



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



KATIA SHIMABUKURO DONATH

**ANÁLISE DO SUBSTRATO E REVESTIMENTO DE PRÓTESES DE
QUADRIL FABRICADAS EM TITÂNIO PURO E LIGA Ti-6Al-4V**

Campina Grande

2014

KATIA SHIMABUKURO DONATH

**ANÁLISE DO SUBSTRATO E REVESTIMENTO DE PRÓTESES DE
QUADRIL FABRICADAS EM TITÂNIO PURO E LIGA Ti-6Al-4V**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração: Metais, como exigência final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

D677a Donath, Katia Shimabukuro.
Análise do substrato e revestimento de próteses de quadril fabricadas em titânio puro e liga Ti-6Al-4V / Katia Shimabukuro Donath. – Campina Grande, 2014.
86 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".
Referências.

1. Titânio – Engenharia de Materiais. 2. Revestimento. 3. Próteses.
I. Fook, Marcus Vinicius Lia. II. Título.

CDU 620.1:661.882(043)

ANÁLISE DE INTERFACE SUBSTRATO-RECOBRIMENTO DE PRÓTESES DE
QUADRIL FABRICADAS EM LIGA DE Ti-6Al-4V

KÁTIA SHIMABUKURO DONATH

Dissertação Aprovada em 27/10/2014 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:

Marcus Vinicius Lia Fook

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Dr.^a Maria Roberta de Oliveira Pinto
Examinadora Externa
UEPB

Sayonara Maria Lia Fook

Dr.^a Sayonara Maria Lia Fook
Examinadora Externa
UEPB

Aos meus pais, Adelia e Nelson e
ao meu marido Michael, por todo o
apoio, incentivo e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração a meu Pai do Céu por todas as experiências que tem me proporcionado e por me guiar em todos os momentos:

Por ter me dado os meus pais na Terra, Nelson e Adelia,
e meus irmãos Leo e Leandro.

Por ter colocado Michael, em meu caminho.

Agradeço a todos os meus amigos que foram, são e serão referências tão importantes para mim.

Agradeço à ANVISA que me proporciona trabalhar em assuntos que acredito serem importantes;

À todos os meus amigos e colegas da ANVISA com os quais convivi tanto tempo e em especial à Márcia, Adriano, Francielli e Walfredo

Agradeço especialmente ao Prof. Carmo Pellicari pelos ensaios, ensinamentos e ótimas discussões.

Agradeço ao LAMEF pelas análises do Projeto GHC.

Agradeço ao Rodrigo, Rosseberg, Patrícia e Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook da UFCG.

RESUMO

Revestimentos porosos metálicos têm sido utilizados nas próteses ortopédicas de quadril para promover a fixação biológica da prótese ao osso. Dentre os materiais mais utilizados para fabricação da prótese e do revestimento estão o titânio comercialmente puro e a liga de titânio Ti-6Al-4V. O titânio e suas ligas apresentam alotropia, sendo suas características e propriedades influenciadas por dois fatores principais: composição química e microestrutura. As características de espessura, porosidade, tamanho de poros e interconectividade dos poros no revestimento são importantes para que haja a melhor condução do crescimento ósseo e fixação da prótese. Têm sido reportados na literatura diferentes mecanismos de falha de próteses de quadril em decorrência do revestimento depositado na prótese. Neste trabalho foram identificados 32 normas técnicas e documentos relacionadas ao material, a forjados e a pós metálicos para revestimento de Ti cp e liga de Ti-6Al-4V, além de normas de avaliação do revestimento e guias, alguns com critérios de aceitação, outros não. Na norma ABNT NBR 15628-4 foi verificada inconsistência nos requisitos microestruturais *alfa case*. Normas técnicas foram comparadas e relacionadas com dados da literatura, pontos críticos foram relacionados ao revestimento poroso metálico, métodos de produção, seus efeitos no substrato de Ti-6Al-4V e características do revestimento poroso. Foram avaliados 8 produtos comercializados no Brasil, considerando o Registro Anvisa, avaliação laboratorial do substrato e do revestimento. No substrato, a composição química foi determinada por Espectroscopia de emissão ótica. A microscopia Ótica (MO) foi utilizada para avaliação microestrutural do substrato e para avaliação estereológica do revestimento. Quanto à composição química do substrato, foram identificados 2 componentes fabricados em Ti cp e 6 em liga Ti-6Al-4V, sendo detectada divergência entre a informação do Registro Anvisa e o produto avaliado. Na avaliação microestrutural do substrato a maior incidência de problemas ocorreu nos produtos fabricados por sinterização, de fabricantes estrangeiros, sendo que 50% dos produtos em liga Ti-6Al-4V apresentaram microestruturas com fase alfa contínua no contorno de grão beta, prejudicial à resistência à fadiga e corrosão do produto, sendo possível a associação com processamento a temperaturas maiores que a temperatura beta transus. Na avaliação da espessura do revestimento todas as amostras de fabricantes estrangeiros tiveram maiores espessuras que a dos fabricantes nacionais, sendo que não foi verificada espessura maior que 500µm entre os nacionais. É possível concluir que as microestruturas são afetadas pelos processos térmicos e que essas precisam de um maior controle, regulamentação e fiscalização para o fornecimento de produtos mais seguros e eficazes, sugerindo a criação de um regulamento específico que reúna de forma clara e concisa as características necessárias para o produto final.

Palavras chave: Revestimento, Próteses, Titânio.

ABSTRACT

Metallic porous coatings have been used on hip orthopedic prostheses to promote ingrowth of bone into the porous coating prostheses. Among different materials used to manufacture hip prostheses and coatings are titanium materials. Mostly used and available are commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy. Titanium and its alloys are allotrope. Its characteristics are influenced by two principal factors: chemical composition and microstructure. Thickness, porosity, pore size e interconnectivity between pores and coating are important for the bone growth and prosthesis fixation. Different mechanism of hip prosthesis failures in result of the coating placed on the prosthesis have been reported in the literature. In this thesis various technical standards for Titanium commercially pure and Ti-6Al-4V were identified. They are related to the material, the forging and metallic powders for coatings, Furthermore, evaluation methods for coating and industry guidelines, some with acceptance criteria, some without, were found. Within the standard ABNT NBR 15628-4 inconsistencies regarding the required microstructures were found. Technical standards were compared and linked to data from the literature. Critical points related to porous metallic coating, production methods, its effects on Ti-6Al-4V substrate and characteristics of porous coatings. 8 in Brazil commercially available products were evaluated considering their registration at ANVISA and analysis of their coatings in a lab. The chemical composition of the substrate was determined by optical emission spectroscopy. Optical microscopy was used to evaluate the microstructure of the substrate and for stereological analysis of the coating. Chemical composition analyses of the substrate pointed 2 components made of Titanium commercially pure and 6 made of Ti-6Al-4V. One sample had results of substrate according Ti-6Al-4V alloy besides registration information at ANVISA described substrate made of Ti commercially pure. Regarding the microstructural analysis of the substrate, the majority of problems occurred with products made by sintering and by foreign producers. 50% of products made by Ti-6Al-4V presented microstructures with continuous alpha phase on the beta grain boundaries. Therefore it can be concluded that they were processed at temperatures higher than beta transus temperatures. Analyzing the thickness of the coating, all samples from foreign producers had a bigger thickness than any national product. No national product had a thickness bigger than 500µm. Therefore it is possible to conclude that the microstructure was affected by the thermic processes and that those need better controls, regulation and surveillance in order to supply more secure and effective products.

Keywords: coating, porous, prostheses, titanium, hip.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AAMI - Association for the Advancement of Medical Instrumentation
ccc – cúbico de corpo centrado
CERTBIO – Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais do Nordeste
cm – centímetros
ETTC – Technical Committee of European Titanium Producers
FDA – Food and Drug Administration
GHC – Grupo Hospitalar Conceição
GHTF – Global Harmonization Task Force
hc – hexagonal compact
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO – International Organization for Standardization
LAMEF – Laboratório de Metalurgia Física
m² – metros quadrados
MO – Microscopia Ótica
MPa – MegaPascal
NBR – Norma Brasileira
NIAMS – National Institute of Arthritis and Musculoskeletal and Skin Diseases
PMMA – poli(metacrilato de metila)
Ti cp – Titânio comercialmente puro
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Anatomia do quadril	16
Figura 2 – Prótese de quadril não cimentada: interface substrato-revestimento.	20
Figura 3 – Estrutura cristalina das fases alfa do titânio (hcp) e beta (ccc).	21
Figura 4 – Influência dos elementos intersticiais na resistência à tração e no alongamento. Ti-6Al-4V	25
Figura 5 – Influência dos diferentes estabilizantes no diagrama de fases.	27
Figura 6 – Diagrama bidimensional da Liga de Ti6Al, com diferentes concentrações de Vanádio.	28
Figura 7 – Influência do processamento termomecânico no desenvolvimento de várias microestruturas em ligas de titânio alfa beta.	29
Figura 8 – Hastes de quadril com três tipos de revestimento.	31
Figura 9 – Processo de revestimento por gás plasma.	32
Figura 10 – Imagem de prótese com revestimento por plasma.	33
Figura 11 – Imagem de prótese com revestimento por sinterização de beads.	35
Figura 12 – Imagem digital da interface substrato-bead ilustrando a fusão do bead or a porcentagem do empescoçamento.	36
Figura 13 – Componentes com revestimento por plasma spray. (a) sem dano, (b) componente explantado sem o revestimento, (c) fragmentos de revestimento no polietileno.	37
Figura 14 – Componentes acetabulares S-Rom (Arthopor). (A) Cápsula com beads faltando. (B) Inseto com beads aderidos.	38
Figura 15 – Fratura em componente acetabular e tibial com revestimento explantado.	39
Figura 16 – Fotos das amostras com revestimento poroso metálico doadas para estudo. a- Amostra AM05, componente acetabular. b- Amostra AM01, componente acetabular. c- Amostra AM04, haste femoral. d- Amostra AM12, haste femoral.	41
Figura 17 – Etapas da metodologia de trabalho.	42
Figura 18 – Linhas amarelas traçadas manualmente com a plataforma Fiji.	46
Figura 19 – Retângulo com linhas amarelas traçadas manualmente com a plataforma Fiji	47

Figura 20 – Resultado do levantamento de normas técnicas e guias relacionados a próteses de Tícp e Ti-6Al-4V com revestimento poroso metálico	48
Figura 21 – Micrografias do substrato de Titânio comercialmente puro. (a) da Amostra AM1, ampliação original 200x. (b) Amostra AM7, ampliação original 200x.	62
Figura 22 – Micrografias com ampliação original 200x do substrato de liga de Ti6Al4V. Amostras com revestimento realizado por sinterização, (a) AM 3, (b) AM 4, (d) AM 10 e amostras com revestimento por plasma spray (e) AM8 e (f) AM12. A amostra (c) AM 5 não tem informação sobre o método de revestimento.	63
Figura 23 –Figuras do artigo Failure analysis of Ti6Al4V cementless HIP prosthesis (Chao e López, 2007). a- Corte transversal abaixo da fratura de uma haste de quadril com revestimento. b- Microestrutura da região transversal próxima à fratura (200x). c- Microestrutura de barra de Ti6Al4V tratada por 2 h a 705°C e resfriado fora do forno (500 x). d- Tratado por 2 h à 1100°C e resfriado dentro do forno desligado (200 x).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química e temperaturas típicas de transição α e β dos diversos graus do Ti cp.	22
Tabela 2 – Propriedades mecânicas das diversas especificações de graus de Ti cp e da liga Ti-6Al-4V.	24
Tabela 3 – Faixas e efeitos de alguns elementos de liga usados no titânio.	26
Tabela 4 – Características da liga Ti-6Al-4V alterando teor de oxigênio e microestrutura.	30
Tabela 5 – Amostras para avaliação do substrato e revestimento poroso de próteses de quadril.	43
Tabela 6 – Guias e norma relacionadas a próteses não cimentadas.	49
Tabela 7 – Normas com informações relacionadas aos revestimentos metálicos.	51
Quadro 8 – Normas técnicas com informações relacionadas ao titânio puro e liga de titânio.	54
Tabela 9 – Informações do Registro ANVISA relativa às amostras analisadas.	59
Tabela 10 – Resultados de composição química do substrato.	60
Tabela 11 – Resultados da espessura do revestimento das amostras analisadas.	69
Tabela 12 – Resultados da porosidade dos produtos com revestimento por sinterização.	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 Quadril	16
2.2 Próteses de quadril	17
2.2.1 Prótese cimentada	17
2.2.2 Prótese não cimentada	18
2.3 Biomateriais	19
2.4 Titânio	20
2.4.1 Estrutura Cristalina	21
2.4.2 Titânio Comercialmente Puro (Ti cp)	22
2.4.3 Ligas de titânio, estabilizantes α e β	25
2.4.3.1 Liga Ti-6Al-4V	27
2.5 Revestimento	30
2.5.1 Métodos de Fabricação de Revestimento Poroso	31
2.5.1.1 Plasma spray	32
2.5.1.2 CVD (Chemical Vapor Deposition)	33
2.5.1.3 Sinterização de pós metálicos, <i>beads</i> (pó em forma de esferas)	34
2.5.1.4 Características Dimensionais do Revestimento	35
2.5.2 Falhas Relacionadas ao Revestimento	36
3 MATERIAIS e MÉTODOS	40
3.1 Materiais	40
3.1.1 Catálogo de normas técnicas e guias do FDA	40
3.1.2 Dados das amostras	40
3.1.1 Resultados da avaliação de composição química do substrato	40
3.1.2 Amostras para avaliação microestrutural (substrato e revestimento)	40
3.2 Métodos	42
3.2.1 Informações dos produtos conforme Registro ANVISA	43
3.2.3 Normas técnicas, regulamentos e requisitos pertinentes	43
3.2.4 Pontos críticos	44
3.2.5 Avaliação do substrato	44
3.2.5.1 Espectrometria de emissão ótica	44
3.2.5.2 Microscopia ótica (MO)	44

3.2.6 Avaliação do revestimento	45
3.2.6.1 Cálculo da espessura:	46
3.2.6.2 Cálculo da porosidade:	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Levantamento total de normas e guias relacionados ao tema do estudo.....	48
4.1.1 Regulamentação específica FDA relacionadas ao revestimento de próteses.....	49
4.1.2 Normas com descrição da avaliação da adesão do revestimento e caracterização do revestimento poroso metálico	50
4.1.3 Requisitos de composição química de titânio e requisitos microestruturais.....	52
4.1.3.1 Alfa case.....	55
4.1.3.2 Microestrutura com fina dispersão das fases alfa e beta, sem Alpha platelets	56
4.1.3.3 Fase Alfa contínua no contorno de grão	56
4.2 Informações do registro na ANVISA.	58
4.3 Avaliação do Substrato	60
4.3.1 Composição química do substrato	60
4.3.2 Análise microestrutural do substrato	62
4.4 Avaliação do revestimento	68
4.4.1 Espessura.....	69
4.4.2 Porosidade	70
4.5 Pontos críticos	71
4.5.1 Produção	72
4.5.1.1 Limpeza e preparação da superfície	72
4.5.1.2 Revestimento e tratamento térmico	72
4.5.1.3 Geometria e características do revestimento	73
4.5.1.4 Adesão do revestimento	73
4.5.1.5 Validação de processos	74
5 CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

As cirurgias de artroplastia estão entre as cirurgias que proporcionam maiores benefícios para os pacientes, relacionada com a diminuição ou eliminação da dor e aumento da mobilidade do indivíduo (NARAYAN, 2012; SUÑER; TIPPER; EMAMI, 2012).

Com o envelhecimento acelerado da população brasileira, o aumento dos acidentes de trânsito, as altas demandas corpóreas e a melhoria da qualidade de vida da população, estima-se que o uso de próteses ortopédicas seja cada vez mais frequente, não só por idosos, mas também por jovens. Somente as projeções do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) já indicam que a população com mais de 60 anos aumentará de 9% para aproximadamente 30% da população brasileira até 2050 (IBGE, 2008, 2010). Dessa forma, a necessidade de implantes de qualidade, que proporcionem uma longa vida útil, é evidente.

A forma de fixação das próteses de quadril é tema importante na escolha da prótese juntamente com as condições clínicas do paciente. Existem próteses projetadas para fixação com cimento ósseo, geralmente em Poli (Metacrilato de Metila) (PMMA), e próteses com revestimento projetadas para que haja a fixação biológica diretamente ao osso.

A importância dada às próteses com revestimento poroso está amplamente difundida pela possibilidade de fixação das próteses com a condução da osteointegração, sem a necessidade de utilização do cimento ortopédico. A principal indicação dos implantes com revestimento poroso tem sido realizada para pacientes jovens, haja vista a necessidade de uma boa fixação para uma vida útil maior. Para garantir esta osteointegração do implante ao osso, características do revestimento como o controle da porosidade, o tamanho dos poros e a sua distribuição são necessários (BARBAS et al., 2012).

O titânio e as suas ligas tem sido amplamente utilizados em próteses ortopédicas pelas suas características de baixa corrosão e alta biocompatibilidade. Esses materiais são alotrópicos e podem apresentar diferentes microestruturas dependendo da temperatura e taxa de resfriamento em que são processados. As propriedades mecânicas, desgaste e

propriedades de corrosão do material são muito afetadas pelas suas microestruturas (GEETHA et al., 2009).

Além das etapas de limpeza e tratamentos térmicos realizados nos implantes, os revestimentos porosos podem afetar a microestrutura, composição das fases e até as propriedades mecânicas e o desempenho dos produtos (KHOR et al., 2004).

A relevância da análise dos revestimentos porosos e da microestrutura dos implantes metálicos se dá pela falta de informações quanto às características e qualidade destes produtos comercializados no mercado brasileiro, pelo grande número de variáveis que influenciam o processo de produção e do desempenho do produto, pela variedade de normas técnicas com diferentes requisitos e pela observação da literatura sem padrão quanto aos requisitos essenciais e relevância dos mesmos no desempenho das próteses com revestimento.

A importância de se avaliar as características das próteses de quadril com revestimento poroso ficou clara com o estímulo governamental estabelecido para essa tecnologia quando as próteses de quadril e joelho com revestimento poroso foram incluídas na lista de produtos com prioridade para o governo no desenvolvimento do complexo industrial. Atualmente, a lista de produtos prioritários descreve próteses ortopédicas, de forma mais geral (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2010, 2013).

Têm sido reportados na literatura diferentes mecanismos de falha de próteses de quadril em decorrência do revestimento depositado na prótese. Casos como o reportado por Lapaj et al.(2013) de soltura asséptica em decorrência do descolamento do revestimento devem ser investigados e estudados para que falhas deste tipo não ocorram. Também foram verificadas falhas de próteses não cimentadas por fadiga onde ocorreu a fratura da prótese (COOK; THOMAS, 1991; CHAO; LÓPEZ, 2007)

Existem vários atributos e tipos de processos produtivos especiais associados à fabricação destes implantes que necessitam ser verificados, controlados e validados. A verificação das características dos implantes com revestimentos porosos dos implantes de quadril disponíveis no mercado, bem como o entendimento dos atributos, pontos críticos relacionados a esses produtos e a identificação dos potenciais problemas são importantes para a

ANVISA atuar de forma mais eficaz em suas ações para oferecer melhores produtos à população.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o substrato e o revestimento de próteses de quadril fabricadas em liga de Ti-6Al-4V e titânio comercialmente puro (Ti cp) com revestimento poroso metálico bem como realizar levantamento de normas, dados de literatura, problemas reportados na literatura e regulamentos pertinentes ao tema.

A avaliação de 8 produtos foi realizada quanto às informações do registro e quanto à avaliação laboratorial da composição química e da microestrutura. O levantamento das regulamentações, normas técnicas, guias e dados da literatura foram realizados e discutidos para traçar o panorama de normas, pontos críticos e melhorias necessárias, relacionados às próteses de quadril com revestimento poroso metálico.

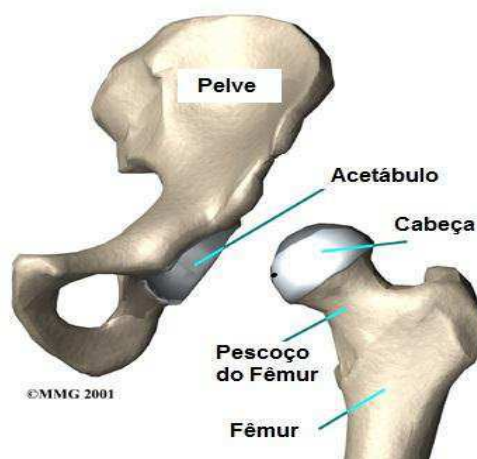
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, apresentaremos uma revisão bibliográfica da literatura das definições e conceitos que são fundamentais ao trabalho.

2.1 Quadril

O quadril é uma articulação do corpo humano complexa e responsável pelos principais movimentos dos membros inferiores, permitindo que o homem se locomova. A Figura 1 ilustra a anatomia do quadril, com suas principais partes. A cabeça femoral é uma superfície esférica localizada na extremidade do fêmur que articula com o acetábulo que é uma cavidade com formato de concha na qual a cabeça femoral articula. Entre a cabeça e o acetábulo existe uma camada de cartilagem que facilita o deslizamento e absorve o impacto da cabeça no acetábulo. O líquido sinovial preenche a cavidade acetabular e desempenha função de lubrificação da articulação.

Figura 1 – Anatomia do quadril.



Fonte: Adaptado de Medical Multimedia Group, 2001.

A articulação do quadril é submetida a cargas diferentes com as diversas atividades cotidianas do homem, como ficar de pé, que variam entre 80% e 100% do peso do corpo, chegando a 300% ao andar devagar e 500% ao descer escadas (BRINCKMANN; FROBIN; LEIVSETH, 2002). Assim, pessoas que tem essa articulação danificada ou prejudicada podem apresentar

dor, interferindo na execução de suas atividades diárias pela própria dor e rigidez da articulação.

A causa mais comum da cirurgia de quadril é a osteoartrite, doença em que a cartilagem da região articular se desgasta levando ao atrito da cabeça femoral com o acetábulo ocorrendo à inflamação do osso. Outras causas são: artrite reumatóide (doença autoimune que leva à inflamação crônica da membrana sinovial), osteonecrose (morte óssea causada pela insuficiência de sangue), fraturas e tumores ósseos (NARAYAN, 2012; NIAMS, 2013).

Quando tratamentos alternativos não permitem mais a melhoria das condições clínicas do paciente, devido à dor e à limitação de movimento, a artroplastia de quadril é indicada. A artroplastia é o procedimento cirúrgico no qual é realizada a substituição parcial ou total da articulação danificada por componentes artificiais, as próteses.

2.2 Próteses de quadril

Durante as últimas décadas um grande e contínuo número de próteses ortopédicas tem sido colocado no mercado com os mais diversos e complexos “designs”. Desde as primeiras artroplastias cimentadas de quadril nos anos 60, constante aparecimento de novos materiais e tecnologias tem sido utilizadas nestes produtos médicos. Considerando ainda as altas taxas de falha de implantes, existem muitas possibilidades de melhoria (BAUER et al., 2013).

Esses vários tipos de próteses de quadril podem ser classificados de várias formas, alguns exemplos: por extensão da cirurgia (parcial ou total); tipo de fixação (cimentada, não cimentada); tipo de material do par tribológico (metal-polímero, cerâmica-polímero, cerâmica-cerâmica, metal-metal).

A classificação quanto à forma de fixação descreve a maneira na qual a prótese é fixada ao osso, utilizando cimento ósseo, chamada de fixação cimentada e a que não utiliza o cimento, fixação não cimentada.

2.2.1 Prótese cimentada

A prótese cimentada é indicada principalmente para pacientes idosos, pacientes com artrite reumatóide e pacientes jovens que tenham saúde comprometida ou qualidade óssea ruim (NIAMS, 2013). A fixação cimentada

ocorre com o auxílio de uma pasta moldável, o cimento ortopédico de PMMA, que é polimerizado no centro cirúrgico em uma reação exotérmica. Esse cimento é utilizado para cimentar a prótese ao osso.

Associado ao cimento ortopédico, historicamente foram relacionados vários problemas como: debris de cimento ortopédico, não fixação óssea e lesões nos tecidos devido às altas temperaturas do cimento, provocadas pela reação exotérmica de polimerização do PMMA, chegando a temperaturas de até mais que 100°C. (GOMES, 2010; WONG; BRONZINO, 2007).

Atualmente as técnicas de cimentação melhoraram bastante, sendo observados estudos que descrevem os riscos de revisão de próteses cimentadas e não cimentadas, a longo prazo, tornaram-se próximas (HAILER; GARELLICK; KÄRRHOLM, 2010). Por isso, boas técnicas de cimentação e resfriamento são essenciais para que não haja comprometimento dos tecidos ao redor do cimento.

Assim, no contexto dos problemas relacionados ao cimento, o mercado e pesquisas na área dos revestimentos porosos para fabricação das próteses não cimentadas foram estimuladas.

2.2.2 Prótese não cimentada

Esta prótese é mais recomendada para pacientes jovens, pacientes ativos e pacientes com boa qualidade óssea. A fixação não cimentada, também chamada de fixação biológica, se baseia na fixação direta ao osso, sendo que crescimento do novo osso ocorre na superfície do implante (NIAMS, 2013).

Assim, existem vários projetos de próteses com superfícies porosas para propiciar o crescimento ósseo para dentro do revestimento, sem a necessidade de utilização do cimento ortopédico. Exemplos de próteses não cimentadas são as próteses com mecanismos de fixação por parafusos, roscas e pinos, além das próteses com revestimento que representam a maior parte das próteses não cimentadas, sendo que, em alguns tipos de próteses, mais de um mecanismo de fixação é utilizado no componente não cimentado.

A desvantagem da fixação não cimentada em próteses com revestimento é a notória dificuldade na remoção do implante, quando esta

remoção é necessária, resultando em dano considerável ao tecido ósseo durante o processo de remoção (WONG; BRONZINO, 2007).

2.3 Biomateriais

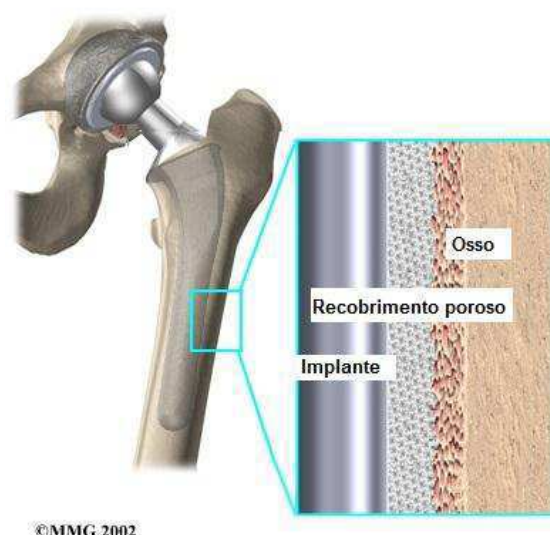
Os principais requisitos para um biomaterial ser utilizado para fabricação de um produto implantável em ortopedia são (GEETHA et al., 2009; PARK; LAKES, 2007):

- Biocompatibilidade, para que não sejam tóxicos e não causem reação inflamatória ou alérgica ao corpo humano.
- Características mecânicas adequadas, para cumprir a função estabelecida;
- Alta resistência à corrosão e baixo desgaste, para que a liberação de íons metálicos e poliméricos não causem alergia, reações tóxicas e soltura do implante.
- Osteointegração, para que a superfície do implante se integre ao osso.
- Esterilização sem que haja comprometimento não aceitável das propriedades do material.

Assim, para fabricação de próteses ortopédicas, muitos biomateriais metálicos são utilizados dadas as características de biocompatibilidade, resistência à corrosão e resistência à fadiga. Entre os metais utilizados para fabricação de implantes, os principais são: aço inoxidável, liga de cobalto-cromo, liga de titânio e o titânio comercialmente puro.

Os materiais de fabricação do substrato e do revestimento poroso, objeto deste trabalho, são o Ti cp e a liga Ti-6Al-4V. O substrato é a base da prótese e está ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Prótese de quadril não cimentada: interface substrato-revestimento.



Fonte: Adaptado de Medical Multimedia Group, 2002.

2.4 Titânio

É um metal de transição (família 4B da tabela periódica) de baixa densidade em relação aos metais usualmente utilizados para fabricação de próteses, como aço inoxidável e ligas de Cobalto-Cromo. Tem boas propriedades de biocompatibilidade e resistência à corrosão pela sua grande facilidade de formar dióxido de titânio (TiO_2) (BATCHELOR e CHANDRASEKARAN, 2004).

Outra vantagem do titânio e suas ligas é o seu módulo de elasticidade (aproximadamente 110GPa), que entre os materiais metálicos mais utilizados é o que mais se aproxima do módulo de elasticidade do osso (10-30GPa). O módulo de elasticidade mais próximo ao osso previne o efeito *stress shielding* de reabsorção óssea. Os aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo tem respectivamente 180GPa e 230GPa de módulo de elasticidade (NIINOMI; NAKAI, 2011).

As propriedades do material são determinadas essencialmente por dois fatores principais: composição química e microestrutura (LEYENS; PETERS, 2003). Esses fatores estão diretamente relacionados com a estrutura cristalina e a temperatura β transus desses materiais, importantes para compreender as características do titânio e a melhor forma de realizar seu processamento.

2.4.1 Estrutura Cristalina

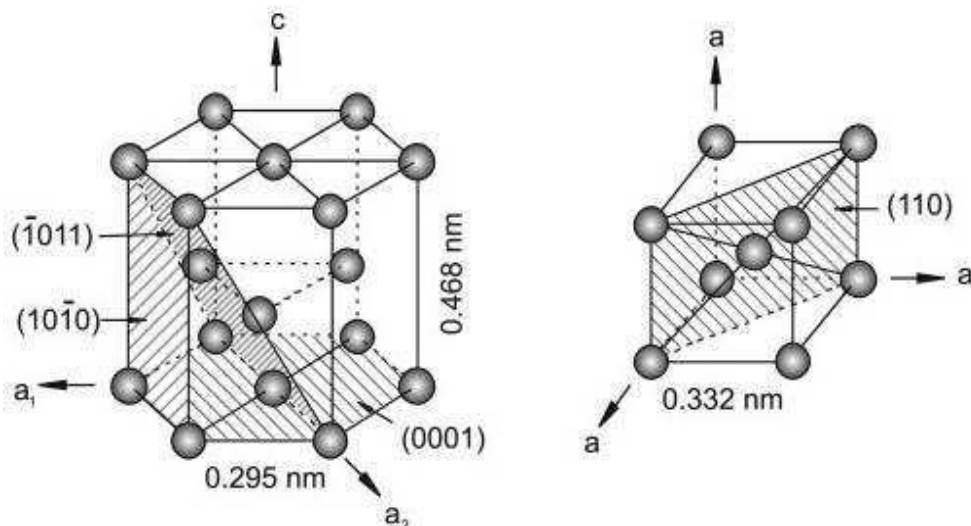
O titânio pode apresentar várias estruturas cristalinas, por isso é chamado de material alotrópico ou que apresenta polimorfismo, transformação de estrutura cristalina.

A estrutura cristalina estável depende da temperatura na qual o material se encontra. À temperatura ambiente, o titânio puro tem estrutura hexagonal compacta (hc), fase alfa. Já à alta temperatura, acima de 882°C, o titânio se transforma e fica com a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), fase β .

A temperatura na qual há essa transformação total da estrutura hc para a ccc, ou seja, existe transformação da fase α para β , é chamada de temperatura β transus. A temperatura abaixo da qual existe só fase alfa é a temperatura α transus (LEYENS; PETERS, 2003; DAVIS, 1990).

A Figura 3 representa as estruturas hexagonal compacta (à esquerda) e cúbica de corpo centrado do titânio (à direita).

Figura 3 – Estrutura cristalina das fases alfa do titânio (hcp) e beta (ccc).



Fonte: LEYENS, PETERS, 2003

A transformação da estrutura cristalina da fase α para a fase β pode ocorrer um pouco acima ou abaixo de 882°C (99,98% Ti), dependendo da quantidade de impurezas e elementos de liga no titânio puro (LEYENS; PETERS, 2003).

Observando a Figura 3 da estrutura cristalina do titânio α e β e calculando-se o fator de empacotamento, obtém-se para o titânio α (hcp), o

fator de empacotamento 0,74% e para o titânio β (ccc) 0,68%. Dessa forma, a densidade do titânio α é maior que β (ccc), o que torna a difusão das impurezas e elementos de liga na fase β ocorrer mais fácil que na fase α (LEYENS; PETERS, 2003; CALLISTER JR, 2011).

2.4.2 Titânio Comercialmente Puro (Ti cp)

Para aplicação em implantes cirúrgicos, o titânio comercialmente puro contém teores maiores que 99,00% de titânio. Existem quatro diferentes graus de Ti cp utilizados para fabricação de implantes cirúrgicos, sendo que estes graus diferem basicamente pela quantidade de oxigênio e ferro. A composição química e as temperaturas α e β transus dos diferentes graus de Ti cp estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do Titânio comercialmente puro (Ti cp) e as temperaturas típicas de transição α e β dos diversos graus do Ti cp.

Descrição da liga	T β	T α	N	C	H	Fe	O	Ti	Norma
	transus típica (°C)	transus típica (°C)	max	max	max	max	max	balanço	
Ti cp grau 1 (recozido)	888	880	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	balanço	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
Ti cp grau 2 (recozido)	913	890	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	balanço	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
Ti cp grau 3 (recozido)	920	900	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	balanço	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
Ti cp grau 4 (recozido)	950	905	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40	balanço	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)

Fonte: Adaptado de DAVIS, 1990; ASTM,2013; ABNT,2001

O oxigênio é intencionalmente colocado para melhorar a propriedade de resistência à tração, sendo então considerado um elemento de liga intersticial. Os outros elementos como carbono e ferro são considerados impurezas por serem trazidos do processo de manufatura (LEYENS; PETERS, 2003).

Entretanto, apesar de Leyens e Peters (2003) descreverem que o ferro é considerado impureza, Davis (1990) descreve que a quantidade de oxigênio e ferro determinam a propriedade de resistência à tração do titânio comercialmente puro, sendo estes elementos adicionados intencionalmente em alguns tipos de titânio que apresentam altas resistências.

É importante observar que os elementos de liga são intencionalmente incluídos para algum propósito, enquanto as impurezas são indesejáveis e, geralmente, provenientes do processo fabril. Assim, dependendo da aplicação, um elemento pode ser intencionalmente adicionado ou não retirado do material, como exemplo o Ferro, que pode ser considerado como elemento de liga para obtenção do titânio grau 4, colocado para aumentar a resistência do Ti cp e pode ser considerado como impureza, quando se deseja uma quantidade pequena do elemento para melhorar as propriedades de deformação, por exemplo.

Observa-se também que quanto maior o grau do titânio, maior a quantidade de elementos intersticiais e maior a temperaturas β transus. Assim, a energia para transformação para fase β é maior, quanto maior os teores de elementos intersticiais.

A quantidade de impurezas e elementos de liga no titânio puro influenciam diretamente nas propriedades mecânicas do material. Pode-se observar que a quantidade de elementos intersticiais descritos nos diferentes graus de Ti cp (Tabela 1) impacta diretamente nas propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas das diversas especificações de graus de Ti cp e da liga Ti-6Al-4V.

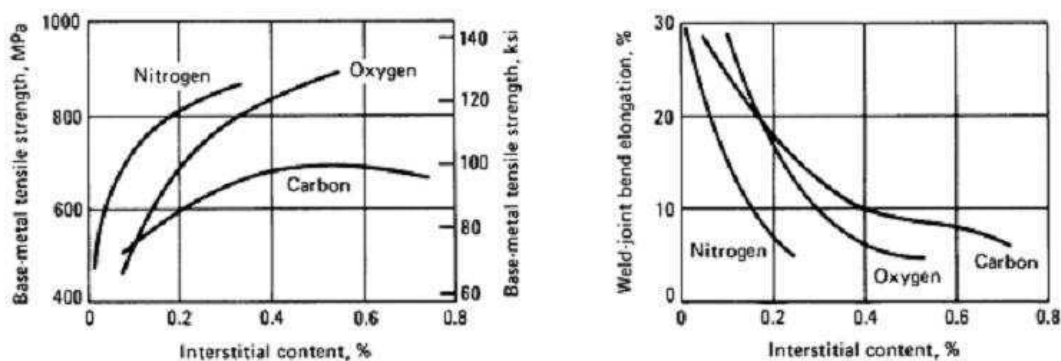
Tipo de fase	Descrição da liga	Resistência à tração (MPa)	Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Norma
α	Ti cp grau 1 (recozido)	240	170	24	102.7	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
	Ti cp grau 2 (recozido)	345	275	20	102.7	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
	Ti cp grau 3 (recozido)	450	380	18	103.4	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
	Ti cp grau 4 (recozido)	550	485	15	104.1	ASTM F 67 (ABNT NBR ISO 5832-2)
$\alpha+\beta$ -	Ti-6Al-4V ELI (recozido)	860–965	795–875	10–15	101–110	ASTM F 136 (ABNT NBR ISO 5832-3)

Fonte: Adaptado de DAVIS, 1990; ASTM,2013a; ABNT,1997; ABNT,2001

A resistência à tração do titânio comercialmente puro varia de 240MPa até 550 MPa, dependendo do grau do Ti cp. É possível observar na Tabela 2 que quanto maior o teor de oxigênio e ferro, maiores as resistências à tração do material. No titânio grau 1, menor teor de oxigênio e ferro, a resistência é a menor, 240MPa. Já no titânio grau 4, resistência à tração é maior que 550MPa.

A Figura 4 ilustra especificamente o efeito do carbono, oxigênio e nitrogênio no aumento da resistência à tração e na diminuição do alongamento do titânio puro.

Figura 4 – Influência dos elementos intersticiais na resistência à tração e no alongamento.



Fonte: DAVIS, 1990

O efeito do aumento da quantidade de elementos residuais intersticiais no titânio é o aumento da resistência e diminuição da ductilidade. Isso ocorre em virtude da ligação química, pois o oxigênio e o nitrogênio formam ligações iônicas e o carbono ligações covalentes.

Assim, com as ligações iônicas fortes, o oxigênio e o nitrogênio intersticialmente na estrutura cristalina, aumentam as resistências à tração, tornando o material mais denso. Já as quantidades de carbono e nitrogênio são mantidas a um mínimo residual, pois fazem com que o material se torne mais frágil.

É possível observar também na Tabela 2 informações das propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V, liga $\alpha+\beta$ - que foi desenvolvida para melhorar as propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro, apresentando uma resistência maior que 860 MPa.

2.4.3 Ligas de titânio, estabilizantes α e β

As ligas de titânio podem ser classificadas de diversas formas. Considerando as fases, são classificadas genericamente em ligas α , $\alpha + \beta$ e β . Existem também subdivisões, como ligas quase α e β metaestável.

As ligas α se constituem apenas da fase α e contém apenas estabilizantes α . As liga quase α contem de 1 a 2% de estabilizantes β com fase β representando de 5 a 10% da liga. Quantidades maiores de estabilizantes β , resultando em 10-30% de fase β são consideradas ligas $\alpha + \beta$. Maiores quantidades ainda de estabilizantes β podem fazer que a fase β se

mantenha mesmo quando rapidamente resfriada e são denominadas ligas metaestável β (LEYENS; PETERS, 2003; GEETHA et al., 2009).

Conforme a influência dos elementos de liga na temperatura β transus, estes são classificados como neutros, α estabilizantes e β estabilizantes. Os elementos α estabilizantes aumentam a temperatura β transus, conseqüentemente aumentam o campo α e os elementos β estabilizantes diminuem a temperatura β transus e assim, aumentam campo β (LEYENS; PETERS, 2003). A Tabela 3 ilustra elementos α estabilizantes e β estabilizantes usados nas ligas de titânio e a Figura 5 contém representação da influência dos estabilizantes no diagrama de fases das ligas de titânio.

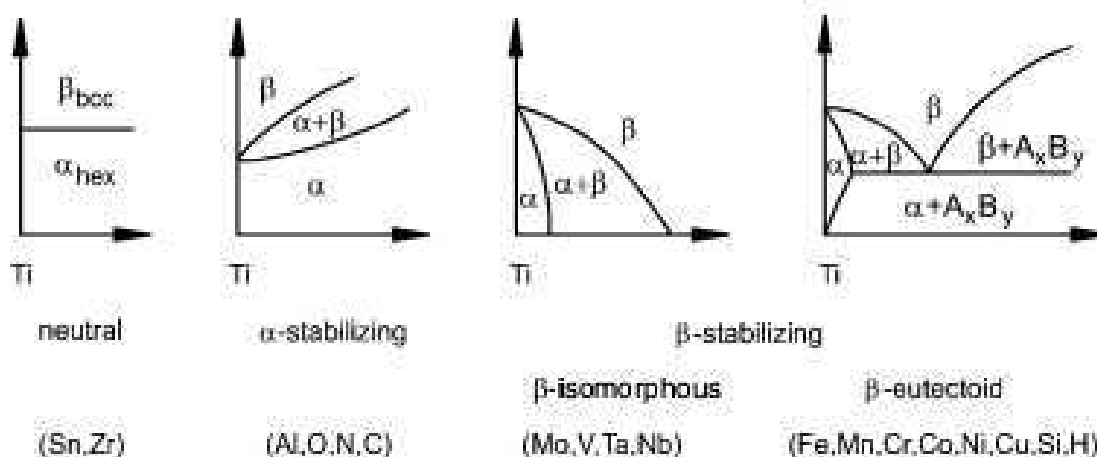
Tabela 3 – Faixas e efeitos de alguns elementos de liga usados no titânio.

Elementos de liga	Faixa aprox. massa%	Efeito na estrutura
Alumínio	2-7	α estabilizante
Estanho	2-6	α estabilizante
Vanádio	2-20	β estabilizante
Molibdênio	2-20	β estabilizante
Cromo	2-12	β estabilizante
Cobre	2-6	β estabilizante
Zircônio	2-8	Aumenta resistência mecânica das fases α e β
Silício	0,05 -1	Aumenta resistência à deformação

Fonte: Traduzido de DAVIS, 1990.

É possível observar na Figura 5 que dependendo dos elementos adicionados à liga, obtêm-se diferentes diagramas de fases, com áreas α , $\alpha + \beta$ e β menores ou maiores. Os estabilizantes β podem ser isomorfos e eutéticos. Os isomorfos, por exemplo: Mo, V, Ta, sendo importantes pela sua alta solubilidade no titânio. Os eutéticos, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H podem com pequenas frações volumétricas levar a formação de intermetálicos.

Figura 5 –Influência dos diferentes estabilizantes no diagrama de fases.



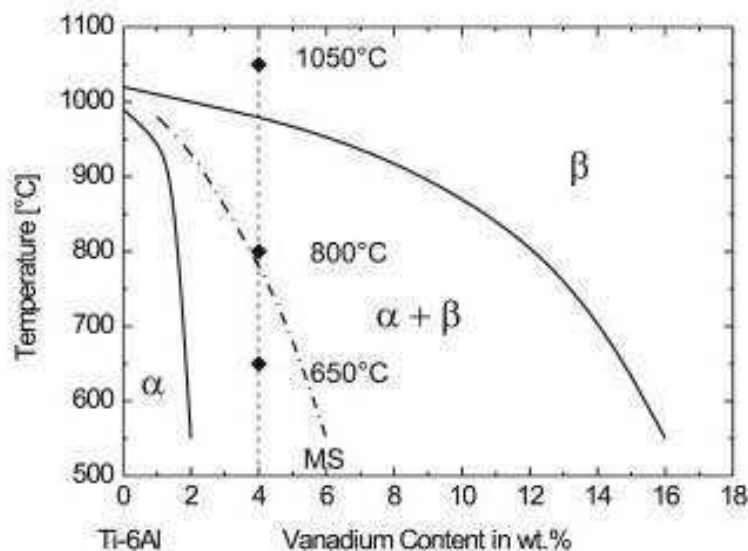
Fonte: LEYENS; PETERS, 2003

Do ponto de vista do processamento algumas propriedades das ligas de titânio como a alta afinidade com o oxigênio, a baixa condutividade térmica, alta capacidade calorífica dificultam a obtenção de produtos com a microestrutura e propriedades desejadas quando trabalhadas a quente. Diferenças na temperatura através do material podem levar a formação de zonas com várias fases, morfologias e dispersões, além de diferentes propriedades mecânicas (MOTYKA et al., 2012).

2.4.3.1 Liga Ti-6Al-4V

A liga Ti-6Al-4V foi uma das primeiras ligas de titânio $\alpha + \beta$ produzidas para melhorar as propriedades do titânio puro (fase α), misturando com 6% de Alumínio (estabilizador de fase α) e 4% de Vanádio (estabilizador fase β). A temperatura β transus da liga Ti-6Al-4V é de 995°C, conforme pode-se observar na Figura 6 traçando linha vertical no teor de 4% de Vanádio no diagrama bidimensional da liga Ti-6Al-4V (LEYENS; PETERS, 2003).

Figura 6 – Diagrama bidimensional da Liga de Ti6Al, com diferentes concentrações de Vanádio.



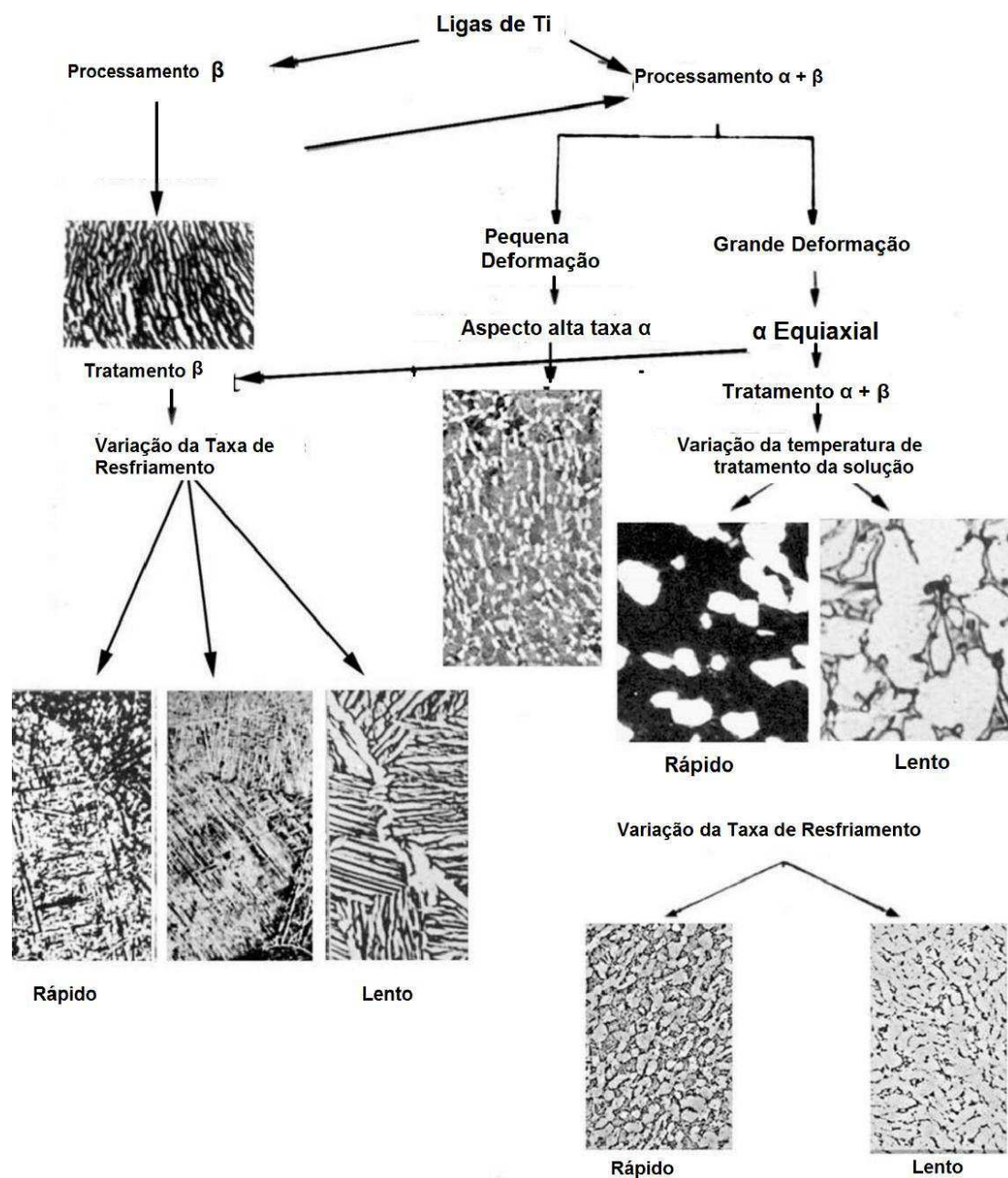
Fonte: LEYENS; PETERS, 2003

Em todas as ligas de titânio, a temperatura β transus desempenha papel central na evolução das microestruturas e é de grande importância tecnológica na determinação dos tratamentos e processos térmicos, conseqüentemente, na determinação das propriedades mecânicas e de desempenho do material.

Os resultados na microestrutura de diferentes processamentos termomecânicos podem ser visualizados na Figura 7 (GEETHA et al., 2009). As ligas processadas ou aquecidas acima da temperatura β transus resultam em uma estrutura acicular ou lamelar e são conhecidas como microestrutura β tratada. Dependendo da taxa de resfriamento, a microestrutura lamelar é mais fina ou grosseira, sendo que quanto mais lento o resfriamento, mais grosseiras as lamelas (Figura 7).

Ao contrário das microestruturas lamelares, as microestruturas equiaxiais são resultantes do processo de recristalização. Assim, as ligas precisam primeiro ser altamente deformadas na região $\alpha + \beta$ para introduzir bastante trabalho a frio no material. Então, quando as ligas de titânio são processadas mecanicamente abaixo de β transus e tratadas termicamente na região $\alpha + \beta$, a microestrutura se apresenta com a mistura de fases α e β equiaxiais (Figura 7).

Figura 7 – Influência do processamento termomecânico no desenvolvimento de várias microestruturas em ligas de titânio alfa beta.



Fonte: Adaptado de GEETHA et al., 2009¹

As diferentes microestruturas têm grande influência no comportamento mecânico das ligas de titânio. Microestruturas equiaxiais têm geralmente alta ductilidade e alta resistência à fadiga, enquanto as estruturas lamelares têm

¹ Adaptado de Progress in Materials Science, 54, M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamania, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, 397–425, Copyright (2008), com permissão de Elsevier.

alta tenacidade à fratura e mais resistência à deformação e crescimento de trincas por fadiga. (LEYENS e PETERS, 2003).

Pode-se observar que o aumento do teor de oxigênio na liga, faz com que as propriedades de resistência à tração aumentem, o que pode ser explicado pelo maior empacotamento e maior densidade da estrutura cristalina.

É possível observar também que a microestrutura equiaxial tem maior resistência à tração e ao escoamento que as estruturas lamelares, que favorecem o agrupamento em camadas que escorregam mais facilmente umas sobre as outras.

Na Tabela 4 pode-se verificar as diferenças nas propriedades mecânicas da liga de Ti-6Al-4V em função do conteúdo de oxigênio e da microestrutura do material.

Tabela 4 – Características da liga Ti-6Al-4V alterando teor de oxigênio e microestrutura.

Quantidade de oxigênio /microestrutura	Tensão no escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Redução da área(%)
0.15–0.2%, equiaxial	951	1020	15	35
0.15–0.2%, lamelar	884	949	13	23
0.13 Max equiaxial	830	903	17	44
0.18–0.2% equiaxial	1068	1096	15	40

Fonte: Adaptado de GEETHA et al., 2009²

2.5 Revestimento

O revestimento é a camada depositada sobre a superfície do implante, com o intuito de promover a formação óssea dentro da superfície irregular do implante. Este processo também é chamado de *bone ingrowth*.

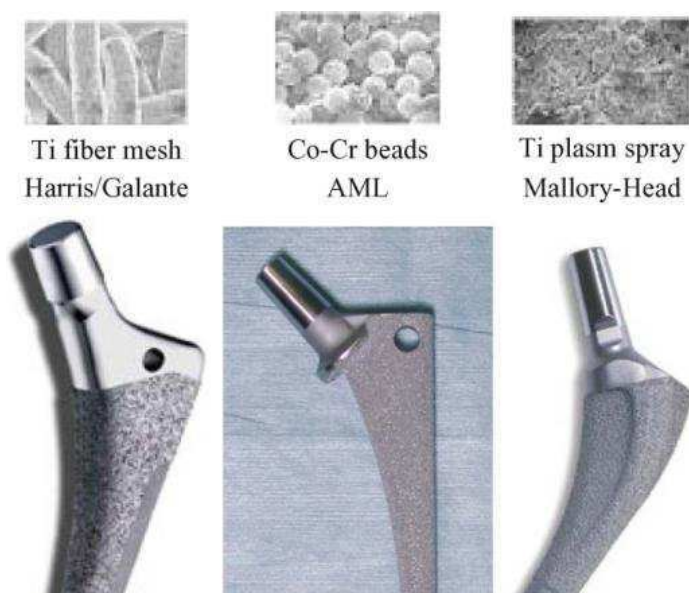
Existem vários materiais utilizados nos revestimentos de implantes ortopédicos, sendo utilizados materiais metálicos e cerâmicos para essa

² Adaptado de Progress in Materials Science, 54, M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamania, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, 397–425, Copyright (2008), com permissão de Elsevier.

aplicação. Entre os principais materiais metálicos estão: Liga de cobalto-cromo conforme norma ASTM F75, liga de titânio conforme ASTM F136 e titânio comercialmente puro ASTM 67. O tântalo também tem sido utilizado mais recentemente para este tipo de aplicação. Entre os materiais cerâmicos, a hidroxiapatita é o material mais utilizado para fabricação de revestimentos em implantes ortopédicos.

O titânio é frequentemente utilizado para revestimentos porosos, por meio de sinterização de *beads*, revestimentos de malhas de fibras metálicas e plasma spray de titânio puro e liga de titânio. Alguns tipos de revestimento podem ser visualizados nas hastes femorais da Figura 8.

Figura 8 – Hastes de quadril com três tipos de revestimento.



Fonte: YAMADA et al., 2009

2.5.1 Métodos de Fabricação de Revestimento Poroso

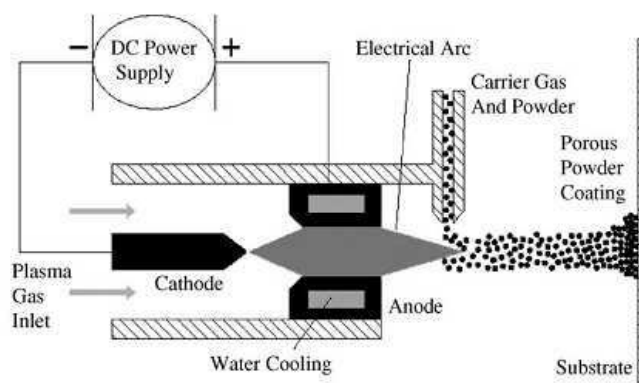
Os métodos de revestimentos porosos são classificados de forma de geral em: célula fechada e célula aberta (MATASSI et al., 2013). Considerando a necessidade funcional de interconexão dos poros e outras características dimensionais importantes para propiciar o crescimento ósseo no revestimento poroso, os métodos de fabricação de célula aberta são os mais adequados para a produção de implantes de artroplastia não cimentados. Dessa forma,

segue descrição dos principais métodos utilizados para produção dos revestimentos de implantes não cimentados.

2.5.1.1 Plasma spray

O processo de fabricação do revestimento por plasma spray é um dos mais utilizados. Neste processo, um arco elétrico é gerado entre dois eletrodos resfriados em uma pistola. O arco aquece o gás a temperaturas extremamente altas, por volta de 20.000°C, ionizando-o e formando o jato de plasma. Os gases são acelerados pela enorme expansão em volume e passa pelo anodo à alta temperatura. O pó do revestimento é injetado no fluxo de plasma usando um gás que acelera e à alta velocidade funde e impacta o substrato com alta energia cinética. A Figura 9 representa este processo de revestimento.

Figura 9 – Ilustração de um processo de revestimento por plasma.



Fonte: RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006.

Revestimentos diversos com vários graus de porosidade podem ser criados ajustando os parâmetros do spray. Normalmente utiliza-se atmosfera inerte, como vácuo, para evitar interações do plasma com pó e substrato (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006).

Este processo de revestimento é realizado normalmente com pós metálicos de titânio comercialmente puro (Ti cp) ou liga de titânio, exemplo Ti6Al4V, liga de cobalto-cromo e hidroxiapatita. O pó metálico é fundido em plasma e propulsionado na direção do substrato, na região do implante que se deseja incluir o revestimento.

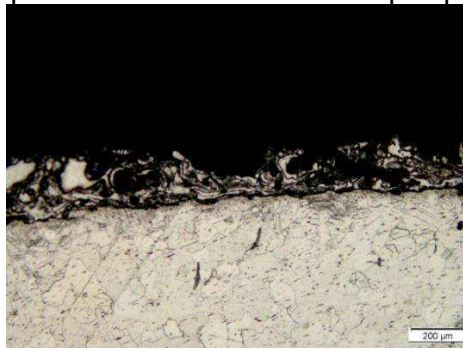
Acima de 600°C, o titânio passa a ser extremamente reativo, sendo ávido por gases como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Por esse motivo, foram

desenvolvidos equipamentos que são utilizados no processo de fundição com ambiente inerte, vácuo ou sob presença de gases inertes. A não observância destes cuidados levam à contaminação do titânio líquido (fundido) e a um aumento considerável do risco de explosão durante o processo de fundição (BAUER, 2007).

O gás argônio é muito utilizado como gás de arraste para que não haja reação com o substrato e as partículas de pó metálico (BENTO, 2000). A adesão do revestimento é obtida pelo impacto e solidificação das partículas fundidas no substrato.

A desvantagem dos métodos de spray é a dificuldade de se controlar características de tamanho de poro, volume e outras características dimensionais nesse processo. Ilustração de revestimento de plasma spray pode ser verificada na Figura 10.

Figura 10 – Imagem de prótese com revestimento por plasma.



Fonte: Própria.

2.5.1.2 CVD (Chemical Vapor Deposition)

É um processo que envolve reações químicas entre reagentes químicos na fase gasosa e a superfície da amostra resultando na deposição de um composto não volátil no substrato. A sequência de passos que ocorrem em todo processo CVD é (LIU; CHU; DING, 2004):

- 1) Transporte convectivo e difusivo dos reagentes de gás;
- 2) Reações químicas na fase gasosa produzindo novos compostos e subprodutos.
- 3) Transporte dos reagentes iniciais para a superfície do substrato;
- 4) Adsorção (química e física) e difusão desses compostos na superfície do substrato;

- 5) Reações heterogêneas catalisadas pela superfície, levando à formação do filme;
- 6) Dessorção dos subprodutos voláteis após as reações de superfície;
- 7) Transporte convectivo e difusivo dos subprodutos da reação para fora da área de reação.

O processo de CVD é um processo de interesse da indústria para fabricação de dispositivos de microeletrônica ou de revestimento de objetos com geometrias complexas e tem sido também amplamente usado na modificação de propriedades mecânicas e biológicas do titânio e suas ligas.

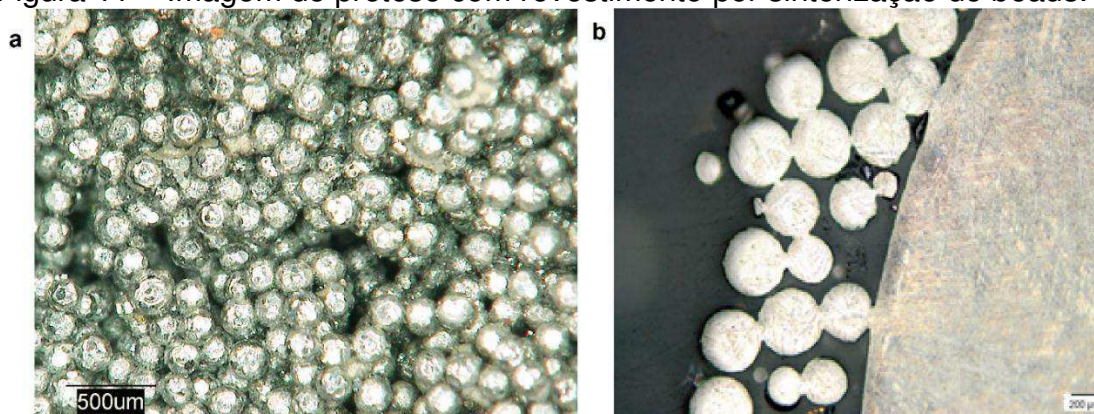
2.5.1.3 Sinterização de pós metálicos, *beads* (pó em forma de esferas)

Este processo também é conhecido como metalurgia do pó. A preparação da sinterização se dá pela disposição dos *beads* no substrato (partículas de pó em forma de esferas), compactação e ligação ou pré-sinterização e depois a sinterização. A sinterização é um processo que ocorre à alta temperatura, mas à temperatura abaixo da temperatura de fusão, que provoca a ligação das partículas umas com as outras com somente uma pequena alteração na geometria (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006).

A temperatura de fusão do titânio puro é 1668°C e o intervalo de temperatura de fusão das ligas de titânio varia de 1668°C -1760°C que requer equipamentos especiais como a fonte de calor, sendo utilizados a indução eletromagnética ou o arco voltaico.

O revestimento realizado por sinterização de partículas esféricas possibilita a visualização das esferas de pó do revestimento com áreas de contato e facilita o cálculo da porosidade conforme a norma ASTM F1854. A Figura 11 ilustra um componente acetabular com revestimento de pós metálico por sinterização.

Figura 11 – Imagem de prótese com revestimento por sinterização de beads.



Fonte: Própria

2.5.1.4 Características Dimensionais do Revestimento

Um grande número de publicações está disponível na literatura e descrevem as características de geometria, topografia dos revestimentos. Entretanto, várias informações e diferentes abordagens são realizadas para descrever as características ideais dos revestimentos.

A porosidade é um fator crítico no crescimento e integração de um tecido em um implante, principalmente a superfície externa de contato com o tecido ósseo. Assim, o crescimento ósseo (*bone ingrowth*) pode ocorrer nas próteses com revestimento com diâmetros de poros maiores que $25\mu\text{m}$, que é o tamanho requerido para acomodar o osteon, unidade estrutural do osso cortical formada de lamelas concêntricas de osso e vasos sanguíneos. A melhor faixa de tamanho de poros é de 100 a $350\mu\text{m}$ com poros interconectados com tamanho similar de abertura. (WONG; BRONZINO, 2007)

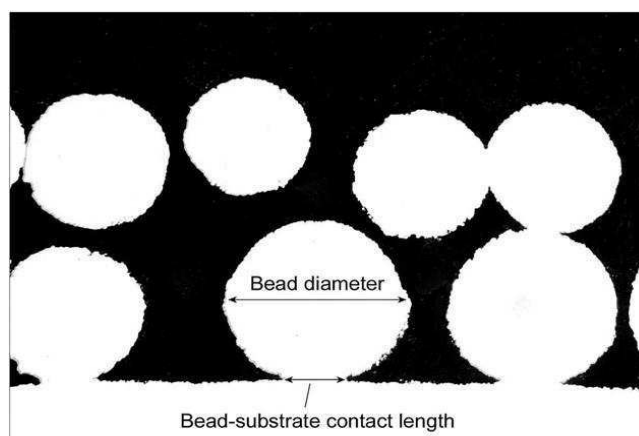
Conforme guia do FDA (FDA, 2000) os implantes de ombro fabricados em liga de Ti-6Al-4V com revestimento poroso de *beads*, fibras de titânio puro ou liga de titânio e pó de titânio puro devem apresentar uma porosidade volumétrica entre 30 e 70% e uma média de tamanho de poros de 100 a $1.000\mu\text{m}$, interconectividade dos poros e espessura de revestimento entre 500 e $1.500\mu\text{m}$.

Os critérios da estrutura do titânio poroso adotados por BARBAS et al.(2012) baseados na literatura para desenvolvimento de substitutos ósseos foram tamanho de poros maiores que $100\mu\text{m}$ para facilitar a colonização óssea e porosidade em média de 50 a 70%.

É reconhecido o tamanho das interconexões dos poros como um fator crítico no crescimento ósseo, além de que vários estudos têm sido realizados neste tema. Mesmo que o tamanho ótimo dos poros continue indefinido, existe consenso de que tamanhos de poros devem estar entre 100 e 400 μ m. (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006)

A Figura 12 ilustra o tamanho do *bead* e a área de contato. O estudo de Swarts, Kop e Phillips (2012) constatou que quanto menor o tamanho do *bead* de Ti-6Al-4V, maior a área de contato, mas essa associação não foi considerada forte.

Figura 12 – Imagem digital da interface substrato-bead ilustrando a fusão do bead or a porcentagem do empescoçamento.



Fonte: SWARTS, KOP e PHILLIPS, 2012.³

2.5.2 Falhas Relacionadas ao Revestimento

As principais falhas verificadas na literatura estão relacionadas à fadiga e quebra do implante e ao descolamento do revestimento da superfície do implante. Lapaj et al.(2013) relataram casos de descolamento do revestimento de plasma spray de titânio puro do componente acetabular que causou a soltura asséptica do implante. Em investigação do componente explantado, a causa do descolamento não foi identificada. Na Figura 13(a), observa-se o componente acetabular com revestimento, sem danos, em 13(b) o componente

³ Reimpresso de The Journal of Arthroplasty, Vol 27 Nº 10 2012, Eric Swarts, Alan M. Kop and Michael Phillips, What are the Predictors for Bead Shedding in Porous-Coated Hip and Knee Arthroplasties? An Implant Retrieval Study, 1789 – 1795, Copyright (2012), com permissão de Elsevier.

acetabular explantado e 13(c) é possível observar fragmentos de revestimento que descolaram do componente acetabular e migraram para o componente de polietileno.

Figura 13 – Componentes com revestimento por plasma spray. (a) sem dano, (b) componente explantado sem o revestimento, (c) fragmentos de revestimento no polietileno.

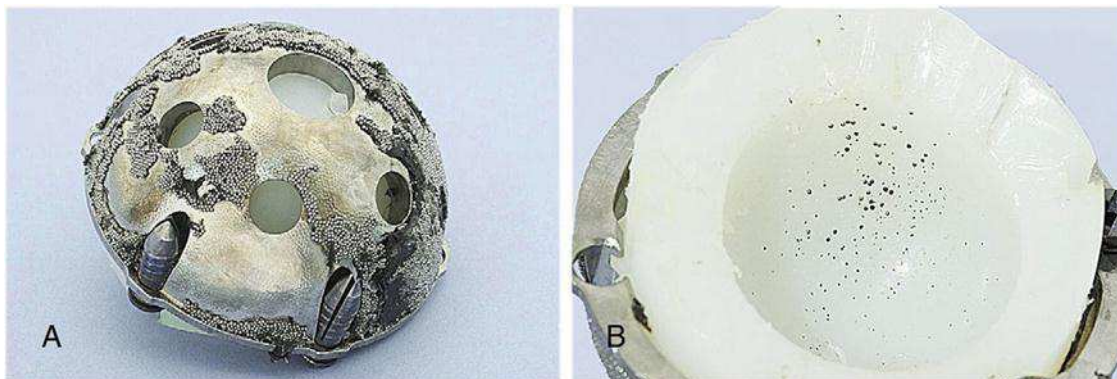


Fonte: Lapaj et al.,2013⁴

O Estudo retrospectivo realizado por Swarts, Kop e Phillips (2012) baseado no Registro Nacional de Artroplastias Australiano analisou a soltura de *beads* em artroplastias de quadril e joelho com implantes com revestimento poroso de *bead* e concluiu que o principal fator relacionado à soltura ou descolamento do *bead* é a porcentagem da área de contato entre substrato e *bead*. Outros fatores que influenciam na perda dos *beads* são fusão do *bead*, tamanho do *bead*, tipo de componente (acetabular ou joelho), soltura do componente e tempo no local, em ordem decrescente de importância. A Figura 14 ilustra um componente acetabular com descolamento de *beads* e sua migração para o inserto de polietileno. Esse descolamento pode resultar em outros potenciais eventos adversos como o aumento do desgaste do polietileno, aumento da liberação de íons metálicos e metalose, reação dos tecidos e ativação das células gigantes e redução funcional mecânica (SWARTS, KOP e PHILLIPS, 2012).

⁴ Reimpresso de Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 17(2013), Łukasz Łapaj, Jacek Markuszewski, Tomasz Rybak, Małgorzata Wierusz-Kozłowska, Debonding of porous coating of a threaded acetabular component: Retrieval analysis, 107 –111, Copyright (2012), com permissão de Elsevier.

Figura 14 – Componentes acetabulares S-Rom (Arthopor). (A) Cápsula com beads faltando. (B) Inserto com beads aderidos.



Fonte: SWARTS, KOP e PHILLIPS, 2012.⁵

Manaley et al. 1987 apud LAPAJ et al., 2013 descreve que a resistência entre revestimento e osso pode ser maior que a resistência da adesão do revestimento e substrato no caso do revestimento por sinterização. Diferente de plasma que a resistência do substrato-revestimento é maior. A resistência do revestimento por plasma spray poroso é reduzido se vazios entre o substrato da cápsula e o revestimento estiverem presentes, porque assim a fase de iniciação da trinca é ignorada.

Segundo Smith 1994 apud LAPAJ et al., 2013, existe redução da vida em fadiga dos revestimentos nos casos que existem fundição e obtenção de poros superficiais, jateamento realizado anteriormente à aplicação de plasma spray e também após o tratamento térmico. Os dois primeiros ocorrem pelo aumento das tensões e o último pela alteração de microestrutura da liga.

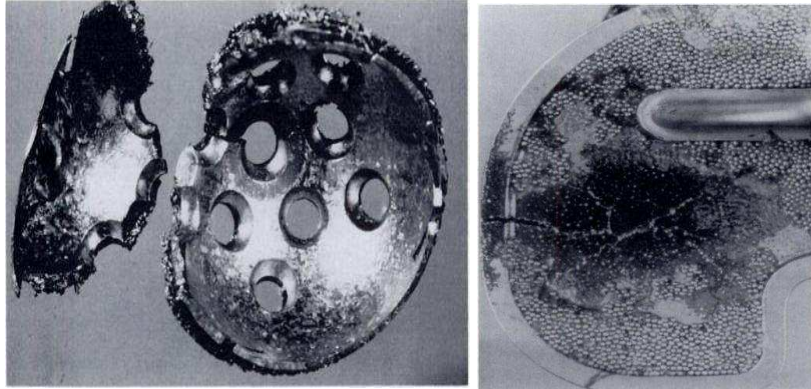
Conforme Kuroda e Clyne (1991), o módulo de elasticidade do revestimento por plasma spray é aproximadamente um terço do material do substrato. Assim, Lapaj et al.(2013) considera que isso pode contribuir para a iniciação de uma trinca.

Cook e Thomas (1991) analisaram a causa de falha de cinco próteses não cimentadas com revestimentos porosos e constataram que o mecanismo de falha em todos os casos foi à fadiga. O revestimento poroso e processos

⁵ Reimpresso de The Journal of Arthroplasty, Vol 27 Nº 10 2012, Eric Swarts, Alan M. Kop and Michael Phillips, What are the Predictors for Bead Shedding in Porous-Coated Hip and Knee Arthroplasties? An Implant Retrieval Study, 1789 – 1795, Copyright (2012), com permissão de Elsevier

utilizados para fabricação resultaram em enfraquecimento e redução da espessura do substrato. Fatores adicionais foram à concentração de tensão, devido ao crescimento ósseo localizado e algumas características de projeto dos implantes. A Figura 15 apresenta um componente acetabular e uma base tibial fraturada.

Figura 15 – Fratura em componente acetabular e tibial com revestimento explantado.



Fonte: COOK ; THOMAS,1991

3 MATERIAIS e MÉTODOS

Neste capítulo, apresentaremos os materiais, a metodologia e as técnicas de análises utilizadas para elaboração deste trabalho.

3.1 Materiais

3.1.1 Catálogo de normas técnicas e guias do FDA

Normas técnicas ABNT, ASTM e ISO, além de guias do FDA.

3.1.2 Dados das amostras

Informações referentes à composição química do substrato, do revestimento e os métodos de fabricação do revestimento foram verificadas nos processos de registro da ANVISA.

3.1.1 Resultados da avaliação de composição química do substrato

Resultados dos ensaios de composição química realizados pelo laboratório LAMEF foram utilizados.

Foi concedida pela ANVISA, instituição que adquiriu as amostras, autorização para utilização dos resultados das análises de composição química da avaliação do Projeto de monitoramento de implantes ortopédicos da ANVISA e doação das partes das amostras restantes para estudo.

3.1.2 Amostras para avaliação microestrutural (substrato e revestimento)

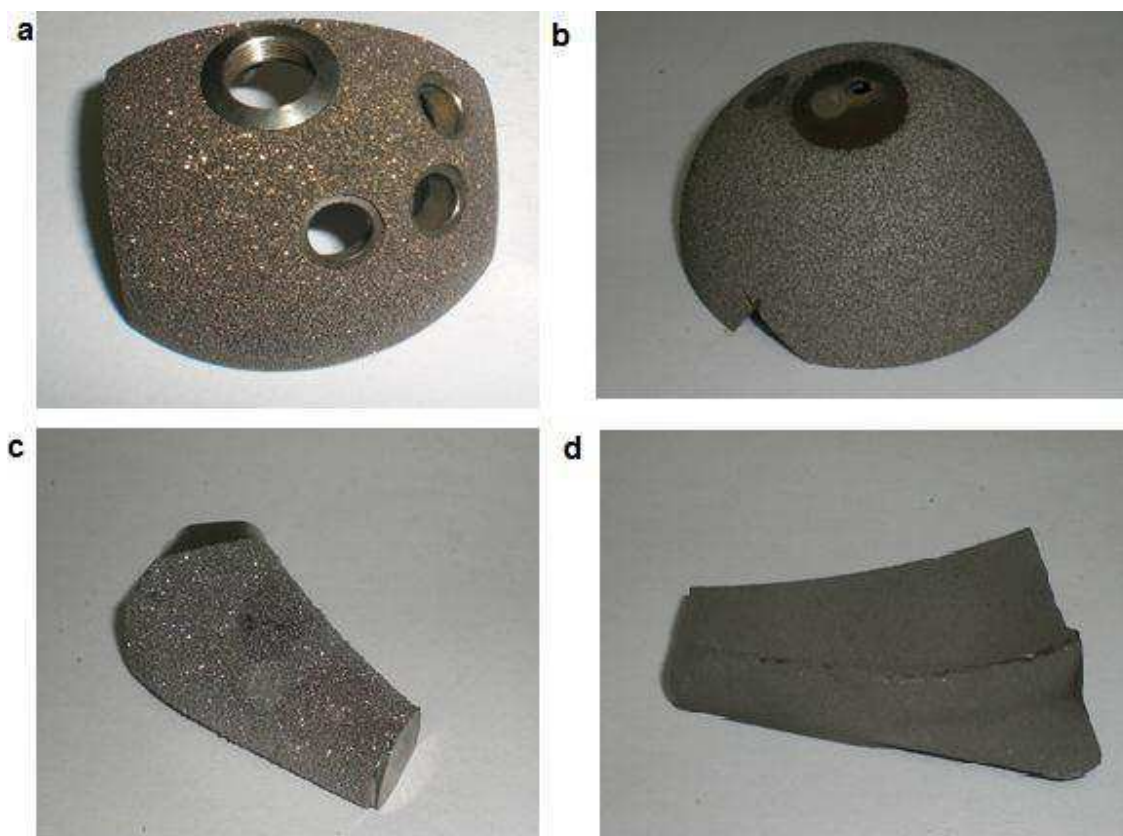
Para avaliação microestrutural do substrato e do revestimento poroso metálico de componentes de próteses de quadril não cimentadas, fabricadas em liga de titânio (Ti CP e Ti-6Al-4V) foram utilizados 8 componentes de próteses de quadril com revestimento poroso metálico (haste e componente acetabular) que sobraram da avaliação do Projeto de monitoramento de implantes ortopédicos da ANVISA, realizado em parceria com o Grupo Hospitalar Conceição (GHC).

Dos 8 componentes, 3 foram de fabricantes nacionais e 4 de fabricantes estrangeiros, sendo que um fabricante estrangeiro teve duas

amostras analisadas, uma de haste (AM4) e outra de componente acetabular (AM3).

Segue na Figura 16, quatro ilustrações exemplificativas das amostras doadas, componentes acetabulares e hastes de quadril não cimentadas com revestimento poroso metálico utilizadas para avaliação do substrato e revestimento.

Figura 16 – Fotos das amostras com revestimento poroso metálico doadas para estudo. a- Amostra AM05, componente acetabular. b- Amostra AM01, componente acetabular. c- Amostra AM04, haste femoral. d- Amostra AM12, haste femoral.

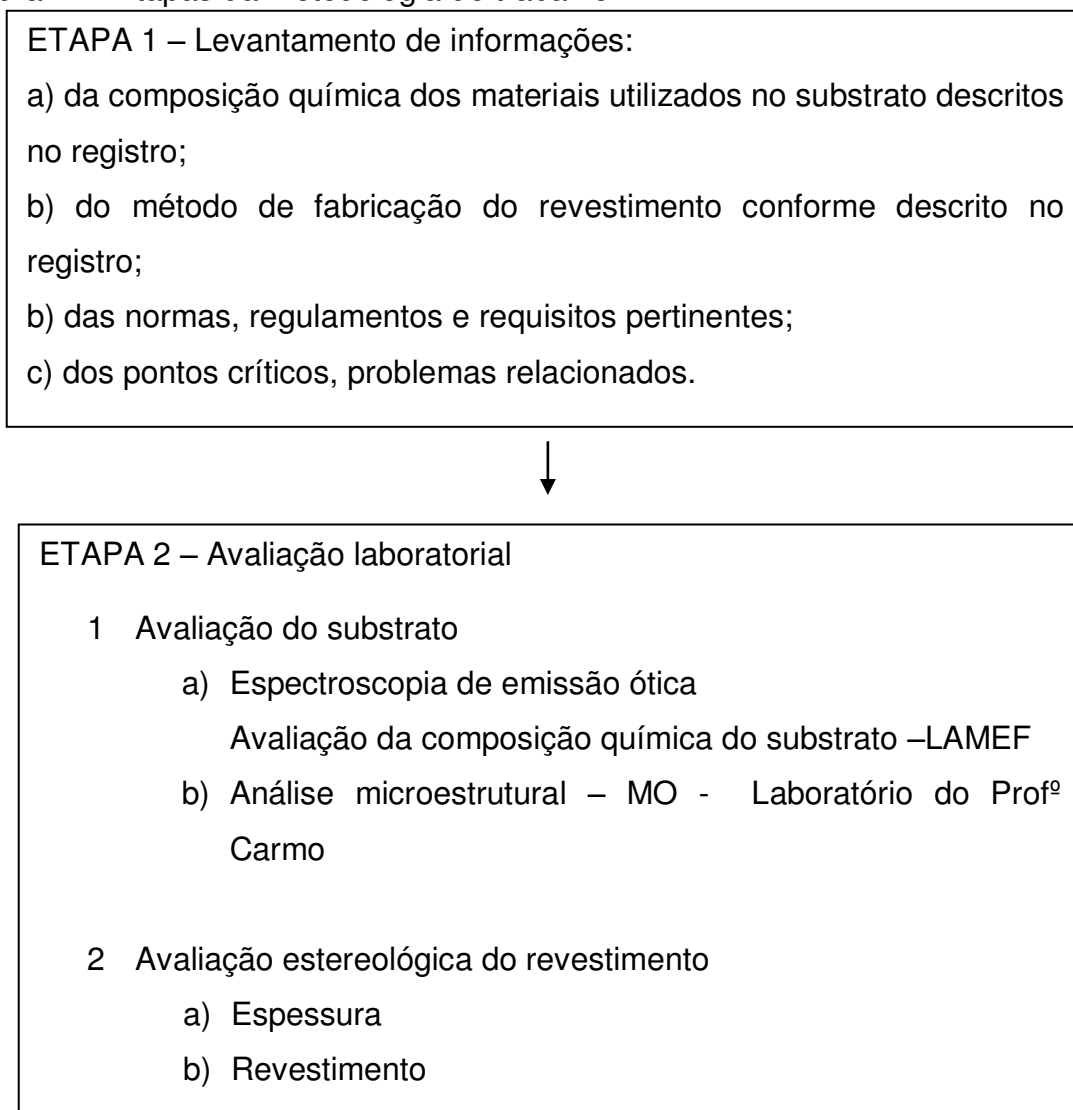


Fonte: Própria.

3.2 Métodos

A metodologia foi dividida em duas partes principais: a primeira de levantamento de informações considerando o Registro ANVISA, as normas técnicas e regulamentos e aos pontos críticos identificados na literatura; a segunda de avaliação laboratorial do substrato e revestimento. A Figura 17 apresenta as etapas da metodologia do trabalho.

Figura 17– Etapas da metodologia de trabalho.



Fonte: Própria

3.2.1 Informações dos produtos conforme Registro ANVISA

As informações de composição química do substrato e do revestimento das amostras de próteses, além do método utilizado para fabricação do revestimento foram pesquisadas por meio de consulta aos processos de registro ANVISA dos produtos analisados.

Os números dos processos foram obtidos a partir do nº do registro ANVISA das rotulagens dos produtos.

3.2.2 Codificação das amostras

Códigos de identificação dos fabricantes foram elaborados de forma a preservar os nomes dos fabricantes, mas possibilitando identificar a origem do produto de fabricante nacional (N) ou fabricante estrangeiro (E) e o número correspondendo a um fabricante diferente. A Tabela 5 descreve as amostras utilizadas para avaliação.

Tabela 5 – Amostras para avaliação do substrato e revestimento poroso de próteses de quadril.

Item	Código	Código do fabricante	Tipo de produto
1	AM1	N1	Componente acetabular
2	AM3	E1	Componente acetabular
3	AM4	E1	Haste
4	AM5	E2	Componente acetabular
5	AM7	N2	Componente acetabular
6	AM8	N3	Componente acetabular
7	AM10	E3	Componente acetabular
8	AM12	E4	Haste

Fonte própria.

3.2.3 Normas técnicas, regulamentos e requisitos pertinentes

Para o levantamento das normas técnicas existentes relativas ao titânio comercialmente puro Ti cp e da liga de titânio Ti-6Al-4V para utilização em implantes cirúrgicos foi realizada pesquisa das normas técnicas nas bases de

dados: ASTM, ABNT, ISO e FDA, por palavras-chave: Titânio, Ti-6Al-4V, forjado, material, revestimento, revestimento, não cimentado, nos idiomas português e inglês.

3.2.4 Pontos críticos

Para o levantamento dos pontos críticos relacionados com o revestimento poroso metálico, foram realizadas pesquisas na literatura científica relacionadas a problemas e falhas descritas em artigos, Registros Nacionais de Artroplastia e por autoridades sanitárias.

3.2.5 Avaliação do substrato

A avaliação laboratorial do substrato das amostras de próteses de quadril foi realizada quanto à composição química do material e quanto à microestrutura.

3.2.5.1 Espectrometria de emissão ótica

Análise da composição química do substrato foi realizada no laboratório LAMEF com Espectrômetro de Emissão Ótica Quantron/Magellan.

Foi realizado corte transversal no produto com disco de corte para materiais não ferrosos. Após o corte foi realizado lixamento com lixa 80 para adquirir uma amostra plana. Em cada amostra foram realizadas três análises e a média aritmética foi calculada.

3.2.5.2 Microscopia ótica (MO)

Para visualização e determinação das características microestruturais da amostra (análise do substrato), bem como das características estereológicas do revestimento (análise do revestimento) foi utilizado Microscópio ótico Olympus BX51 do Laboratório pessoal do Prof^o Carmo Pelliciani.

A mesma amostra foi utilizada para as duas avaliações de microscopia ótica (substrato e revestimento).

Para avaliação do substrato, a foto foi tirada da superfície mais interna da prótese e para avaliação das características estereológicas do revestimento a foto foi tirada da interface do substrato com revestimento, de forma que toda a espessura do revestimento ficasse retratada na imagem.

A preparação foi realizada conforme as Boas Técnicas de Preparação Metalográfica descritas nas normas ASTM E3, destacando os cuidados com corte, embutimento, polimento.

Foi realizado corte transversal do implante com revestimento de forma que pudesse ser visualizada a amostra do interior do substrato até a região mais externa do revestimento.

Na preparação dos corpos de prova foi utilizada uma cortadeira com disco abrasivo de carboneto de silício (para materiais não ferrosos) e água para resfriamento. Material para embutimento e compactação (resina epóxi), lixas (120, 220, 320, 400 e 600), soluções e pano com diamante para polimento mecânico da amostra foram utilizados. Ataque químico foi realizado com solução de Kroll.

As amostras foram avaliadas em aumento de 200x no microscópio ótico e comparadas com critérios de microestrutura das normas de titânio puro e liga de titânio, Ti-6Al-4V.

3.2.6 Avaliação do revestimento

A avaliação do revestimento foi realizada com a caracterização da espessura e porosidade do revestimento conforme norma ASTM F1854.

Tanto para o cálculo da espessura do revestimento como para o cálculo da porosidade foram utilizadas imagens da microestrutura obtidas conforme descrição do item de Microscopia ótica.

A análise das imagens foi realizada com a plataforma aberta Fiji para análise de imagens científicas baseada no software ImageJ (SCHINDELIN et al., 2012). A norma ASTM F 1854 prevê o uso das análises de imagens automáticas, considerando que as técnicas automáticas sejam comparáveis às técnicas manuais.

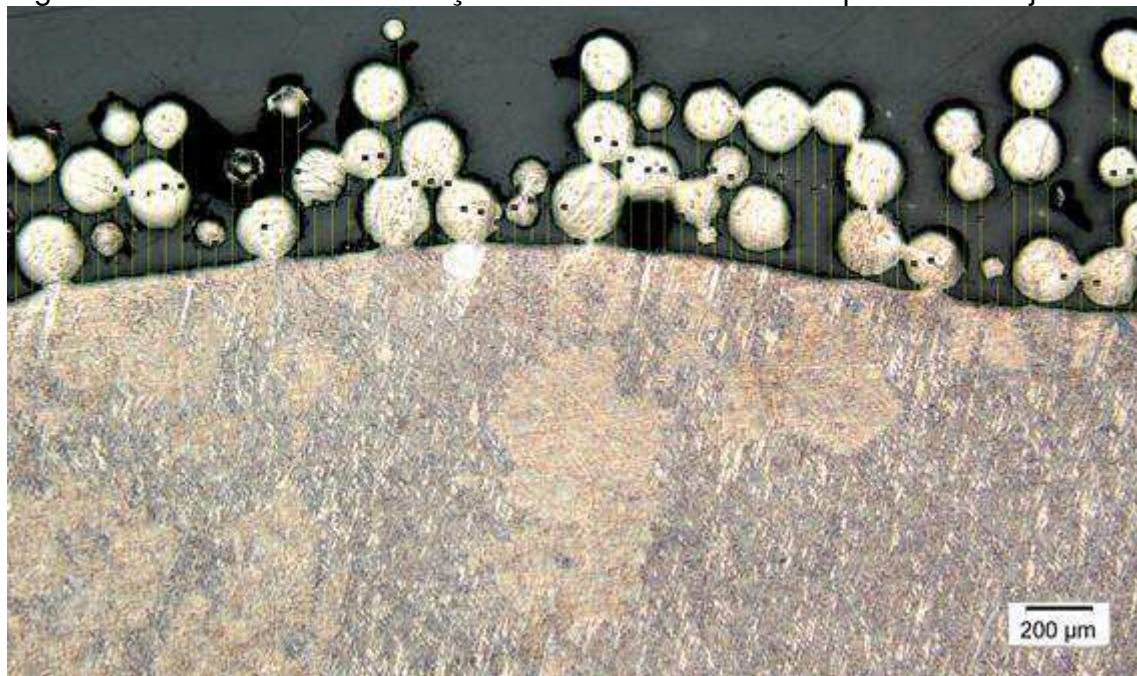
3.2.6.1 Cálculo da espessura:

Nas imagens com a superfície inclinada foi realizada rotação das imagens para deixá-las mais próxima possível da horizontal. Com o software, linhas perpendiculares (grid) à superfície do substrato, foram traçadas a cada $50\mu\text{m}$. Manualmente foram traçadas linhas com início no substrato até o ponto de encontro da linha perpendicular (grid) com o ponto mais externo do revestimento. A Figura 18 ilustra as linhas amarelas traçadas manualmente.

O cálculo da espessura média de cada imagem (campo) foi realizado, com o software, sendo o somatório das espessuras a cada $50\mu\text{m}$ dividido pelo número de medidas, considerando a amplitude da imagem.

Em cada amostra foram realizadas medições em dois campos (2 imagens) e foi realizada a média aritmética para obtenção da espessura média.

Figura 18– Linhas amarelas traçadas manualmente com a plataforma Fiji.



Fonte: Própria

3.2.6.2 Cálculo da porosidade:

As imagens foram convertidas para 8bits pelo software Fiji para facilitar as marcações das regiões com revestimento das regiões sem revestimento. Quando necessário, uma rotação das imagens foi realizada para deixá-las mais próximas possível da horizontal. Marcação da área de interesse para avaliação

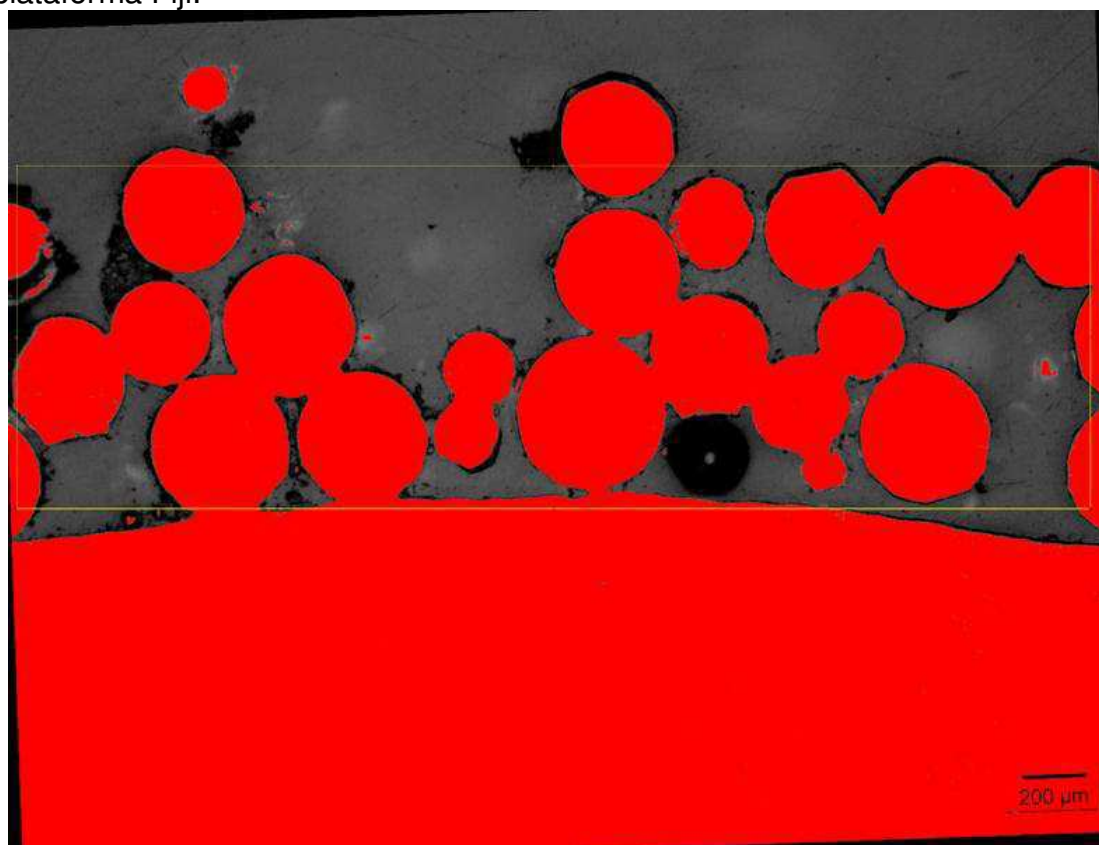
do revestimento foi realizada com a função “*Threshold*”. A seleção do revestimento foi realizada com a função “*Retangular*”.

A Figura 19 ilustra retângulo traçado para selecionar a área do revestimento a ser calculada a porosidade com a área das partículas, em vermelho e vazios em preto.

O software Fiji calcula a porcentagem da área total (retângulo) que está em vermelho (x). Dessa forma, para o cálculo da porosidade, foi realizado o cálculo $1 - x$, para determinar a área sem revestimento dividida marcada dentro do retângulo.

Em cada amostra foram realizadas medições em dois campos (2 imagens) e realizada a média aritmética para obtenção da porosidade média.

Figura 19 – Retângulo com linhas amarelas traçadas manualmente com a plataforma Fiji.



Fonte: Própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

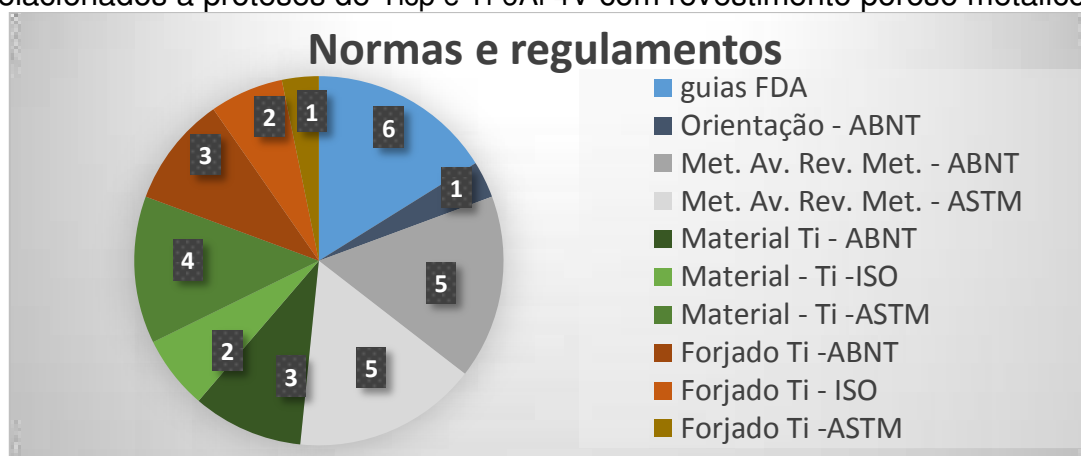
Neste capítulo, faremos a apresentação dos resultados obtidos da avaliação das amostras deste trabalho em conjunto com as regulamentações e normas técnicas.

4.1 Levantamento total de normas e guias relacionados ao tema do estudo.

Na pesquisa realizada foram identificadas ao total 32 normas/regulamentos/ guias, apresentados na Figura 20.

Em azul temos no total 7 documentos, sendo 6 guias do FDA e 1 norma de orientação da ABNT. O próximo item apresentará discussão apenas desses documentos, representados em azul. Em cinza temos 10 normas referentes à metodologia de avaliação do revestimento. Em verde, temos 9 normas relacionadas ao material Ti cp e liga de Ti-6Al-4V e em marrom, 6 normas relacionadas a forjados desses materiais.

Figura 20 – Resultado do levantamento de normas técnicas e guias relacionados a próteses de Ti_{cp} e Ti-6Al-4V com revestimento poroso metálico



Fonte: Própria

Atualmente, não existe no Brasil uma regulamentação específica do órgão regulador brasileiro, ANVISA, sobre os revestimentos metálicos porosos de implantes. Entretanto, nos Estados Unidos existem guias para a indústria elaborados pelo órgão regulador do governo dos Estados Unidos, *Food and*

Drug Administration (FDA) que estabelecem orientações para teste em revestimentos metálicos.

Foram identificadas normas técnicas e documentos relacionados ao titânio, forjado de titânio e revestimento com diferentes requisitos e formas de abordagem, além da observação da literatura sem padrão quanto aos requisitos essenciais e relevância dos mesmos no desempenho dos revestimentos. Assim, é importante avaliar as diferenças e conhecer os documentos existentes para melhor utilização.

4.1.1 Regulamentação específica FDA relacionadas ao revestimento de próteses.

A Tabela 6 apresenta os 6 guias do FDA sobre implantes ortopédicos com revestimentos metálicos e 1 norma ABNT baseada apenas nos 3 primeiros guias o FDA descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Guias e norma relacionadas a próteses não cimentadas.

Item	Guias do FDA	Norma ABNT
1	Guidance Document for Testing Orthopedic Implants With Modified Metallic Surfaces Apposing Bone Or Bone Cement , 1994	ABNT NBR 15743-2:2010 - Implantes para ortopedia - Orientações para seleção de ensaios e informações para comprovação de segurança e eficácia em projetos de produtos
2	Guidance for Industry on the Testing of Metallic Plasma Sprayed Coatings on Orthopedic Implants to Support Reconsideration of Postmarket Surveillance Requirements, 2000	Parte 2: Revestimento de produtos
3	510(K) Information Needed for hydroxyapatite Coated Orthopedic Implants	-
4	Class II Special Controls Guidance Document: Hip Joint Metal/Polymer Constrained Cemented or Uncemented Prosthesis; Guidance for Industry and FDA	-
5	Guidance for Industry and FDA Staff - Class II Special Controls Guidance: Shoulder Joint Metal / Polymer / Metal Nonconstrained or Semi-constrained Porous Coated Uncemented Prosthesis. 2000.	-
6	Class II Special Controls Guidance Document: Knee Joint Patellofemorotibial and Femorotibial Metal/Polymer Porous-Coated Uncemented Prostheses; Guidance for Industry and FDA, 2003	-

Fonte: Própria.

Os guias do FDA trazem parâmetros de aceitação quanto às características estereológicas do revestimento (item 5 e 6) e também resultados para os testes de adesão (item 1).

Entre os testes e metodologias relacionados ao revestimento poroso metálico estão: tração do revestimento, cisalhamento e dobramento em fadiga, testes estereológicos e caracterização dos pós metálicos utilizados para revestimento.

A ABNT publicou normas contendo orientações para seleção de ensaios e comprovação de segurança e eficácia baseada nos três primeiros guias da lista da Tabela 6. Entretanto, os guias do FDA, item 5 e 6, não foram considerados para elaboração da norma orientativa ABNT NBR 15743-2:2010.

Dessa forma, no Brasil existe apenas parâmetros definidos para os ensaios de adesão do revestimento e não existe norma nacional ou guia com critérios de aceitação para avaliação estereológica, pois não são estabelecidos em normas técnicas brasileiras ABNT ou em regulamentos específicos da ANVISA sobre o tema.

Os resultados de porosidade e espessura do revestimento poroso metálico deste trabalho foram comparados com os critérios de aceitação descritos nos guias item 5 e 6 que são a porosidade de 30% a 70%, a média de tamanho de poro entre 100 até 1000 μm , interconectividade e espessura da camada de revestimento poroso de 500 μm até 1500 μm .

A elaboração de orientações pela ABNT para seleção de ensaios e comprovação de segurança e eficácia deve ser observada com cuidado pela ANVISA, uma vez que a Associação Brasileira de Normas Técnicas descreveu orientações para comprovação de segurança e eficácia, fazendo analogia aos requisitos avaliados para o registro ANVISA, que são de competência da ANVISA e não da Associação.

4.1.2 Normas com descrição da avaliação da adesão do revestimento e caracterização do revestimento poroso metálico

Na Tabela 7 podem ser observadas as normas ASTM e ABNT relacionadas aos métodos de ensaios de desempenho e caracterização do revestimento poroso metálico, mencionadas nos guias do FDA descritos na

Tabela 6. Foi observado que todas as normas ABNT descritas na Tabela 7 foram elaboradas com base nas normas técnicas ASTM descritas.

Tabela 7 – Normas com informações relacionadas aos revestimentos metálicos.

Tipo de ensaio	Normas técnicas	
Resistência à tração	ASTM F1147 - Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings	ABNT NBR 15664-4 - Implantes para ortopedia - Revestimento de produtos Parte 4: Método de ensaio para determinação da resistência à tração de revestimentos metálicos e de fosfato de cálcio
Resistência à fadiga por cisalhamento e flexão	ASTM F1160 - Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings	ABNT NBR 15664-3 - Implantes para ortopedia - Revestimento de produtos Parte 3: Método de ensaio para determinação da resistência à fadiga por cisalhamento e por flexão de revestimentos de fosfato de cálcio, de metal e de compósito fosfato de cálcio/metal
Resistência ao cisalhamento	ASTM F1044 - Standard Test Method for Shear Testing of Calcium Phosphate Coatings and Metallic Coatings	ABNT NBR 15664-5 - Implantes para ortopedia — Revestimento de produtos Parte 5: Método de ensaio para determinação da resistência ao cisalhamento de revestimentos metálicos e de fosfato de cálcio
Resistência à abrasão de revestimentos metálicos por Aspersão térmica	ASTM F1978-Standard Test Method for Measuring Abrasion Resistance of Metallic Thermal Spray Coatings by Using the Taber Abraser	ABNT NBR 15664-2 -Implantes para ortopedia - Revestimento de produtos Parte 2: Métodos de ensaio para medidas da resistência à abrasão de revestimentos metálicos aplicados por aspersão térmica utilizando o Taber™ Abraser
Avaliação estereológica	ASTM F1854 - Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants	ABNT NBR 15664-1 -Implantes para ortopedia — Revestimento de produtos Parte 1: Métodos de ensaio para avaliação estereológica de revestimento porosos

Fonte: Própria

A avaliação laboratorial do revestimento deste trabalho contemplou os requisitos espessura e porosidade de avaliação estereológica. Não foram realizados os ensaios para avaliação da adesão do revestimento, por resistência à tração, ao cisalhamento e à fadiga por cisalhamento e flexão, devido ao fato de que as amostras existentes tratam-se do produto final, sem a

possibilidade de obtenção de corpos-de-prova nas dimensões e em quantidade descritas nas normas.

4.1.3 Requisitos de composição química de titânio e requisitos microestruturais.

A busca por normas técnicas aplicáveis a titânio puro e liga de titânio Ti-6Al-4V utilizadas para fabricação de implante cirúrgicos, resultou na construção da Tabela 8 que contém as normas técnicas ABNT, ISO, ASTM agrupadas por tipo de material, titânio puro, liga de titânio para fabricação de implantes, pós de titânio para fabricação de revestimentos de produtos e requisitos para forjados.

As normas ABNT NBR ISO, são normas internalizadas, ou seja, tradução para português das normas ISO, que são harmonizadas internacionalmente, com conteúdo normalmente igual. As ASTM apresentam algumas diferenças de critérios e forma de descrevê-los, mesmo se tratando do mesmo tema.

Quanto à composição química, as normas ASTM apresentam além dos requisitos da composição química do material, tabelas de tolerância para ensaio no produto, que cobrem diferenças interlaboratoriais. As normas ISO e ABNT NBR ISO não contemplam tabelas de tolerância, sendo requisitos de composição química do material.

Com relação à microestrutura dos materiais Ti cp, Ti-6Al-4V e produtos forjados (que são submetidos a processos com variação de temperatura) foram identificadas as normas técnicas nacionais e harmonizadas sobre o assunto, bem como normas ASTM, descritas na Tabela 8.

Considerando que não existem normas específicas de avaliação da microestrutura dos produtos finais com revestimento e sabe-se que o processo de revestimento afeta a microestrutura dos materiais, foram listadas normas com requisitos de microestruturas de produtos forjados, uma vez que os métodos de fabricação dos revestimentos envolvem tratamento térmico e pressão, assim como forjados e podem ser parâmetros para avaliação.

Nas normas de forjados e nos requisitos microestruturais, foram identificadas as maiores diferenças e até uma inconsistência quanto ao

requisito microestrutura de liga de titânio forjada na norma ABNT NBR 15628-4, no que se refere à alfa case.

Assim, a discussão das microestruturas de Ti cp e Ti6Al4V não aceitáveis, indesejáveis considerando literatura e diferentes normas técnicas é importante.

Quadro 8 – Normas técnicas com informações relacionadas ao titânio puro e liga de titânio.

Material	Normas Técnicas					
Titânio puro	ISO 5832-2		ABNT NBR ISO 5832-2		ASTM F67	
	Implants for surgery -- Metallic materials -- Part 2: Unalloyed titanium		Implants for surgery -- Metallic materials -- Part 2: Unalloyed titanium		Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)	
Liga de Titânio, Ti-6Al-4V	ISO 5832-3		ABNT NBR ISO 5832-3		ASTM F136	
	Implants for surgery -- Metallic materials -- Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy		Implants for surgery -- Metallic materials -- Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy		Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)	
Titânio puro e liga de titânio Ti6Al4V em pó para revestimento de implantes	ABNT NBR 15664-9				ASTM F1580	
	Implantes para ortopedia — Revestimento de produtos Parte 9: Especificações para pós de titânio não ligado e de liga titânio 6-alumínio 4-vanádio				Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants	
Titânio Forjado	ISO 15374	ABNT NBR ISO 15374	ISO 20160	ABNT NBR ISO 20160	ABNT NBR 15628-4	ASTM F620
	Implants for surgery Requirements for production of forgings	Implantes para cirurgia - Requisitos para produção de forjados	Implants for surgery -- Metallic materials -- Classification of microstructures for alpha+beta titanium alloy bars	Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Classificação de microestruturas para ligas de titânio alfa + beta em barras	Implantes para cirurgia — Componentes metálicos Parte 4: Requisitos para forjados de ligas de titânio com fases alfa e beta	Standard Specification for Titanium Alloy Forgings for Surgical Implants in the Alpha Plus Beta Condition

Fonte: Própria

4.1.3.1 Alfa case

Alfa case é uma camada enriquecida em oxigênio que é conhecida por sua característica de fragilidade. Esta camada frágil normalmente é formada a partir de reações do titânio com as atmosferas oxidantes dos fornos, devendo ser removida antes que o componente seja utilizado. A remoção da *alfa case* pode ser realizada por métodos mecânicos, químicos ou ambos (DAVIS, 1990).

Uma remoção insuficiente da camada de óxido (*alfa case*) fragiliza a superfície e leva a uma forte redução da resistência à fadiga (LEYENS e PETERS, 2003).

Nas normas de titânio comercialmente puro Ti cp, ASTM F67, ISO 5832-2 para aplicação em implantes cirúrgicos descrevem os requisitos de microestrutura de forma diferente, mas é possível inferir a restrição à *alfa case* em graus de aceitação diferentes. A norma ASTM restringe *alfa case*, mas realiza diferenciação na aceitação conforme forma de trabalho na qual o produto é fornecido. Na ISO não há a menção específica à *alfa case*, mas descreve que não deve ser visível, em aumento de 100x, de fases estranhas. No caso do titânio comercialmente puro existe também a diferença de requisito existente de tamanho de grão constante na ISO e não existente na ASTM.

Nas normas de liga de Ti-6Al-4V, existem diferenças entre normas ASTM, ISO e contradição na norma brasileira ABNT NBR 15628-4.

A norma ASTM F136 de material e ASTM F620 para implantes cirúrgicos forjados, aceita a presença de *alfa case*, mas com uma espessura limitada e em estados específicos. Entretanto, nas normas ISO *alfa case* não é aceita, uma vez que a ISO 5832-3 descreve como deve ser a microestrutura, não elencando a possibilidade de *alfa case* e a ABNT NBR ISO 15374 tem como requisito a remoção da *alfa case*

Entretanto, no escopo da ABNT NBR 15628-4 é descrito que a norma estabelece requisitos para forjados de liga de titânio constituídas de fase alfa e beta para a fabricação de implantes ortopédicos e complementa os requisitos pertinentes estabelecidos na ABNT NBR ISO 15374. Desta forma, observou-se uma inconsistência no que se refere à aceitação de camada de fase alfa com espessura de 0,5mm (mesmo critério da ASTM F620), com o estabelecimento no escopo desta norma referente à complementação dos requisitos

estabelecidos na ABNT NBR ISO 15374. Esta inconsistência é clara quando observa-se o critério da ABNT NBR ISO 15374 de que todas as carepas de óxido ou de material enriquecido por oxigênio devem ser removidos da superfície das ligas de titânio, inclusive alfa case.

Assim, observa-se a necessidade de revisão da norma ABNT NBR 15628-4 para que esta não apresente informações contraditórias.

4.1.3.2 Microestrutura com fina dispersão das fases alfa e beta, sem Alfa platelets

As normas ASTM F136 e ASTM F620 descrevem que a microestrutura deve ser uma fina dispersão das fases alfa e beta, resultante do processamento no campo alfa mais beta. Observa-se assim que tanto a norma de matéria-prima de Ti-6Al-4V, como a norma dessa matéria-prima submetida a processo de forjamento devem ser processadas na região alfa mais beta do diagrama de fase, o que significa abaixo da temperatura beta transus.

A norma do *Technical Committee of European Titanium Producers* ETTC2 apresenta padrões de microestruturas inaceitáveis A21 e A22 contendo alfa *platelets* em aumento de 200x. A norma ABNT NBR ISO 20160 baseia-se na ETTC2 e contém os mesmos padrões microestruturais da ETTC2, sendo que A21 e A22 também padrões contendo alfa *platelets*. Assim, ambas as normas trazem padrões com alfa *platelets* consideradas não aceitáveis.

4.1.3.3 Fase Alfa contínua no contorno de grão

Já a existência de fase alfa contínua no contorno de grão não é aceita em nenhuma das normas de matéria-prima e de produtos forjados de liga de Ti-6Al-4V.

A informação de que não deve haver fase alfa contínua nos contornos de grão beta estão descritas nas normas ASTM F136, ASTM F 1472, ASTM F620 e nas normas ISO 5832-3, NBR ISO 15374, NBR ISO 20160, nas quais são feitas referência às microestruturas aceitáveis e inaceitáveis, sendo que entre as inaceitáveis estão microestruturas com fase alfa contínua no contorno de grão beta. Os padrões de referência dessas normas são a ETTC publicação

2 que descreve os padrões microestruturais para barras de liga de titânio em aumento de 200x

A norma NBR ISO 20160, aplicável a materiais metálicos forjadas em liga de Ti-6Al-4V, apresenta padrões aceitáveis e inaceitáveis para a liga Ti-6Al-4V forjada. As microestruturas não aceitáveis A20 e A24 da norma NBR ISO 20160 estão na Figura 21.

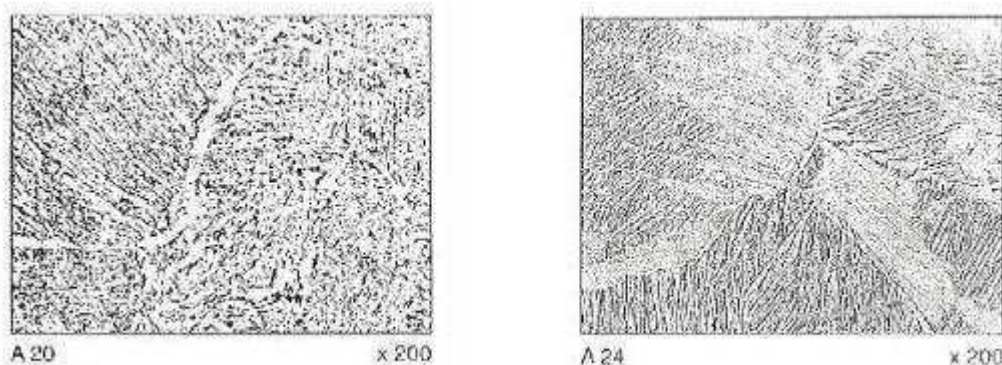
A NBR ISO 15374 remete aos critérios de aceitação da norma de matéria-prima correspondente, neste caso a NBR ISO 5832-3 e ETTC2.

A ASTM F620 não apresenta padrões como a NBR ISO 20160 e ETTC2, mas descreve a microestrutura que não deve ser obtida, que é compatível com os padrões das normas NBR ISO 20160 e ETTC2, com exceção para a permissão de alfa case se esta possuir espessura menor que 0,5mm

A norma brasileira ABNT NBR 15628-4 apesar de não ter catálogo de microestruturas aceitáveis, descreve que não pode haver fazer alfa reticulada nos contornos de grão da fase beta.

Dessa forma, é possível concluir que esta descrição representa algumas observações verificadas nas microestruturas A20 e A24 da ETTC2.

Figura 21 – Exemplos de microestruturas não aceitáveis para ligas de titânio alfa + beta descritas na norma técnica ABNT NBR ISO 20160.



Fonte: ABNT,2006⁶

6 As Normas ABNT são protegidas pelos direitos autorais por força de legislação nacional e dos acordos, convenções e tratados em vigor, não podendo ser reproduzidas total ou parcialmente sem autorização prévia e por escrito da ABNT. As Normas ABNT foram utilizadas nesta obra mediante autorização expressa da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

O efeito dos processos térmicos de produção do revestimento na microestrutura é reconhecido na norma ASTM F1580, sendo enfatizada a importância da verificação de propriedades de biocompatibilidade, corrosão e corrosão em fadiga, considerando essas alterações microestruturais. Apesar de reconhecer o efeito negativo na microestrutura, essa norma não estabelece requisitos de aceitação ou requisitos não aceitáveis.

Considerando que produtos forjados são submetidos a trabalho à quente, é plausível que os parâmetros de não aceitação podem ser os mesmos para microestruturas dos substratos com revestimento.

Dessa forma, entende-se que a fase alfa no contorno de grão tem efeito negativo para o produto, sendo verificados que todas as normas relacionadas a liga de Ti-6Al-4V material e forjado descrevem essa microestrutura como inaceitável, além da existência de literatura consolidada descrevendo esse tipo de microestrutura com problemas relacionados à fratura de próteses, com a perda de resistência à fadiga e resistência corrosão corroboram para a importância de não aceitar esse tipo de microestrutura.

4.2 Informações do registro na ANVISA.

Como resultado da seleção das amostras para avaliação deste estudo e características dos produtos e revestimentos descritas no registro, a Tabela 9 foi construída com as informações das amostras obtidas do monitoramento da ANVISA e informações pesquisadas no registro.

Na tabela 9 verifica-se que não foi possível obter todas as informações da composição química e do método de deposição do revestimento em consulta ao registro nas amostras AM5, AM7 e AM10.

É importante que essas informações constem no registro para que haja informação do produto que foi autorizado à comercialização, propiciando que o controle em vigilância sanitária seja realizado, por meio, por exemplo, de avaliação de composição química desses produtos coletados no mercado.

Tabela 9 – Informações do Registro ANVISA relativa às amostras analisadas.

Cód.	Cód. do fabricante	Tipo de produto	Material Substrato	Material Revestimento	Método de deposição do revestimento
AM1	N1	Comp. acetabular	Ti cp (ISO 5832-2 ou ASTM F67)	ASTM F 1580	Plasma
AM3	E1	Comp. acetabular	Ti-6Al-4V ASTMF136	Ti cp ASTM F67 *	Sinterização
AM4	E1	Haste	Ti-6Al-4V (ASTM F620)	Ti cp ASTM F67	Sinterização
AM5	E2	Comp. acetabular	Ti-6Al-4V ASTMF136	-	-
AM7	N2	Comp. acetabular	Ti-6Al-4V ISO 5832-3 ou ASTMF136	-	-
AM8	N3	Comp. acetabular	Ti-6Al-4V ASTMF136	Ti-6Al-4V (pó)	Plasma
AM10	E3	Comp. acetabular	Ti-6Al-4V ASTM F1472	-	Sinterização
AM12	E4	Haste	Ti-6Al-4V ISO 5832-3	Ti cp ISO 5832-2	Plasma

Fonte: Própria

4.3 Avaliação do Substrato

Na avaliação do substrato foram realizadas análises de composição química e avaliação microestrutural.

4.3.1 Composição química do substrato

Os resultados quantitativos da composição química obtida na análise de cada um dos substratos dos produtos descritos na Tabela 8 foram organizados na Tabela 10. Todos os elementos das normas técnicas de material foram avaliados, com exceção do hidrogênio, pela limitação dos padrões existentes no equipamento.

Tabela 10 – Resultados de composição química do substrato.

Composição química (% em massa)								
Amostra	N	C	Fe	O	Al	V	Ti	Enquadra nas normas
AM1	<0,005	0,006	0,12	0,12	-	-	88,95	NBR ISO 5832-2 - Grau1 e ASTM F67 grau1
AM3	<0,005	0,019	0,19	0,063	6,4	3,7	balanço	NBR ISO 5832-3 e ASTM F136
AM4	0,006	<0,001	0,15	0,13	6,3	3,9	balanço	NBR ISO 5832-3 e ASTM F136 ASTM F620
AM5	<0,005	0,006	0,15	0,09	5,81	3,86	89,92	NBR ISO 5832-3 e ASTM F136
AM7	0,0075	0,0085	0,083	0,074	-	-	99,63	NBR ISO 5832-2 - Grau1 e ASTM F67 grau1
AM8	<0,005	0,0046	0,097	0,082	5,628	3,571	90,49	NBR ISO 5832-3 e ASTM F136
AM10	<0,005	0,01	0,17	0,05	6,22	3,82	89,63	NBR ISO 5832-3 ASTM F136 ASTM F1472
AM12	0,008	0,011	0,15	0,13	6	3,82	balanço	NBR ISO 5832-3 e ASTM F136

Fonte: Própria

É possível observar que todas as amostras testadas enquadraram-se na composição química de materiais para fabricação de implantes cirúrgicos. Considerando também os requisitos de produtos forjados da NBR ISO 15374 e ASTM F620, a composição química dos produtos analisados se enquadram nessas normas.

É importante observar que durante o forjamento é possível que haja absorção de hidrogênio no titânio puro e liga de titânio, sendo necessário cuidado na forja com o teor de hidrogênio máximo. Em futuras análises é interessante quantificar o teor de hidrogênio nos produtos finais para verificar a absorção desse elemento no processo de forjamento.

Do total de 8 amostras testadas, verificou-se que 2 são fabricadas em titânio comercialmente puro Ti cp e 6 em liga de titânio Ti-6Al-4V.

As duas amostras (AM1 e AM7) que apresentaram composição química de titânio comercialmente puro (Ti cp), conforme as normas NBR ISO 5832-2 e ASTM F 67, grau 1, são componentes acetabulares de fabricantes nacionais. Não foram verificados produtos de fabricantes estrangeiros fabricados em titânio comercialmente puro.

Considerando as informações de registro (Tabela 9), verificou-se a divergência do material descrito no registro ANVISA com o resultado da composição química da amostra AM7 (Tabela 10). No registro, referente à amostra AM7, consta que o material de fabricação do componente acetabular é liga de titânio, conforme normas ISO 5832-3 ou ASTM F136. Entretanto, o resultado da avaliação laboratorial mostrou que AM7 tem composição de titânio puro.

Dessa forma, constata-se que o produto da AM7 foi fabricado com o material titânio comercialmente puro conforme normas NBR ISO 5832-2 e ASTM F 67 e não como liga de titânio, conforme descrito no registro ANVISA, normas ISO 5832-3 e ASTM F136. A constatação da diferença de composição química entre o registro ANVISA e o produto avaliado remete a possibilidade de existência de um problema de adequação do registro ANVISA ou a ocorrência de troca de matéria-prima na produção.

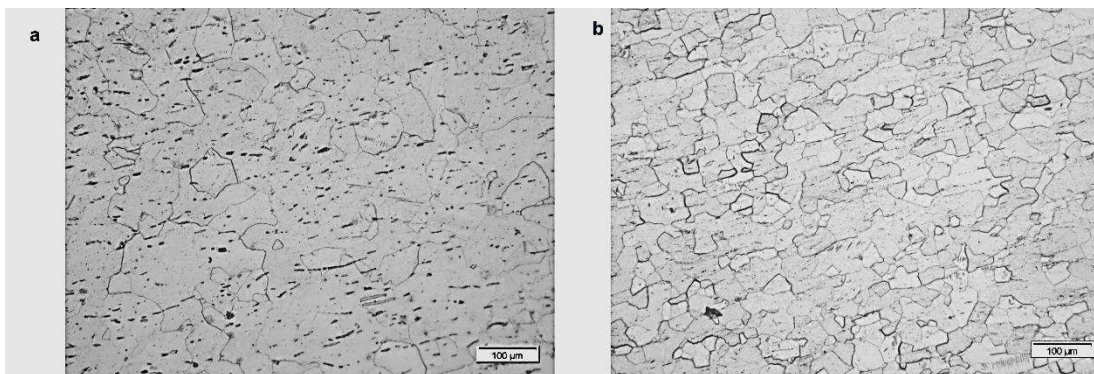
As outras 6 amostras apresentaram composição química de liga de titânio Ti-6Al-4V, conforme informações descritas no registro ANVISA e apresentados na Tabela 9.

4.3.2 Análise microestrutural do substrato

Análises de microscopia ótica dos substratos foram realizadas e os resultados obtidos podem ser visualizados nas Figuras 22 e 23.

Na Figura 22 estão apresentadas as micrografias obtidas dos produtos com substrato de titânio comercialmente puro com aumento de 200 vezes. As micrografias são típicas de titânio puro Ti cp, sendo a microestrutura da AM7 mais refinada que AM1. Ambos os produtos são componentes acetabulares sendo as composições químicas enquadradas nas normas de matéria-prima de Ti cp (NBR ISO 5832-2 e ASTM F 67). A amostra AM1 tem revestimento por plasma spray conforme descrito Registro Anvisa (Tabela 9) e a AM7 não tinha informação do método no Registro Anvisa, mas foi realizada avaliação do revestimento neste trabalho, como método de revestimento também por plasma spray.

Figura 21 – Micrografias do substrato de Titânio comercialmente puro. (a) da Amostra AM1, ampliação original 200x. (b) Amostra AM7, ampliação original 200x.



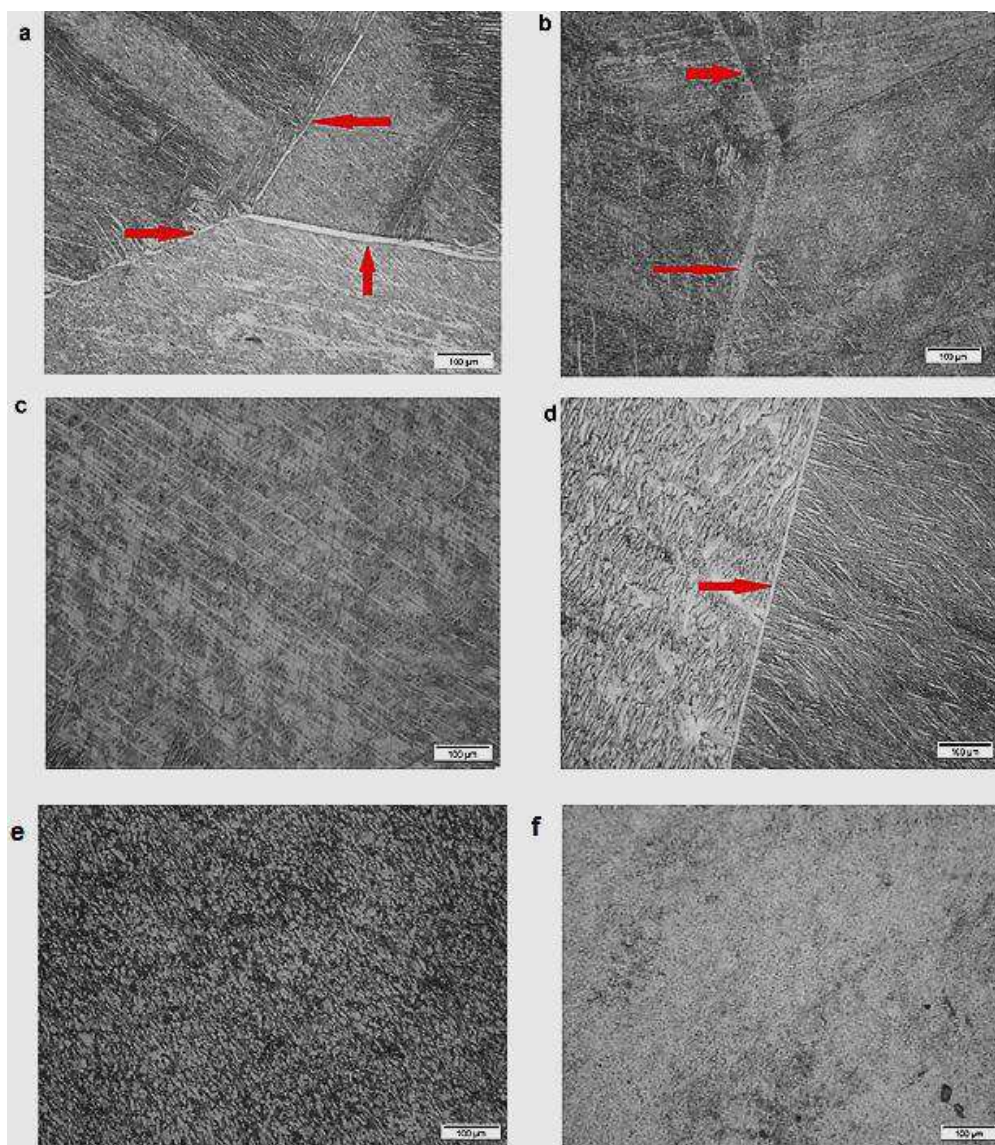
Fonte: Própria

As microestruturas do substrato de liga de titânio Ti-6Al-4V podem ser observadas nas Figuras 23.

As micrografias dos produtos com substrato de Ti-6Al-4V estão com aumento original de 200 vezes. As Figuras 23(a), 23(b) e 23(d) correspondem a produtos com revestimento realizado por método de sinterização, 23(e) e 23(f) pelo método de plasma spray e 23(c) a informação não foi coletada no registro, mas no item de avaliação do revestimento a amostra AM5 com substrato

caracterizado na Figura 23(c) foi enquadrada como revestimento pelo método de sinterização.

Figura 22 – Micrografias com ampliação original 200x do substrato de liga de Ti6Al4V. Amostras com revestimento realizado por sinterização, (a) AM 3, (b) AM 4, (d) AM 10 e amostras com revestimento por plasma spray (e) AM8 e (f) AM12. A amostra (c) AM 5 não tem informação sobre o método de revestimento.



Fonte: Própria

As Figuras 23(a), 23(b) e 23(d), apresentam microestruturas heterogêneas, grosseiras aciculares ou alongadas grosseira com fase alfa contínua no contorno de grão beta. É possível verificar regiões claras

contínuas, fase alfa, no contorno de grão beta, marcadas nas Figuras pelas setas vermelhas. Na Figura 23(c) observa-se a microestrutura acicular, com formato alongado homogêneo.

Considerando as normas técnicas de Ti-6Al-4V existentes do material, as micrografias 23(a), 23(b), 23(c) e 23(d) não estão compatíveis com as microestruturas das normas NBR ISO 5832-3, ASTM F136, ASTM F1472 equiaxiais, refinada, sem camada alfa contínua no contorno de grão beta e sem alfa *platelets*.

Nas Figuras 23(e) e 23(f) é possível observar microestruturas de liga de Ti-6Al-4V mais refinadas, sendo a Figura 18(e) uma micrografia típica de fase alfa + beta globular (equiaxial). Considerando as normas de material, liga da matéria-prima Ti-6Al-4V observa-se que a NBR ISO 5832-3 e a ASTM F136 descrevem a microestrutura como a 23(e) desejável, com grãos equiaxiais ou globulares.

É importante observar que as micrografias das quatro amostras retratadas na Figura 23(a), (b), (c) e (d) correspondem a próteses fabricadas com revestimento pelo método de sinterização e as amostras representadas nas Figuras 23(e) e (f) correspondem a próteses com revestimento poroso fabricadas com método de plasma spray.

Portanto, observou-se microestruturas do substrato mais grosseiras nas amostras que tiveram como método de revestimento a sinterização de pós metálicos, *beads*.

Conforme DAVIS (1990), nos tratamentos térmicos das ligas alfa-beta, as microestruturas equiaxiais são formadas pelo trabalho na faixa alfa-beta e à menores temperaturas no recozimento. Estruturas aciculares são formadas pelo trabalho ou tratamento térmico à temperatura acima de beta transus e resfriamento rápido. O resfriamento rápido de temperaturas altas na faixa alfa-beta resulta em formação de grãos equiaxiais primários e alfa acicular da transformação de estruturas beta.

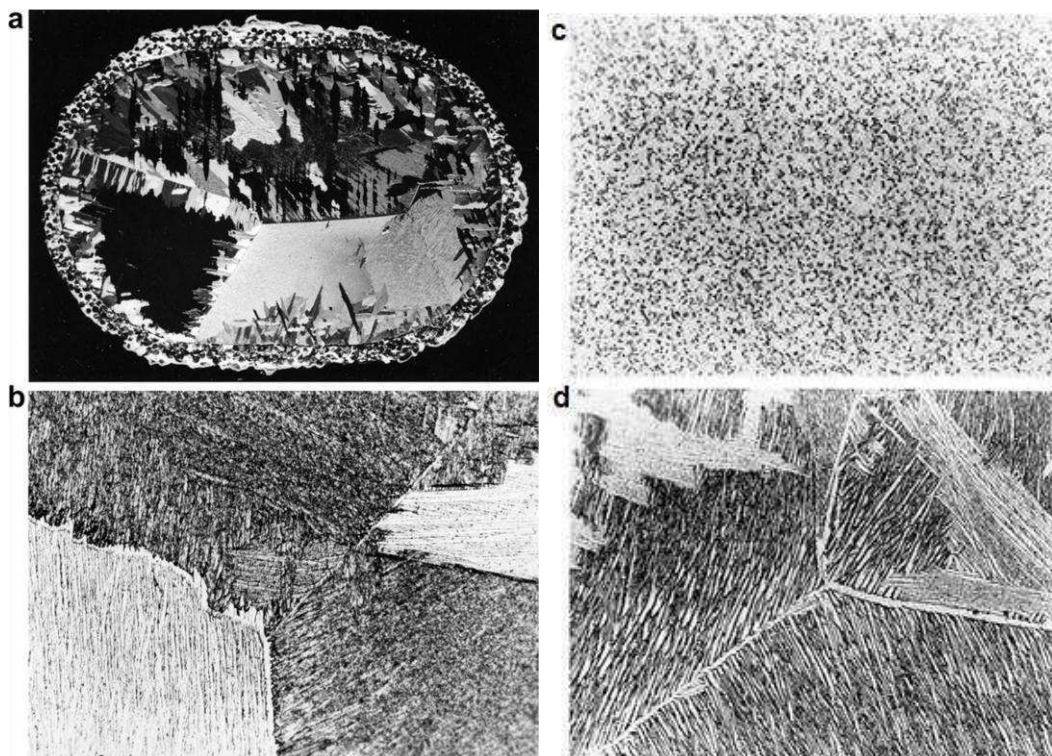
GEETHA et al.(2009) traz exemplos de microestruturas para titânio com tratamento térmico na faixa de temperatura até beta transus e maior que beta transus apresentadas na Figura 7.

No estudo de Chao e Lopez (2007) foram apresentados resultados que demonstram que a resistência à fadiga de uma microestrutura acicular,

grosseira com fase alfa no contorno de grão beta diminui cerca de 37,5% em relação à microestrutura refinada e dispersa da fase alfa e beta equiaxial de próteses sem concentradores de tensão.

A Figura 24 apresenta foto do trabalho de Chao e Lopez (2007) referente à macroestrutura da secção transversal 24(a) de uma prótese que foi quebrada com revestimento poroso realizado por sinterização e microestrutura dessa região 24(b), 24(c) resultado da microestrutura refinada e 24(d) resultado de microestrutura grosseira, similar à microestrutura verificada na prótese avaliada em 24(b)

Figura 23 –Figuras do artigo Failure analysis of Ti6Al4V cementless HIP prosthesis (Chao e López, 2007). a- Corte transversal abaixo da fratura de uma haste de quadril com revestimento. b- Microestrutura da região transversal próxima à fratura (200x). c- Microestrutura de barra de Ti6Al4V tratada por 2 h a 705°C e resfriado fora do forno (500 x). d- Tratado por 2 h à 1100°C e resfriado dentro do forno desligado (200 x).



Fonte: CHAO; LOPEZ, 2007⁷

⁷ Reimpresso de Engineering Failure Analysis 14 (2007), Jesús Chao, Víctor López, Failure analysis of a Ti6Al4V cementless HIP prosthesis, 822–830, Copyright (2006), com permissão de Elsevier.

Os tratamentos térmicos utilizados para produzir as microestruturas refinadas e grosseiras foram: Aquecimento da barra de liga de Ti-6Al-4V à 700°C (abaixo de beta transus, 995°C) por 2 horas seguida de resfriamento à temperatura ambiente fora do forno, com resfriamento rápido, para a produção da microestrutura de grãos refinados. Para reproduzir a microestrutura das próteses quebradas, foi utilizado tratamento térmico à 1100°C (acima de beta transus) por 2 horas e depois foi realizado resfriamento com taxa lenta, à temperatura ambiente dentro do forno desligado (CHAO; LÓPEZ, 2007).

Dessa forma, verifica-se que os resultados de Chao e Lopez (2007) de que o material que apresenta grãos refinados e equiaxiais têm melhores propriedades mecânicas do que os materiais com microestrutura lamelar corroboram e são consistentes com as descrições e requisitos microestruturais das normas de matéria-prima e forjados.

Assim, considerando DAVIS (1990), GEETHA et al.(2009) , Chao e Lopez (2007) , os resultados das microestruturas Figuras 23(a), (b), (c) e (d) observadas nas amostras avaliadas neste trabalho, sugerem que o tratamento térmico no produto foi realizado à temperaturas acima de beta transus com diferentes taxas de resfriamento.

Os requisitos das normas técnicas de material e forjados de liga de Ti-6Al-4V descrevem que a microestrutura deve ser resultado do processamento no campo de fase alfa + beta e não devem conter fase alfa contínua no contorno de grão beta.

Portanto, as microestruturas 23(a), (b) e (d) obtidas neste trabalho não estão em conformidade com os requisitos microestruturais esperados nas normas de matéria-prima, forjados de Ti-6Al-4V, bem como apresentam-se como grosseiras, obtidas a partir do trabalho à temperatura acima de beta transus e com menores propriedades de resistência à fadiga se comparadas com microestruturas desejáveis, refinada descritas na literatura.

Existe discussão descrita também por Chao e Lopez (2007) sobre a não existência de normas para produtos acabados em termos de propriedades microestruturais, não podendo ser considerados os requisitos de matéria-prima como da norma ISO 5832-3. Por outro lado, Chao e Lopez (2007) não consideraram outras normas de produtos forjados e dados da literatura existentes.

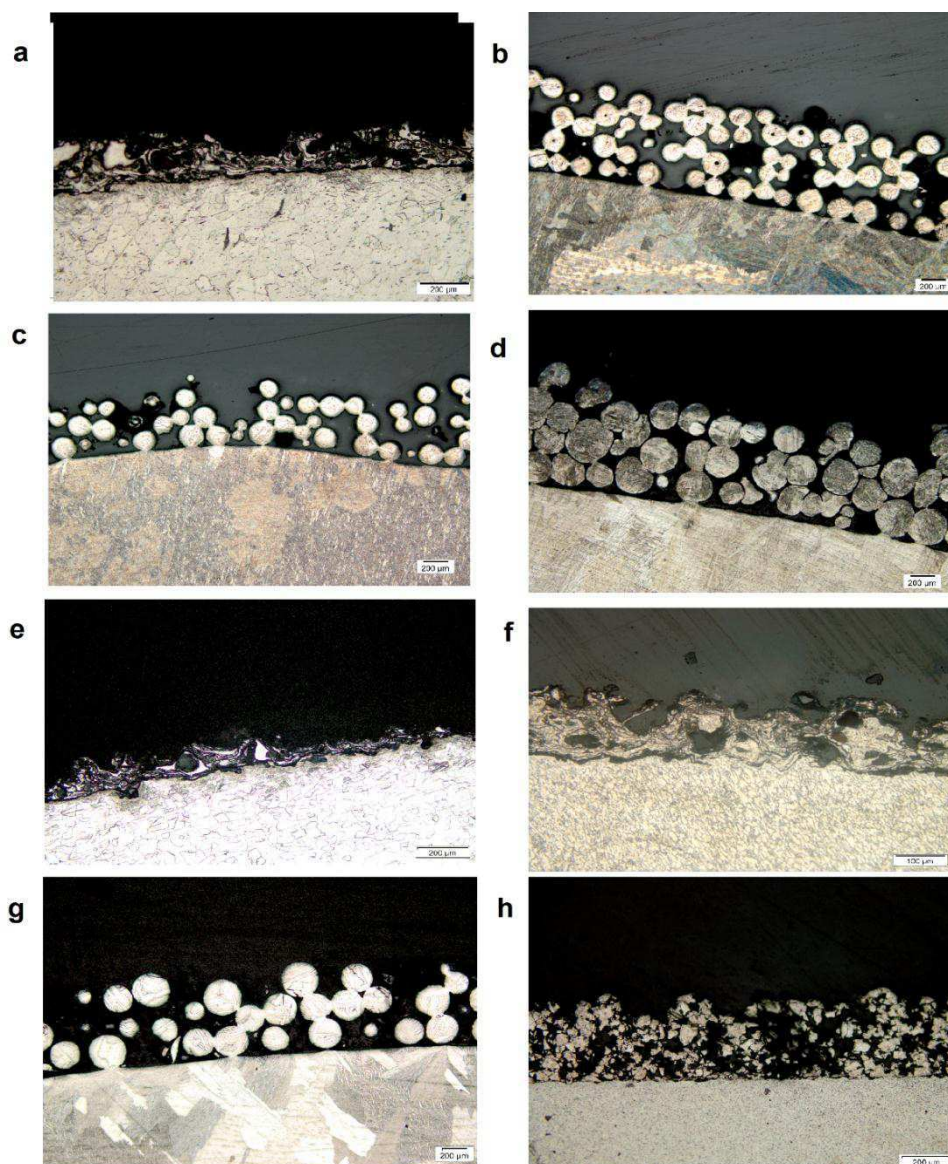
Entende-se que existe conhecimento suficiente sobre as características microestruturais e normas técnicas com descrições e catálogo de microestruturas aceitáveis e inaceitáveis de produtos forjados que podem ser referência para produtos acabados. Ao menos, pode-se ter como base as normas que tratam de produtos forjados, as quais uma analogia pode ser realizada aos processos de revestimento e tratamentos térmicos que incluem processamento nas quais o produto é submetido à pressão e aquecimento, análogos aos utilizados nos produtos forjados.

Assim, conclui-se que o estabelecimento de microestruturas inaceitáveis para o produto acabado pode ser realizado baseado nos requisitos microestruturais de produtos forjado.

4.4 Avaliação do revestimento

Os resultados das análises por microscopia ótica de todas as amostras com área do substrato e do revestimento podem ser verificados na Figura 24.

Figura 24– Corte transversal com visualização do revestimento. (a) AM 1, (b) AM3, (c) AM 4, (d) AM 5, (e) AM 7, (f) AM 8, (g) AM 10 e (h) AM12.



Fonte: Própria

A Figura 24 apresenta o corte das amostras nas quais é possível verificar as características das amostras AM5 e AM7, as quais não foram identificados os métodos de revestimento pela consulta ao processo de

Registro Anvisa. É possível inferir que a amostra AM5 tem características similares aos produtos com revestimento realizado por método de sinterização de *beads* e a amostra AM7 com o revestimento por plasma spray.

Observou-se também que apesar da informação da empresa descrever que a amostra AM12, Figura 24(h) teve revestimento fabricado por plasma, observa-se que a figura não apresenta formato característico de revestimento por plasma conforme Figura 10.

4.4.1 Espessura

Os resultados das espessuras foram calculados conforme metodologia descrita no item 3.2.2.4 e estão na Tabela 11.

Tabela 11 Resultados da espessura do revestimento das amostras analisadas.

Item	Cód.	Cód. do fabricante	Tipo de produto	Espessura Campo 1	Espessura Campo 2	Espessura média (μm)
1	AM1	N1	Comp. Acetabular	149	190	170
2	AM3	E1	Comp. acetabular	774	667	720
3	AM4	E1	Haste	902	1070	986
4	AM5	E2	Comp. acetabular	741	854	797
5	AM7	N2	Comp. acetabular	98	95	96
6	AM8	N3	Comp. acetabular	157	139	148
7	AM10	E3	Comp. acetabular	648	569	608
8	AM12	E4	Haste	305	323	314

Fonte: Própria

Foi observado que apenas as amostras de fabricantes estrangeiros, AM3, AM4, AM5 e AM10 tiveram espessura maior que 500 μm . Este parâmetro foi utilizado para fins comparativos, dado que é estabelecido como requisito mínimo no guia do FDA para próteses não cimentadas de joelho e ombro e nos guias de quadril não há referência a critérios de aceitação, somente

descrevendo a necessidade de avaliação. As menores espessuras encontradas foram dos produtos AM1, AM7 e AM8, de fabricantes nacionais, sendo que estas não atingiram 500 μm . A espessura do revestimento da amostra AM7 não atingiu 100 μm .

Na norma ASTM F1854, base para avaliação do revestimento, observa-se que é importante que as amostras estejam retas sendo essa um outro viés que deve ser considerado nas amostras de componente acetabular, pois as superfícies curvas dificultam a análise. Entretanto, através do software utilizado foi possível traçar as linhas para cálculo da espessura com 90° do substrato.

Como todas as amostras utilizadas para avaliação do revestimento não eram produtos intactos, existe nos resultados apresentados nessa avaliação o viés de que o revestimento possa ter sido alterado ou diminuído do original. Considerando os métodos de fabricação na qual a maior fusão ocorre nas superfícies com revestimento por plasma spray, é provável que caso tenha ocorrido alteração na espessura ou porosidade, esta alteração tenha sido maior nas amostras com revestimento realizado por sinterização de *beads*.

4.4.2 Porosidade

Os resultados das porosidades das amostras com revestimento por sinterização de *beads* foram calculadas conforme metodologia descrita no item 3.2.2.5 estão na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da porosidade dos produtos com revestimento por sinterização.

Cód.	Cód. do fabricante	Tipo de produto	Porosidade Campo1 (%)	Porosidade Campo2 (%)	Porosidade média (%)
AM3	E1	Comp. acetabular	51,86	56,09	53,98
AM4	E1	Haste	46,88	32,06	39,47
AM5	E2	Comp. acetabular	44,60	30,63	37,62
AM10	E3	Comp. acetabular	47,67	51,73	49,70

Fonte: Própria

Não foram apresentados os resultados de porosidade nas amostras com revestimento por plasma, pois a metodologia da norma ASTM F1854 não fica clara para este tipo de revestimento, sendo que a apresentação de dados não possibilita a comparação com as amostras de revestimento por sinterização na qual é possível observar mais facilmente a delimitação das partículas e áreas vazias.

Todas as amostras com revestimento por sinterização apresentaram porosidade dentro do intervalo de 30-70% de porosidade descrito no guia do FDA, que traz requisito de porosidade de implantes de ombro com revestimento por *beads* (FDA, 2000). Não foi identificado um guia que contivesse requisitos para porosidade em implantes de quadril. Acredita-se que os critérios não sejam muito diferentes. Considerando BARBAS et al.(2012), somente a amostra AM3 obteve porosidade dentro da faixa 50-70%.

Considerando o viés das amostras terem sido retiradas de partes de produtos já manuseados anteriormente para outros testes, não é possível afirmar que os produtos têm exatamente a caracterização de espessura e revestimento descritas nas Tabelas 11 e 12, mas indica que no mínimo essa seria a espessura dos produtos e a aproximação da porosidade dessas amostras.

É importante destacar também as dificuldades na preparação da amostra e cálculos quando as amostras não têm a geometria reta, sendo importante ter alguns parâmetros ou metodologia para caracterização desses produtos, podendo ser considerados os mais críticos. É importante que sejam realizadas avaliações em produtos novos, dessa forma, os resultados das caracterizações estereológicas podem ser mais precisos e sem esses vieses.

4.5 Pontos críticos

Em avaliação das características de alotropia do titânio comercialmente puro (Ti cp) e liga de titânio Ti-6Al-4V, diagramas de fase, métodos de fabricação do produto não cimentado, inclusive do revestimento, problemas de revisão reportados na literatura relacionados a este tipo de próteses, avaliação das normas técnicas e regulamentos do FDA, observou-se alguns pontos

críticos relacionados à produção do produto com revestimento, às características do revestimento descritos a seguir.

4.5.1 Produção

Para a produção da prótese não cimentada, além dos cuidados tradicionais existentes para fabricação de próteses, existe a necessidade de projetar, controlar e validar processos de preparação da superfície, revestimento, tratamento térmico e limpeza final para a fabricação do revestimento poroso metálico.

4.5.1.1 Limpeza e preparação da superfície

Para a produção do revestimento é necessária à limpeza e preparação da superfície da prótese para receber o revestimento. Assim, existem várias formas de preparação como a produção de rugosidades na superfície para que o revestimento seja melhor aderido na superfície da prótese, sendo à limpeza uma etapa importante para garantir que gorduras e outras sujidades sejam totalmente removidas antes da etapa de revestimento.

A não remoção total de gorduras e sujidades da superfície da prótese pode levar a não adesão do revestimento à superfície do implante, podendo comprometer a segurança e eficácia do produto. Descolamento do revestimento tem sido reportado na literatura conforme revisão bibliográfica realizada.

A norma técnica ISO 27831-2 especifica processos de limpeza de superfícies metálicas não-ferrosas e suas ligas para pequenos resíduos provenientes de outras etapas e preparação das superfícies para aplicação de revestimentos (ISO,2008)

4.5.1.2 Revestimento e tratamento térmico

Para fabricação de próteses com substrato e revestimento em titânio ou liga de titânio é importante o projeto e controle dos processos considerando a alotropia do titânio, no qual tem estrutura cristalina hexagonal compacta à temperatura ambiente e acima de beta transus essa estrutura cristalina é

transformada para cúbica de corpo centrado. Dessa forma, o planejamento e controle dos processos de revestimento (que utilizam grandes variações de temperatura) bem como os tratamentos térmicos devem considerar a temperatura beta transus do titânio (882°C) ou liga de Ti-6Al-4V(995°C) para obtenção da microestrutura desejada com melhores propriedades para o produto.

É possível verificar que microestruturas indesejadas podem ser formadas dependendo do tratamento realizado, sendo ponto crítico para propriedades mecânicas do produto.

Uma boa adesão do revestimento no substrato é importante para não haver soltura de partículas do revestimento conseqüentemente a osteólise, que é uma das principais causas de falha de próteses.

4.5.1.3 Geometria e características do revestimento

O controle das características do revestimento e geometria, caracterização estereológica, são importantes para que haja o favorecimento do crescimento ósseo na prótese e assim haja a fixação da prótese ao osso, razão pela qual o processo de revestimento é realizado. Conforme descrito na revisão bibliográfica o tamanho do osteon é aproximadamente 25µm e para que seja haja o favorecimento do crescimento ósseo na prótese com revestimento uma série de parâmetros, como porosidade, espessura, diâmetro de poro entre outras devem ser controlados.

Dimensões e especificações dos pós utilizados para revestimento, parâmetros do processo de revestimento são importantes para a obtenção das características desejadas do revestimento.

4.5.1.4 Adesão do revestimento

A verificação da adesão do revestimento como parte do processo de validação é importante para que não haja soltura de partículas ou camadas de revestimento, provocando a falha da prótese por soltura asséptica ou osteólise e desgaste do componente de polietileno.

Vários ensaios estão disponíveis (Tabela 7) e critérios de aceitação foram descritos nos guias para indústria do FDA para validar o revestimento, sendo estes testes destrutivos realizados em corpos de prova retos com dimensões padronizadas. É importante observar que a característica desses corpos de prova nem sempre refletem os casos mais críticos do produto acabado, como as superfícies curvas dos componentes acetabulares. Por esse motivo é uma limitação à realização desses testes em produto acabado, sendo utilizados para a validação de processos.

4.5.1.5 Validação de processos

A necessidade de validação de processos especiais para produção e comercialização desses produtos no Brasil está expressa no Regulamento ANVISA sobre Boas Práticas de Fabricação. Este Regulamento, a Resolução RDC-ANVISA nº 16/2013 dispõe sobre os requisitos que devem ser cumpridos para a emissão do Certificado de Boas Práticas de Fabricação pela ANVISA, sendo descrito que a validação de processos especiais deve ser realizada conforme protocolos de validação previamente estabelecidos (ANVISA, 2013).

Quando processos não podem ser inteiramente verificados por subsequentes inspeções e testes, validação do processo deve ser realizada sendo que procedimentos de controle e monitoramento devem ser realizados para processos validados de forma a assegurar os requisitos especificados. (AAMI, 2007)

O estabelecimento de exemplos de processos que necessitam ser validados pelo Guia do GHTF, corroboram com a importância da validação de processos de revestimento no qual são submetidos a variações de temperatura durante sua realização (GHTF, 2004).

Exemplo da importância da validação de processos de revestimento pode ser observado na carta-alerta emitida pela autoridade sanitária dos EUA, FDA, que detectou falha na validação do processo de revestimento. O FDA descreveu que não houve a comprovação dos requisitos de tamanho de poro e porosidade, requisitos críticos para o crescimento ósseo e à não execução completa da validação para determinação dos efeitos da temperatura e tempo de exposição na integridade da adesão nos produtos. Além disso também

foram observados problemas relacionados ao revestimento em CAPAs, ações corretivas e preventivas do sistema da qualidade da empresa (FDA, 2012).

5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma compilação das normas técnicas e guias relacionados aos requisitos de composição química, microestrutura de próteses de quadril fabricadas em titânio puro e liga Ti-6Al-4V com associação das normas ASTM, ISO e ABNT que tratam do mesmo tema.

Foram encontradas 32 normas/guias/orientações relacionadas ao tema deste trabalho e várias diferenças foram relacionadas, principalmente, entre normas técnicas ISO e ASTM, algumas sem critérios de aceitação e outras com critérios diferentes, sendo importante a ANVISA selecionar as normas e parâmetros pertinentes.

Inconsistência na norma ABNT NBR 15628-4 foi identificada quanto ao requisito de aceitação na microestrutura de *alfa case*, uma vez que esta norma indica que é uma complementação à norma ABNT NBR ISO 15374 que não aceita *alfa case*, devendo esta ser removida.

Todas as amostras avaliadas quanto à composição química do substrato foram caracterizadas com material de Ti cp (2 amostras) ou de liga Ti-6Al-4V (6 amostras) conforme normas técnicas para implantes cirúrgicos. Foi observado, entretanto, a divergência na amostra AM7 de fabricante nacional entre o material declarado no Registro ANVISA (Ti-6Al-4V) e o resultado encontrado na avaliação laboratorial (Ti cp). O motivo dessa divergência pode ser a troca de matéria-prima na produção ou a alteração de composição química do produto sem a prévia solicitação à Anvisa. Este caso reforça a importância do monitoramento e análise de produtos coletados no mercado.

Na avaliação microestrutural dos substratos, foram identificadas microestruturas com fase alfa contínua no contorno de grão beta. Das 6 amostras de liga de Ti-6Al-4V avaliadas, 3 apresentaram microestruturas com fase alfa contínua no contorno de grão beta, sendo todas estas amostras provenientes de fabricantes 2 fabricantes estrangeiros, onde o método de fabricação do revestimento é a sinterização. Nas amostras de liga Ti-6Al-4V que utilizam método de revestimento por plasma spray não foram identificados problemas nas microestruturas.

As microestruturas com fase alfa contínua no contorno de grão beta são descritas na literatura como microestruturas que afetam o produto quanto à

resistência à fadiga, sendo também consideradas microestruturas inaceitáveis de Ti-6Al-4V, conforme todas as normas técnicas avaliadas de material liga de Ti-6Al-4V e de forjados de liga de Ti-6Al-4V. Conforme verificado na revisão da literatura e artigos relacionados à falha de próteses, a fase alfa no contorno de grão beta na liga de Ti-6Al-4V é uma evidência de que o material foi aquecido acima da temperatura beta transus, 995°C.

Apesar de não existir uma norma específica com requisitos microestruturais para produtos acabados, é importante lembrar que tanto o processo de forja como os processos de revestimentos submetem o substrato ao aquecimento e pressão, além de que existe conhecimento consolidado quanto aos efeitos dessa microestrutura no produto. Informações e resultados como os de avaliação de monitoramento de produtos podem ser um bom mecanismo para atuação da Anvisa de forma mais eficiente.

Na avaliação do revestimento, comparando as amostras de fabricantes nacionais e estrangeiros, observou-se que a espessura do revestimento de todas as amostras de fabricantes estrangeiros era maior do que a dos fabricantes nacionais, sendo observado que nenhuma amostra nacional teve espessura maior que 500µm.

A porosidade das amostras com revestimento por sinterização foi caracterizada e observou-se que todas as amostras ficaram dentro do intervalo de 30-70% de porosidade.

Os principais pontos críticos na fabricação de próteses com revestimento foram relacionados como: limpeza e preparação da superfície, revestimento considerando validação do processo com atenção à temperatura beta transus e controle do processo para que haja a reprodução das características estereológicas necessárias para o crescimento ósseo.

É possível concluir que a avaliação dos produtos comercializados e disponibilizados no mercado é uma importante ferramenta de avaliação dos produtos, sua adequação com o registro e, além disso, podem trazer indícios de problemas relacionados até mesmo com a produção desses produtos médicos, quando devidamente avaliados no contexto da ciência e engenharia de materiais e literatura existente reportando possíveis problemas.

Para trabalhos futuros, é importante que seja avaliado e investigado mais a fundo os efeitos do método de revestimento por sinterização de beads na microestrutura do substrato, dados os resultados obtidos neste trabalho.

São importantes também ensaios de desempenho de avaliação da adesão do revestimento, uma vez que não foram realizadas nesse trabalho, devido à limitação de amostras.

A avaliação conjunta das características microestruturais e estereológicas do revestimento com a associação das análises de falhas e de pós-mercado de Registros de Artroplastia certamente podem caracterizar mais a relevância dessas características.

Estudos que harmonizem e descrevam requisitos de aceitação das características estereológicas dos revestimentos bem como o grau de importância podem auxiliar na definição de guias para indústria e regulamentos da Anvisa.

REFERÊNCIAS

As Normas ABNT são protegidas pelos direitos autorais por força de legislação nacional e dos acordos, convenções e tratados em vigor, não podendo ser reproduzidas total ou parcialmente sem autorização prévia e por escrito da ABNT. As Normas ABNT foram utilizadas nesta obra mediante autorização expressa da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AAMI The Quality System Compedium - GMP Requirements & Industry Practice, 2nd edition ed, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 5832-2** Implantes para cirurgia - Materiais metálicos Parte 2: Titânio puro. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 5832-3** Implantes para cirurgia - Materiais metálicos Parte 3: Liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 15374** Implantes para cirurgia - Componentes metálicos Parte 4: Requisitos para forjados de ligas de titânio com fases alfa e beta. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 15628-4** Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Requisitos para produção de forjados. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15664-1** - Implantes para ortopedia — Revestimento de produtos. Parte 1: Métodos de ensaio para avaliação estereológica de revestimento porosos. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15664-2** - Implantes para ortopedia - Revestimento de produtos .Parte 2: Métodos de ensaio para medidas da resistência à abrasão de revestimentos metálicos aplicados por aspersão térmica utilizando o Taber™ Abraser. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15664-3** - Implantes para ortopedia - Revestimento de produtos.Parte 3: Método de

ensaio para determinação da resistência à fadiga por cisalhamento e por flexão de revestimentos de fosfato de cálcio, de metal e de compósito fosfato de cálcio/metal. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15664-4** - Implantes para ortopedia - Revestimento de produtos .Parte 4: Método de ensaio para determinação da resistência à tração de revestimentos metálicos e de fosfato de cálcio. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15664-5** - Implantes para ortopedia — Revestimento de produtos Parte 5: Método de ensaio para determinação da resistência ao cisalhamento de revestimentos metálicos e de fosfato de cálcio. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15664-9** Implantes para ortopedia — Revestimento de produtos.Parte 9: Especificações para pós de titânio não ligado e de liga titânio 6-alumínio 4-vanádio. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15743-2** - Implantes para ortopedia - Orientações para seleção de ensaios e informações para comprovação de segurança e eficácia em projetos de produtos.Parte 2: Revestimento de produtos. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 20160** Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Classificação de microestruturas para ligas de titânio alfa + beta em barras. Rio de Janeiro, 2001.

ASTM INTERNATIONAL **ASTM F67**. Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). West Conshohocken, 2013a.

ASTM INTERNATIONAL **ASTM F75** Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075) . West Conshohocken, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F136**. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401) West Conshohocken, 2013b.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F620**. Standard Specification for Titanium Alloy Forgings for Surgical Implants in the Alpha Plus Beta Condition. West Conshohocken, 2011

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1147**. Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings West Conshohocken, 2011a.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1160**. Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings. West Conshohocken, 2011b.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1472**. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56400). West Conshohocken, 2008.

ASTM INTERNATIONAL **ASTM F1580**. Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants . West Conshohocken, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1854**. Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants. West Conshohocken, 2009.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1978**. Standard Test Method for Measuring Abrasion Resistance of Metallic Thermal Spray Coatings by Using the Taber Abraser. West Conshohocken, 2012.

BARBAS, A. BONNET, A.S.; LIPINSKI, P.; PESCI, R.; DUBOIS, G. Development and mechanical characterization of porous titanium bone substitutes. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. v. 9, p. 34-44, 2012.

BATCHELOR, A. W.; CHANDRASEKARAN, M. **Service characteristics of biomedical materials and implants**. Imperial College Press, 2004.

BAUER, S; SCHMUKI, P; MARK, K ; PARK, J. Progress in Materials Science Engineering biocompatible implant surfaces Part I: **Materials and surfaces**. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 3, p. 261–326, 2013.

BENTO, C.A. da S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/ Ti O₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura**. São Carlos. 2000.

BRASIL. ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC-ANVISA nº 16, de 28 de março de 2013. 2013.

BRASIL. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Projeção da população do Brasil por sexo e idade - 1980-2050 . Revisão 2008**. Rio de Janeiro, 2008.

BRASIL. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Resultados do Universo do Censo Demográfico 2010**. Rio de Janeiro, 2010.

BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS no 1.284**, de 26 de maio de 2010

BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS no 3.089**, de 11 de dezembro de 2013

BRINCKMANN, P.; FROBIN, W.; LEIVSETH, G. **Musculoskeletal biomechanics**. New York: Thieme New York, 2002.

BUGLE, C. M. **Patent 4854496 - Porous Metal Coated Implant and Method to producing same**. TRADEMARK, U. S. P. A. 1989.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7 ed. Livros Técnicos e Científicos, 2011. ISBN 8521615957.

CHAO, J.; LÓPEZ, V. Failure analysis of a Ti6Al4V cementless HIP prosthesis. **Engineering Failure Analysis**, v. 14, n. 5, p. 822–830, jul. 2007.

COOK, S. D.; THOMAS, K. A. Fatigue failure of noncemented porous-coated implants. A retrieval study. **Journal of Bone & Joint Surgery, British Volume**, v. 73, n. 1, p. 20-24, 1991. ISSN 2049-4394.

DAVIS, J. R. **ASM Handbook - Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**. Asm Intl, 1990.

ETTC2. **Microstructural standards for alpha+beta titanium alloy bars**, prepared by the Technical Committee of European Titanium Producers, 1979; Edition 2, 1995.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (EUA) **Guidance Document for Testing Orthopedic Implants With Modified Metallic Surfaces Apposing Bone Or Bone Cement**,1994

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. (EUA) **Guidance for Industry on the Testing of Metallic Plasma Sprayed Coatings on Orthopedic Implants to Support Reconsideration of Postmarket Surveillance Requirements**, 2000a

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (EUA) **Guidance for Industry and FDA Staff - Class II Special Controls Guidance: Shoulder Joint Metal/Polymer/Metal Nonconstrained or Semi-constrained Porous Coated Uncemented Prosthesis**. 2000b.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. (EUA) **Guidance Document: Class II Special Controls Knee Joint Patellofemoral and Femoral Metal/Polymer Porous-Coated Uncemented Prostheses; Guidance for Industry and FDA**, 2003.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. (EUA) **Guidance for Industry and FDA - -Class II Special Controls Guidance Document: Hip Joint Metal/Polymer Constrained Cemented or Uncemented Prosthesis**, 2002.

GEETHA, M; SINGH, A.K.K; ASOKAMANI, R; GOGIA,A.KK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**. 54: 397-425 p. 2009.

GHTF. **Quality Management systems - Process Validation Guidance**, 2004.

GOMES, L. S. M. Biomateriais em artroplastia de quadril: Propriedades, estrutura e composição. **O Quadril. São Paulo: Atheneu**, p. 121-143, 2010.

HAILER, N. P.; GARELLICK, G.; KÄRRHOLM, J. Uncemented and cemented primary total hip arthroplasty in the Swedish Hip Arthroplasty Register. **Acta orthopaedica**, v. 81, n. 1, p. 34–41, fev. 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 27831-2** Metallic and other inorganic coatings -- Cleaning and preparation of metal surfaces -- Part 2: Non-ferrous metals and alloys, 2008.

KHOR, K; GU, Y.W; PAN, D; CHEANG, P. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed HA/YSZ/Ti-6Al-4V composite coatings. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4009-4017, 2004.

KIENAPFEL, H.; SPREY, C.; WILKE, A.; GRISS, P. Implant fixation by bone ingrowth. **The Journal of Arthroplasty**, v. 14, n. 3, p. 355-368, 1999.

KURODA, S.; CLYNE, T. W. The quenching stress in thermally sprayed coatings. **Thin Solid Films**, v. 200, n. 1, p. 49-66, 1991.

LAPAJ, L.; MARKUSZEWSKI, J.; RYBAK, t.; WIERUSZ-KOZŁOWSKA, M. Debonding of porous coating of a threaded acetabular component: retrieval analysis. **J Mech Behav Biomed Mater**. 17: 107-11 p. 2013.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

LIU, X., CHU, P., DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 47(3-4), 49-121, 2004.

MANLEY, M.T. Effects of repetitive loading on the integrity of porous coatings. *Clinical Orthopaedics and Related Research* 1987 apud LAPAJ, L. et al. Debonding of porous coating of a threaded acetabular component: retrieval analysis. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 17, p. 107-11, Jan 2013.

MATASSI, F., BOTTI, A., SIRLEO, L., CARULLI, C., INNOCENTI, M. Porous metal for orthopedics implants. **Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism: The Official Journal of the Italian Society of Osteoporosis, Mineral Metabolism, and Skeletal Diseases**, 10(2), 111-115, 2013.

MORSLED, S; BOZIC, K; Ries, M.D; Malchau, H; Colford, J.M. Comparison of cemented and uncemented fixation in total hip replacement: a meta-analysis. **Acta Orthop**, v. 78, n. 3, 2007.

MOTYKA, M; Kubiak, K; Sieniawski, J; Ziaja, W. Hot Plasticity of Alpha Beta Alloys. **Intech**. 2012.

MEDICAL MULTIMEDIA GROUP. Hip_arthroplasty_anat02 [2001]. 1 ilustração, color. Disponível em:

<http://www.eorthopod.com/images/ContentImages/hip/hip_arthroplasty/hip_art_hroplasty_anat02.jpg>. Acesso em: 29 ago. 2014

MEDICAL MULTIMEDIA GROUP. Hip_arthroplasty_uncemented01[2002]. 1 ilustração, color. Disponível em: <http://www.eorthopod.com/images/ContentImages/hip/hip_arthroplasty/hip_art_hroplasty_uncemented01.jpg>. Acesso em: 29 ago. 2014

NARAYAN, R. Fundamentals of Medical Implant Materials. 2012.

NIAMS (EUA) - National Institute of Arthritis and Musculoskeletal and Skin Diseases. Hip Replacement, Questions and Answers about. NIH Publication Nº13 - 4907. 2013. Disponível em: <http://www.niams.nih.gov/health_info/Hip_Replacement/default.asp>. Acesso em 23 jun. 2014.

NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. **International journal of biomaterials**, v. 2011, p. 836587, 2011.

PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. Springer, 2007.

RAMAZANOGLU, M.; OSHIDA, Y. **Osseointegration and Bioscience of Implant Surfaces - Current Concepts at Bone-Implant Interface**. 2011.

RATNER, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. Academic Press: New York, 1996.

RAUSCH, G e BANHART J. (2002 apud .RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P, 2006)

RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651-70, May 2006.

SUÑER, S.; TIPPER, J. L.; EMAMI, N. Biological effects of wear particles generated in total joint replacements: trends and future prospects. **Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces**, v. 6, n. 2, p. 39-52, 2012.

SMITH, T. The effect of plasma-sprayed coatings on the fatigue of titanium alloy implants, 1994 apud LAPAJ, L. et al. Debonding of porous coating of a threaded acetabular component: retrieval analysis. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 17, p. 107-11, Jan 2013.

SWARTS, E.; KOP, A. M.; PHILLIPS, M. What are the predictors for bead shedding in porous-coated hip and knee arthroplasties?: An implant retrieval study. **J Arthroplasty**, v. 27, n. 10, p. 1789-95, Dec 2012.

WONG J.Y e BRONZINO J.D. **Biomaterials**. CRC Press, Boca Raton, 2007.

YAMADA, H; YOSHIHARA, Y; HENMI, O; MORITA, M; SHIROMOTO, Y; KAWANO, T; KANAJI, A; ANDO, K; NAKAGAWA, M; KOSAKI, N; FUKAYA, E. Cementless total hip replacement: past, present, and future. **Journal of Orthopaedic Science**, v. 14, n. 2, p. 228-241, 2009.