MONCOL, J.; IZAKOVIC, M.; MAZUR, M. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. Chemicobiological interactions, v. 160, n. 1, p. 1-40, 2006. ISSN 0009-2797.
- WALCZAK, J.; SHAHGALDI, F.; HEATLEY, F. In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products. **Biomaterials**, v. 19, n. 1-3, p. 229-237, 1998. ISSN 0142-9612.
- WESKA, R. F. Estudo da esterilização e da calcificação in vitro de membranas de fibroina de seda para a aplicação como biomaterial. 2009. (Apresentada como dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- WILLIAMS, D. Definitions in Biocompatibility: Amsterdam: Elsevier, CRC Press 1987.
- WOODMAN, J.; JACOBS, J.; GALANTE, J.; URBAN, R. Metal ion release from titanium-based prosthetic segmental replacements of long bones in baboons: A long-term study. **Journal of orthopaedic research**, v. 1, n. 4, p. 421-430, 1983. ISSN 1554-527X.
- XAVIER, S. P. Caracterização e Avaliação da Biocompatibilidade do titânio submetido a diferentes tratamentos de superfície. 2002. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Odontologia de Aracatuba, Aracatuba
- ZENG, Y.; FENG, W. Metal allergy in patients with total hip replacement: A review. Journal of International Medical Research, 2013. ISSN 0300-0605.