



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Rafael Carneiro Pereira

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Rafael Carneiro Pereira

**Desenvolvimento do processo de
funcionalização de superfícies em PEEK com
hidroxiapatite para implementação em
implantes dentários**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Trabalho efetuado sob a orientação do:

Professor Doutor Óscar Carvalho

Doutora Sara Madeira

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial

CC BY-NC

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que contribuíram para o sucesso deste trabalho. Este projeto não teria sido possível sem a ajuda e apoio de muitas pessoas incansáveis.

Agradeço ao professor Óscar Carvalho pelo seu enriquecedor *feedback*, perspectivas inovadoras e constante motivação durante o meu projeto de tese. Obrigado por compartilhar sua visão única e por me desafiar a pensar fora da caixa. A sua contribuição foi valiosa para o sucesso deste projeto.

Agradeço à Engenheira Sara Madeira pelo seu constante apoio, paciência e dedicação durante todo o processo de minha tese. Obrigado por compartilhar sua vasta experiência e conhecimento comigo, e por sempre estar disponível para responder a todas as minhas perguntas e preocupações. Sem o seu apoio, este projeto não teria sido possível.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao Engenheiro Filipe Marques, técnico das oficinas, cujos conselhos e apoio incansável foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradeço especialmente ao meu colega de pesquisa Paulo Pereira, por suas valiosas contribuições e por tornarem este processo tão enriquecedor e agradável.

Não posso deixar de agradecer à minha família, principalmente aos meus pais e irmão, que me apoiaram incondicionalmente e me encorajaram a seguir em frente mesmo nos momentos mais desafiadores.

Gostaria de expressar minha sentida gratidão ao João Pinto pela sua contribuição fundamental para o sucesso deste trabalho. A sua ajuda a manusear os vários equipamentos do laboratório foi inestimável e suas sugestões foram valiosas. Obrigado por compartilhar seu tempo e conhecimento comigo, e por estar sempre disponível para responder às minhas perguntas. Não tenho palavras para expressar minha gratidão por tudo o que fizeste por mim.

Quero agradecer à Universidade do Minho por me proporcionar as condições ideais para desenvolver minha pesquisa e completar este trabalho.

Gostaria de agradecer aos meus amigos, tanto os amigos de infância como os que conheci ao longo do percurso universitário, pelo apoio constante e incentivo durante todo o processo de minha tese. Vocês foram uma fonte inesgotável de motivação e inspiração, e as nossas conversas e colaborações foram fundamentais para o meu sucesso. Obrigado por compartilharem as vossas ideias e por estarem sempre ao meu lado.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer aos meus colegas de laboratório por compartilharem seu tempo, conhecimento e habilidades comigo durante a realização da minha dissertação.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 30 de abril de 2023.

RESUMO

A colocação de implantes dentários tem aumentado significativamente nas últimas décadas. Atualmente, a utilização de implantes é considerada a melhor solução para a substituição de dentes perdidos, pois oferece vantagens como maior estabilidade, durabilidade e estética em comparação com outras alternativas.

O Poliéter-éter-cetona (PEEK) é um polímero termoplástico que apresenta alta resistência à fadiga e ao desgaste. No entanto, a bioatividade do PEEK é considerada baixa. Para superar esta limitação, este trabalho teve como objetivo aumentar a bioatividade do PEEK incorporando hidroxiapatite na sua superfície, de modo a promover a formação de tecido ósseo ao redor do implante.

Para tal, foram produzidos materiais compósitos de PEEK/HAp com 0,25, 0,5 e 1% de hidroxiapatite (HAp) em peso. A dispersão dos pós de PEEK e hidroxiapatite foi o primeiro desafio do trabalho. A adesão do material compósito ao substrato de PEEK foi realizada com a técnica de prensagem a quente, que permitiu uma boa adesão da camada ao substrato.

Para avaliar a efetividade da incorporação da HAp ao substrato de PEEK, as amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, incluindo microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a estrutura, composição e propriedades dos materiais. Em seguida, realizaram-se ensaios tribológicos para avaliar a adesão das camadas, utilizando ultrassom altamente energético e ensaio de desgaste que simula a condição oral.

Com base nos resultados obtidos a adesão da camada de compósito ao substrato de PEEK foi eficaz para o compósito com 1% de HAp, o que indica uma boa compatibilidade entre os materiais utilizados. No entanto, durante os ensaios tribológicos foram observadas algumas diferenças nos resultados, especialmente no que se refere à remoção de material.

Os resultados sugerem que o revestimento da superfície do PEEK com HAp é promissora para melhorar as suas propriedades e torná-lo mais compatível com o tecido ósseo.

É fundamental enfatizar a necessidade de investigações mais detalhadas, especialmente nos ensaios de desgaste e na avaliação da osseointegração do material, para aprimorar a segurança e eficácia da opção de implantes dentários.

PALAVRAS-CHAVE

IMPLANTE DENTÁRIO; PEEK; BIOATIVIDADE; HIDROXIAPATITE; OSSEOINTEGRAÇÃO;

ABSTRACT

The placement of dental implants has significantly increased in the last decades. Currently, the use of implants is considered the best solution for replacing lost teeth, as it offers advantages such as greater stability, durability, and aesthetics compared to other alternatives.

Polyetheretherketone (PEEK) is a thermoplastic polymer that exhibits high fatigue and wear resistance. However, PEEK's bioactivity is considered low. To overcome this limitation, the objective of this study was to enhance PEEK's bioactivity by incorporating hydroxyapatite on its surface to promote the formation of bone tissue around the implant.

For this purpose, PEEK/HAp composite materials were produced with 0.25, 0.5, and 1% by weight of hydroxyapatite. The dispersion of PEEK and hydroxyapatite powders posed the initial challenge of the work. The adhesion of the composite material to the PEEK substrate was achieved using the hot-pressing technique, which ensured a strong bonding between the layers.

To evaluate the effectiveness of incorporating hydroxyapatite (HAp) into the PEEK substrate, the samples were characterized using various techniques, including scanning electron microscopy (SEM) to analyze the structure, composition, and properties of the materials. Subsequently, tribological tests were conducted to assess layer adhesion, using highly energetic ultrasound and a wear test simulating oral conditions.

Based on the results obtained, the adhesion of the composite layer to the PEEK substrate was effective for the composite with 1% HAp, indicating good compatibility between the materials used. However, differences in the results were observed during the tribological tests, particularly concerning material removal. The findings suggest that functionalizing the surface of PEEK with HAp holds promise for improving its properties and enhancing its compatibility with bone tissue.

Emphasizing the need for more detailed investigations, especially in wear tests and evaluation of material osseointegration, is essential to further improve the safety and efficacy of this option for dental implants.

KEYWORDS

DENTAL IMPLANTS; PEEK; BIOACTIVITY; HYDROXYAPATITE; OSSEOINTEGRATION.

ÍNDICE

Agradecimentos	ii
Resumo.....	v
Abstract	vi
Índice	vii
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de Símbolos.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estrutura da dissertação.....	3
2. Estado de Arte.....	5
2.1. Implantes Dentários	5
2.1.1. Tipos de Implantes Dentários	8
2.2. Materiais Utilizados nos implantes dentários.....	10
2.2.1. Materiais Metálicos.....	11
2.2.2. Materiais Cerâmicos.....	13
2.2.3. Materiais Poliméricos.....	14
2.2.4. Materiais Bioativos.....	17
2.2.4.1. Hidroxiapatite (HAp)	18
2.3. Estratégias para melhorar Bioatividade do PEEK	20
2.3.1. Tratamento Físico.....	21
2.3.2. Tratamento Químico	22
2.3.3. Revestimento Superficial	22
2.3.3.1. Tecnologia Laser.....	23

2.3.4.	Compósitos PEEK.....	25
2.3.4.1.	Compósitos PEEK/HAp	26
2.3.4.2.	Prensagem a Quente.....	28
2.4.	Considerações Finais sobre o projeto de um implante dentário	30
3.	Materiais e Métodos.....	32
3.1.	Materiais Utilizados	32
3.2.	Procedimento Experimental.....	34
3.2.1.	Dispersão do pó de PEEK com HAp	34
3.2.2.	Produção das amostras via Prensagem a Quente	35
3.3.	Avaliação das características das amostras.....	38
3.3.1.	Preparação das Amostras.....	38
3.3.2.	Caraterização morfológica	40
3.3.3.	Ensaio Tribológicos	40
4.	Resultados e Discussão	42
4.1.	Análise morfológica dos materiais produzidos (PEEK- PEEK/HAp)	42
4.2.	Análise dos ensaios tribológicos.....	44
5.	Considerações finais.....	62
5.1.	Conclusões.....	62
5.2.	Perspetivas e Trabalhos Futuros	64
	Anexos.....	65
	Anexo A: Métodos Alternativos	65
	Referências Bibliográficas	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Previsão de crescimento de vendas de implantes dentários entre 2022 e 2028 na Europa, em milhões de dólares. Adaptado de [24].....	6
Figura 2- Diagrama do implante. A- Implante; B- Pilar; C- Coroa [26].	7
Figura 3- Exemplo de diferentes tipos de geometrias dos implantes, Cilíndrico Roscado, Cónico Roscado e Cónico, respetivamente [3].....	9
Figura 4- Tipos de implantes dentários. A- Implante Unitário; B- Implante Duplo; C- Implante para prótese fixa (<i>All on 4</i>); D- Implante para prótese Semifixa. Adaptado de [28].	10
Figura 5- Densidade dos materiais abordados. Adaptado de [33].	12
Figura 6- Implante dentário em Ti6Al4V [34].	13
Figura 7- Implante Dentário de Zircónia [38].	14
Figura 8- Implante Dentário de PEEK [12].	16
Figura 9- Composição do Osso. Adaptado de [44].	18
Figura 10- Esquema das estratégias atuais para melhorar a bioatividade do PEEK. Adaptado de [15].....	21
Figura 11- Efeito do aumento da densidade de potência na interação entre um feixe laser e um material em condições de estado estacionário (processo subtrativo). a) Aquecimento; b) Fusão; c) Evaporação; d) Formação de plasma; e) Remoção de material [58].....	24
Figura 12- Ilustração do processo aditivo de sinterização a laser. Adaptado de [56]....	25
Figura 13- Visão transversal da prensagem a quente. Adaptado de [64].	29
Figura 14- Ilustração do varão de PEEK. A- Varão completo; B- Dimensões pretendidas dos discos para realização de compósitos.	32
Figura 15- Fresadora CNC Roland JWX-30	33
Figura 16- Discos de PEEK.	33
Figura 17- Estrutura das Amostras.	34
Figura 18- Ilustração do procedimento completo da dispersão do material bioativo (HAp) e pó de PEEK. Adaptado de [26].....	35
Figura 19- Processo de Prensagem a quente. a) Matriz e camada de PEEK. b) Adição da camada do compósito PEEK/HAp. c) Esquema geral com sistema de aquecimento e pressão aplicada. Adaptado de [70].	35
Figura 20- Molde e Punção utilizados na prensagem a quente.	36

Figura 21- Prensa de 50 toneladas.	37
Figura 22- Sistema de prensagem a quente. 1) Bomba de vácuo. 2) Prensa hidráulica. 3) Bobine de Indução. Adaptado de [26]	38
Figura 23- Polidora MECAPOL P 251.....	39
Figura 24- Banho ultrassónico.	39
Figura 25- Ilustração esquemática do aparelho tribológico. Adaptado de [54].....	41
Figura 26- Imagem MEV da mistura de pós de PEEK com 1% de HAp, ampliado 100x.	42
Figura 27- Imagem MEV da mistura de pós de PEEK com 0.5% de HAp, ampliado 100x.	43
Figura 28- Imagem MEV da mistura de pós de PEEK com 0.25% de HAp, ampliado 100x.	43
Figura 29- Amostra resultante da prensagem a quente.....	43
Figura 30- Imagem MEV da amostra de PEEK com 1% de HAP (% em peso) e identificação da camada bioativa.	44
Figura 31- Evolução do coeficiente de atrito durante o teste de deslizamento recíproco para todos os compósitos PEEK/HAp e PEEK virgem.....	45
Figura 32- Coeficiente de atrito em estado estacionário para os compósitos PEEK/HAp e PEEK virgem e respetivos desvio padrão.	46
Figura 33- Ilustração da pista de desgaste [71].	47
Figura 34- Cálculo da área da zona intermediária da pista de desgaste: (A) Área da seção, (B) Área do triângulo, (C) Área real da pista de desgaste [71].....	47
Figura 35- Perfis de rugosidade 2D representativos da região processada da amostra de PEEK virgem.....	47
Figura 36- Perfis de rugosidade 2D representativos da região processada da amostra de PEEK/HAp 0.25%.....	48
Figura 37- Perfis de rugosidade 2D representativos da região processada da amostra de PEEK/HAp 0.5%.....	48
Figura 38- Perfis de rugosidade 2D representativos da região processada da amostra de PEEK/HAp 1%.....	49
Figura 39- Imagens MEV das pistas de desgaste e respetiva espessura, sentido e direção do deslocamento ampliado 75x. a) PEEK; b) PEEK/HAp 0,25%; c) PEEK/HAp 0,5%; d) PEEK/HAp 1%.....	50

Figura 40- Taxa de desgaste específica dos compósitos PEEK/HAp após testes de deslizamento alternativo.	51
Figura 41- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 1000x.....	53
Figura 42- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK/HAp 0,25%. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 1000x.....	53
Figura 43- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK/HAp 0,5%. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 250x.	54
Figura 44- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK/HAp 0,25%. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 250x.....	54
Figura 45- Imagem MEV da fissura provocada durante os ensaios na amostra de PEEK/HAp 1% ampliada 1000x.....	55
Figura 46- Composição química da zona Z1 marcada na Figura 43.	56
Figura 47- Composição química da zona Z2 marcada na Figura 43.	57
Figura 48- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK/HAp 0,5%. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.	58
Figura 49- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK/HAp 0,25%. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.....	58
Figura 50- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK/HAp 1%. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.....	59
Figura 51- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.	59
Figura 52- Composição química da bola de alumina utilizada no ensaio do compósito PEEK/HAp 0,25% em peso.....	60
Figura 53- Composição química da bola de alumina utilizada no ensaio do compósito PEEK/HAp 0,5% em peso.....	60
Figura 54- Composição química da bola de alumina utilizada no ensaio do compósito PEEK/HAp 1% em peso.....	61
Figura 55- Laser ND:YAG.....	65
Figura 56- Laser CO ₂	67
Figura 57- Resultados Laser CO ₂	67
Figura 58- Alavanca manual utilizada na prensagem a quente.....	68

Figura 59- Matriz e punções utilizados na prensagem a quente.....	68
Figura 60- Resultados da prensagem a quente manual.	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- -Propriedades mecânicas da liga de Ti6Al4V [26].....	12
Tabela 2- Propriedades mecânicas da zircônia (ZrO ₂) [26].....	14
Tabela 3- Propriedades mecânicas do PEEK [12].....	15
Tabela 5- Comparação química e estrutural entre esmalte, dentina, osso e hidroxiapatite (HAp) [18].	19
Tabela 6- Propriedades mecânicas da Hidroxiapatite [18].....	19
Tabela 7- Dimensão e fabricantes dos pós	33
Tabela 8- Parâmetros utilizados no Laser YD: YAG.....	66

LISTA DE SÍMBOLOS

Siglas, abreviaturas e acrónimos

PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
HAp	Hidroxiapatite
MEV	Microscopia eletrônica de varrimento
Ti	Titânio
FEL	Free Electron Laser (Laser de elétron livre)
TCP	Tricalcium Phosphate (Fosfato Tricálcico)

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, é feita uma introdução ao trabalho desenvolvido, apresentando a motivação para a elaboração deste trabalho de investigação e contextualizando os principais aspetos que serão discutidos nos capítulos seguintes. Também são expostos os objetivos envolvidos nas metodologias aplicadas ao longo da dissertação. Por fim, é apresentada a estruturação da dissertação, para proporcionar um melhor entendimento do projeto desenvolvido.

1.1. MOTIVAÇÃO

A perda dentária pode ter diversas causas, incluindo problemas dentários, traumas e uso de substâncias químicas ([1], [2]). A saúde oral está diretamente relacionada com a saúde geral do organismo, sendo fundamental para a mastigação, digestão, fala e aparência física e mental do indivíduo. Com o aumento da importância dada à aparência física, a reabilitação oral torna-se cada vez mais relevante na vida das pessoas ([3], [4]).

Os implantes dentários têm demonstrado ser a melhor alternativa para a substituição de dentes perdidos, visto que garantem ao paciente uma melhor saúde e reabilitação oral, quando comparados a outras opções, tais como as próteses dentárias fixas e flexíveis.

Os implantes dentários têm muitas vantagens, mas são caros e, se não funcionarem bem, retirá-los pode ser complicado. Portanto, é muito importante que funcionem bem por um longo tempo. ([5], [6], [7]). A rápida osseointegração, que é a boa aderência do implante ao osso adjacente, também é essencial ([6], [8], [9]).

A liga de Ti6Al4V e o Ti têm sido considerados o material de eleição para os implantes dentários devido à sua elevada resistência à corrosão, elevada biocompatibilidade, baixa densidade, baixa condutividade térmica, entre outros.

A zircónia (ZrO₂) começa cada vez mais a ser alvo de estudos na odontologia devido à sua forte osseointegração, elevada biocompatibilidade, possui uma menor propensão à adesão bacteriana quando comparada com o titânio e a sua cor branca que permite uma excelente estética gengival e não mancha e não altera o tom com o passar dos anos, como acontece com outros materiais. ([10], [11]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

O Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) é um dos materiais alternativos para os implantes dentários, devido às suas propriedades mecânicas, tais como elevada resistência à tração e desgaste, baixo coeficiente de atrito e principalmente por possuir um módulo de elasticidade semelhante ao osso (17 GPa a 20 GPa) em comparação às outras duas soluções referidas, reduzindo as cargas transmitidas ao osso ([12], [13]).

O PEEK também possui uma boa biocompatibilidade e uma coloração semelhante à dos dentes. Por todos os fatores mencionados previamente, o PEEK é cada vez mais popular em aplicações dentárias ([12], [14]). Apesar de muitas vantagens, este material possui uma natureza inerte, sendo que para melhorar a osseointegração em implantes dentários, estuda-se a incorporação de materiais bioativos, já que materiais inertes têm interação fraca com o tecido circundante. ([15], [16]).

Os fosfatos de cálcio, como a HAp e o TCP, são materiais bioativos frequentemente usados em aplicações dentárias devido à sua semelhança com a fase inorgânica do osso e capacidade de fornecer ligação biológica ao osso adjacente ([17], [18]).

A má osseointegração pode levar a uma série de complicações em implantes dentários, como instabilidade do implante, infecções e rejeição do corpo estranho. Isso pode resultar em falhas precoces do implante e a necessidade de remover e substituir o implante, aumentando os custos e a complexidade do tratamento ([15]).

O objetivo deste trabalho é produzir um compósito de PEEK com hidroxiapatite, mantendo as propriedades benéficas do PEEK, e avaliar a adesão da hidroxiapatite. Para otimizar as propriedades biológicas do compósito, será utilizado um processo de dispersão dos materiais e posteriormente prensagem a quente de modo a aumentar o sucesso do implante.

A combinação de materiais bioativos, como a hidroxiapatite, com o PEEK, está sendo extensivamente estudada atualmente. No entanto, muitos dos estudos utilizam métodos de produção diferentes, concentrações diferentes de hidroxiapatite e têm como objetivo final diferentes aplicações.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

No presente trabalho, a intenção é manter as propriedades mecânicas do PEEK, que são essenciais para sua aplicação em implantes dentários. Para isso, foi produzido um compósito que será utilizado para revestir um substrato de PEEK, de forma a preservar suas propriedades. Assim, o compósito produzido servirá como uma camada adicional para proteger o substrato de PEEK sem alterar suas características mecânicas e funcionais, garantindo a qualidade e segurança do implante dentário.

Concluindo, o objetivo da odontologia é desenvolver novas abordagens com a combinação de vários métodos, tecnologias e as mais recentes descobertas científicas, para obter os melhores resultados possíveis e aumentar a longevidade dos implantes dentários [19].

1.2. OBJETIVOS

O principal objetivo desta dissertação é conferir características bioatividade ao polímero de alta performance PEEK, comumente utilizado em implantes dentários, através da funcionalização de sua superfície com hidroxiapatite. Para alcançar esse objetivo, foram produzidos vários compósitos, incorporando partículas de hidroxiapatite na matriz de PEEK.

No entanto, para alcançar o objetivo principal é necessário realizar várias etapas: garantir uma mistura homogênea dos pós de PEEK e HAp, de modo a obter um compósito com as características pretendidas, assegurar que o método de adesão da camada de PEEK ao compósito PEEK/HAp é fiável e promove uma boa adesão e por fim analisar o comportamento do novo material produzido.

Para garantir a integridade dessas camadas e evitar a separação, foram realizados testes tribológicos para avaliar a adesão e o desgaste das amostras produzidas. O sucesso a longo prazo dos implantes dentários depende da osseointegração, e a melhoria da bioatividade do PEEK pode ser um importante avanço nesse sentido.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

De modo a abordar com profundidade suficiente esta temática que se pretende estudar, este relatório foi subdividido em vários capítulos.

O Capítulo 1 apresenta a motivação para a seleção e realização do atual trabalho, os objetivos do mesmo e por último a organização do trabalho escrito.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

O capítulo 2 compreende uma pesquisa mais pormenorizada acerca do tema da dissertação, apresentando a evolução dos implantes dentários até aos dias de hoje, as várias opções de materiais a aplicar em implantes dentários com principal destaque para o PEEK e aplicações do mesmo com hidroxiapatite. Este capítulo é realmente importante uma vez que é imprescindível conhecer de perto as investigações e testes anteriormente realizados, para que haja um bom enquadramento do tema e seja possível uma atuação que vise uma melhoria e inovação.

O capítulo 3 descreve, com maior detalhe, todos os métodos e materiais utilizados na parte prática da dissertação. É descrito o procedimento escolhido para produzir as amostras e a sua caracterização e testes a realizar para estudar a sua viabilidade.

O capítulo 4 contém todos os resultados obtidos ao longo da presente dissertação e é acompanhado por uma análise e discussão desses mesmos resultados.

O capítulo 5 tira as principais conclusões deste trabalho e acrescenta algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. ESTADO DE ARTE

O estudo dos requisitos para conseguir implementar bioatividade no PEEK exige uma pesquisa detalhada acerca do assunto. Portanto, este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão teórica sobre os implantes dentários. Primeiramente é explicada a evolução dos implantes até à atualidade e introduzidos alguns conceitos como osseointegração, biocompatibilidade e bioatividade. Os materiais usualmente utilizados na implantologia e os materiais alvos de estudos para implementação num futuro próximo são apresentados, mostrando as suas vantagens e desvantagens. Neste capítulo também se fala de materiais bioativos e da sua aplicação no PEEK para lhe conferir bioatividade, reunindo várias informações acerca de tratamentos e compósitos a aplicar nesse polímero e abordando o potencial desses materiais na indústria dos implantes. Uma descrição de casos de sucesso da combinação de PEEK com hidroxiapatite é exibido a seguir à apresentação dos materiais bioativos, encerrando o capítulo com algumas considerações finais sobre o projeto de um implante dentário.

2.1. IMPLANTES DENTÁRIOS

A humanidade desde o seu início que tem procurado substituir os seus dentes perdidos ([20]). Apesar de anteriormente existirem várias tentativas para restabelecer a função oral, a primeira evidência de implantes dentários surgiu através da população maia no ano de 600 d.C, onde eles utilizaram pedaços de conchas para substituir os dentes mandibulares ([21]).

Com o passar dos anos vários materiais foram testados para aplicar em implantes dentários, como ligas de Cromo-Cobalto-Molibdênio e Ferro-Crômio-Níquel, no entanto o seu sucesso a médio e longo prazo foi muito baixo, uma vez que houve vários registos de um elevado nível de reabsorção do tecido ósseo ([8]).

Posteriormente, em 1965 o Dr. Brånemark juntamente com o seu grupo de investigação descobriu o conceito de osseointegração. Depois disso, era agora necessário aplicar esse conceito à reabilitação oral e concluiu que o sucesso dos implantes dentários estava diretamente associado à ocorrência do fenómeno de osseointegração e ao tipo de material utilizado ([22], [23]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

A perda de dentes é muito comum na sociedade atual, o que afeta de forma significativa a qualidade de vida dos pacientes, desde a aparência, uma vez que os dentes são órgãos diferenciados que participam de funções primordiais como mastigação e fonação por exemplo ([3], [7], [22]).

O crescimento do mercado dos implantes dentários tem sido bastante notável e deve-se a vários fatores, entre os quais se destacam o envelhecimento da população, aumento dos investimentos no setor e consequente aumento do estudo na área ([4]).

Como se vê na Figura 1 o mercado de implantes dentários na Europa está em forte crescimento. Um estudo estima que entre 2022 e 2028 o mercado de implantes vai continuar a crescer 7,8% ao ano ([24]).

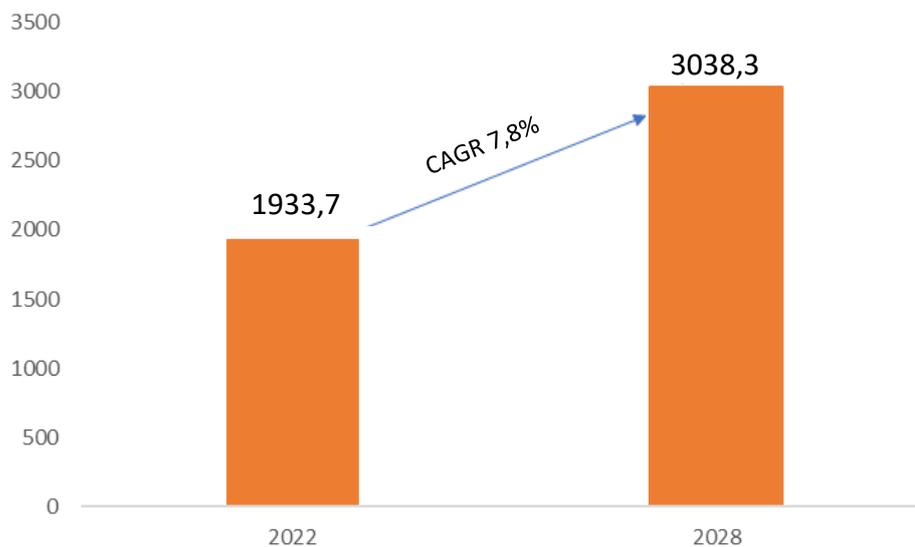


Figura 1- Previsão de crescimento de vendas de implantes dentários entre 2022 e 2028 na Europa, em milhões de dólares. Adaptado de [24].

Para além do uso de implantes dentários, há uma alternativa aos mesmos que passa pelas próteses dentárias removíveis, que são economicamente mais apelativas. No entanto, os implantes dentários são, geralmente, um tratamento mais eficaz a longo prazo para o edentulismo (falta de um ou mais dentes na cavidade oral), proporcionando maior conforto, satisfação e saúde oral ao paciente comparando com outras opções ([6], [25]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Os implantes dentários, geralmente, são constituídos por três componentes: a coroa, pilar e implante, como se demonstra na Figura 2. A coroa protética substitui e replica o dente natural e é cimentada ou aparafusada ao pilar que lhe fornece suporte e é a interface entre ela e o implante ([3] ,[25]).

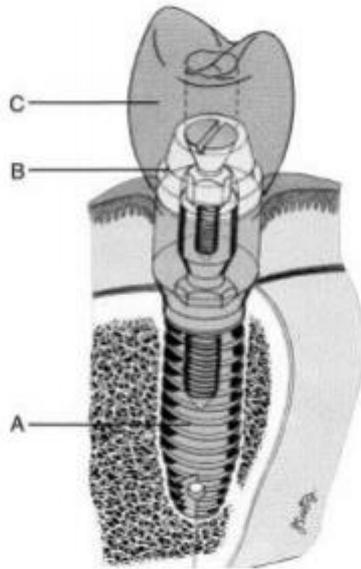


Figura 2- Diagrama do implante. A- Implante; B- Pilar; C- Coroa [26].

O contínuo desenvolvimento de soluções na área de implantes dentários tem impulsionado o crescimento desse mercado. Isso resultou em uma ampla diversidade de opções, abrangendo biomateriais, locais de fixação, tipos de roscas, geometrias, técnicas de aplicação e muito mais ([6]).

Como já foi referido anteriormente os implantes dentários são a melhor solução para a substituição de dentes perdidos e apresentam vantagens em relação às outras opções existentes, tais como uma melhor estética, dando a aparência de um dente natural, uma melhor resistência às cargas a que é sujeito, facilita a preservação do osso alveolar e permite uma melhor estabilidade suporte e retenção, uma vez que o implante se torna parte do osso alveolar devido à osseointegração ([6], [25]).

A osseointegração define-se como a integração, de maneira estável e funcional, entre a superfície do implante e o tecido ósseo adjacente, resultando na formação de novo tecido ósseo ao redor do implante e permitindo a fixação mecânica do mesmo ([8]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Este processo compreende dois níveis de estabilidade: uma estabilidade primária, também designada por estabilidade mecânica, conferida pela inserção do implante e adquirida logo no momento da inserção; estabilidade secundária ou estabilidade biológica que é adquirida com a formação do novo osso entre a superfície do implante e o osso. ([6], [27]).

Contudo, há sempre algumas desvantagens associadas, pois o implante dentário é mais caro quando comparado a outras próteses e requer um procedimento clínico mais complexo e demorado ([6]). Devido a todos estes fatores, cada vez mais é importante o seu sucesso a longo prazo, o que resulta numa maior necessidade de investigar esta área e procurar alternativas válidas aos implantes comuns.

2.1.1. TIPOS DE IMPLANTES DENTÁRIOS

Os implantes dentários podem ser classificados em vários tipos (morfologia, geometria, material, superfície, modo de fixação e finalidade), mas a sua principal diferença está relacionada com o local de fixação, em que estes podem ser divididos em três tipologias: endósteos, subperiósteos e zigomáticos ([28]).

Os implantes endósteos são os mais comuns e são colocados diretamente no osso maxilar e requerem uma estrutura óssea saudável capaz de sustentar o implante, enquanto os implantes subperiósteos são fixados sob a gengiva e normalmente são utilizados quando o osso maxilar não tem condições suficientes para o método anterior, apesar de ser rara a sua implementação. Os implantes zigomáticos colocam-se no osso zigomático (osso das maçãs do rosto), ou seja, só são usados no maxilar superior e estes últimos são ideais em causas de perda óssea severa que inviabiliza os métodos anteriores. Todos estes componentes têm como função principal substituir os dentes naturais, apesar das enormes diferenças ([6], [28]).

Em relação ao tamanho e formato estes dispositivos podem ser classificados como convencionais ou curtos. Os implantes convencionais são os mais utilizados quando as condições ósseas são favoráveis, enquanto os implantes curtos são de formato mais reduzido e são utilizados quando existe um claro défice de massa óssea ([28]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

A geometria possui um dos papéis mais importantes na funcionalidade de um implante dentário, uma vez que influencia a osseointegração, a distribuição das cargas mastigatórias e a estabilidade do mesmo ([6]). Os tipos de implantes mais comuns são os cilíndricos e cónicos. Os implantes cilíndricos e cónicos podem ser lisos ou roscados, que como o nome indica possuem roscas que aumentam a área de superfície para osseointegração. As roscas ajudam na estabilização, melhorando o contacto entre o osso e o implante e na distribuição das forças ([8], [29]).



Figura 3- Exemplo de diferentes tipos de geometrias dos implantes, Cilíndrico Roscado, Cónico Roscado e Cónico, respetivamente [3].

Existem quatro tipos de implantes que podem ser escolhidos de acordo com as necessidades específicas dos pacientes: os implantes unitários, os implantes duplos, os implantes para prótese fixa (*All on 4*) e os implantes para prótese semifixa ([28]).

O implante unitário é utilizado quando falta um ou mais dentes, mas em locais distintos (Figura 4 A). Em relação ao implante duplo, este é utilizado em caso de perda de três dentes sucessivos e resume-se à colocação de apenas dois implantes, aos quais será fixada a prótese e o dente do meio fica apoiado na gengiva (Figura 4 B). O implante para prótese fixa (*All on 4*) é aplicado em situações em que ocorre uma elevada quantidade de perdas dentárias ou até mesmo totais, sendo utilizados apenas 4 implantes, de modo a reduzir os custos e duração do procedimento (Figura 4 C). Por último o implante para prótese semifixa é indicado para casos em que a perda dos dentes é geral, sendo colocados entre 2 a 6 implantes que servem de suporte à prótese (Figura 4 D) ([28]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

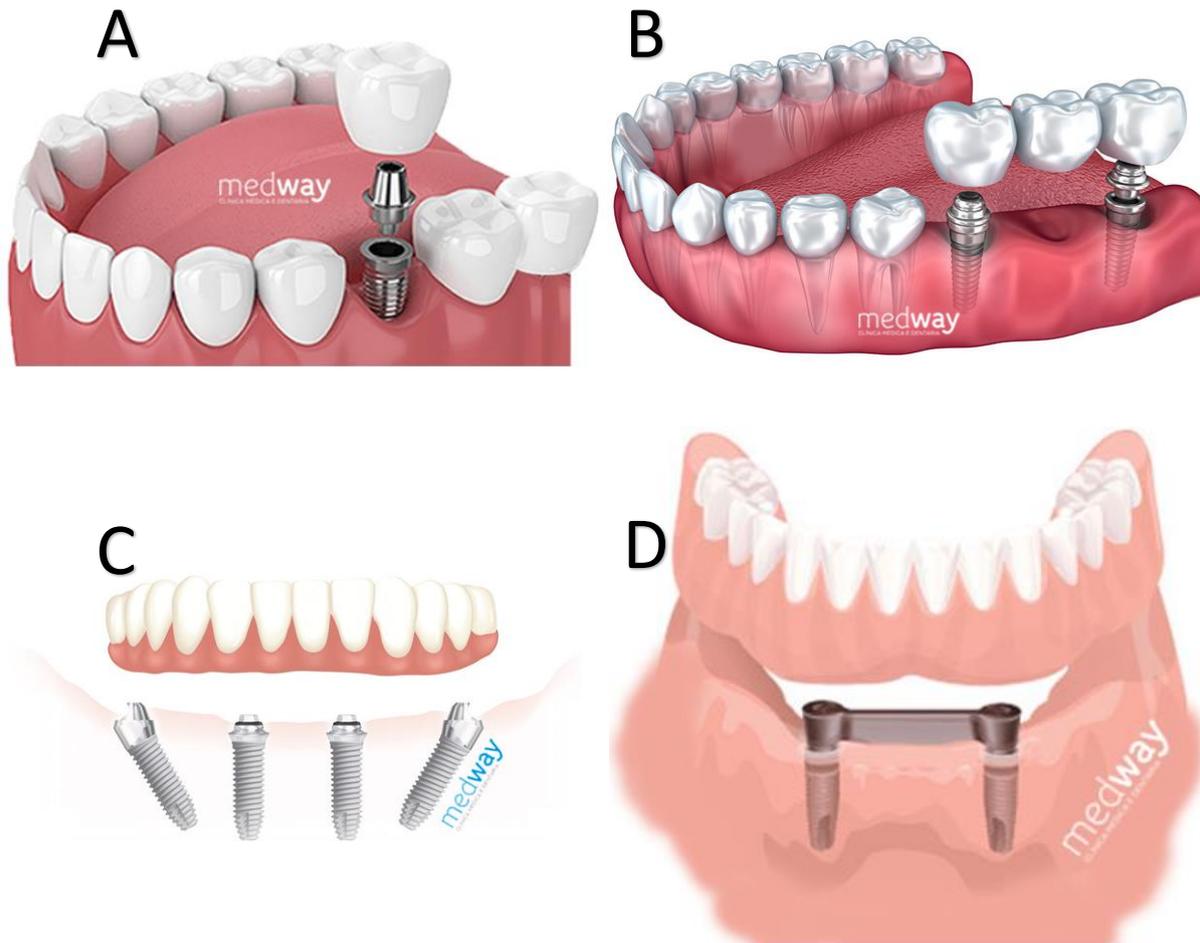


Figura 4- Tipos de implantes dentários. A- Implante Unitário; B- Implante Duplo; C- Implante para prótese fixa (*All on 4*); D- Implante para prótese Semifixa. Adaptado de [28].

2.2. MATERIAIS UTILIZADOS NOS IMPLANTES DENTÁRIOS

No contexto histórico dos implantes dentários abordado anteriormente foi referido que vários materiais foram utilizados para substituir um dente perdido. Com o passar do tempo, os investigadores descobriram que havia materiais com uma maior taxa de sucesso quando em contacto com o corpo humano e isso foi avaliado tendo em conta a resposta do tecido ósseo a certos materiais ([26]).

Os materiais utilizados nos implantes dentários devem ser biomateriais, ou seja, devem ser projetados para executar as funções do dente substituído com a maior eficiência possível e minimizar a ocorrência de reações adversas do organismo ([23]). Deste modo, existe uma série de requisitos inerentes aos implantes dentários que os materiais que os constituem devem cumprir, tais como a biocompatibilidade, uma elevada resistência mecânica e resistência à corrosão ([30]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Os materiais podem ser classificados em biotolerantes, quando causam pouca ou nenhuma resposta do sistema imunológico, bioinertes, quando não causam resposta do sistema imunológico, ou bioativos, quando têm uma resposta biológica favorável ([3]).

A biocompatibilidade se refere à capacidade do material de não desencadear reações adversas ou rejeição pelo tecido biológico, sendo desejável que seja não tóxico e não cause inflamação.

Resumindo, um material biocompatível é aquele que é totalmente compatível com o tecido biológico, enquanto um material biotolerável é aquele que pode ser tolerado pelo organismo sem causar danos significativos, mesmo que não seja totalmente compatível.

Os materiais biocompatíveis são utilizados em diversas áreas biomédicas e podem ser metálicos, cerâmicos e poliméricos.

2.2.1. MATERIAIS METÁLICOS

A ligas metálicas são bastante utilizadas em implantes médicos, uma vez que possuem boas propriedades mecânicas, tais como elevada resistência mecânica e resistência à fratura, características que são fundamentais neste tipo de aplicações que são sujeitos a elevadas condições de carga. Os mais utilizados são o aço inoxidável (maioritariamente 316L), as ligas Cobalto-Crômio (Cocr) e o titânio e as suas ligas. ([31], [32]).

O titânio é utilizado em várias aplicações médicas, estruturas aeroespaciais e indústrias químicas, visto que o sistema imunitário não gera qualquer tipo de resposta ([33]). Estes são classificados como materiais leves, como se pode verificar na Figura 5.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

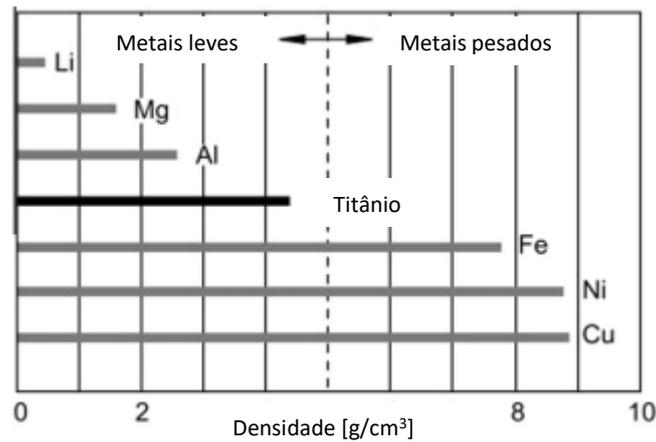


Figura 5- Densidade dos materiais abordados. Adaptado de [33].

A liga de Ti6Al4V, entre todos os biomateriais metálicos, é o mais utilizado nos implantes dentários, pois para além de todas as qualidades já referidas, possui um módulo de elasticidade que se aproxima ao do osso, quando comparado com citados anteriormente ([33]).

Na Tabela 1 encontram-se algumas das propriedades mecânicas da liga de Ti6Al4V.

Tabela 1- -Propriedades mecânicas da liga de Ti6Al4V [26].

Propriedade	Intervalo de valores
Resistência à tração (MPa)	895-930
Módulo de Young (GPa)	110-114
Resistência à flexão (MPa)	825-869
Alongamento (%)	6-10
Densidade (g/cm³)	4,43

Analisando as suas propriedades é possível concluir que a liga de titânio é um biomaterial metálico adequado para implantes dentários, possuindo a força necessária para resistir à fratura sob forças oclusais e um módulo de elasticidade mais próximo ao osso do que outras ligas metálicas (o módulo de elasticidade das ligas CoCr varia de 220 a 230 GPa ([26]), proporcionando assim uma distribuição de tensão mais uniforme na interface osso-implante.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários



Figura 6- Implante dentário em Ti6Al4V [34].

No entanto, quando usado como implante dentário, este material pode se corroer, liberando íons que podem causar potenciais problemas a longo prazo. No entanto, ainda não há pesquisas definitivas que confirmem essa ligação.

Além disso, a cor acinzentada do implante representa uma desvantagem estética significativa, especialmente com a perda óssea ao longo do tempo, que pode resultar na exposição do implante. Isso é ainda mais notável em pessoas com biótipo gengival fino, tornando a cor escura do implante visível ([35], [36]).

Concluindo, apesar de várias vantagens e elevada taxa de sucesso na implementação de implantes dentários com biomateriais metálicos, estes apresentam várias desvantagens a longo prazo, sendo necessário estudar opções mais viáveis.

2.2.2. MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos estão a ganhar cada vez mais interesse na odontologia, visto que conseguem colmatar algumas das desvantagens associadas aos materiais metálicos ([11]). OS cerâmicos são constituídos por elementos metálicos e não-metálicos que na maioria das vezes possuem ligações de natureza iônica. Este tipo de materiais são muito promissores e suscitam curiosidade para aplicações dentárias, devido à sua biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas e são capazes de proporcionar uma estética semelhante ao dente natural devido à cor semelhante ([5]).

Os cerâmicos de resistência são as mais aplicadas nos implantes dentários, sendo capazes de suportar as cargas a que o mesmo é sujeito e são classificadas como inertes, pelo que a sua utilização é cada vez mais importante de modo a reduzir o uso de materiais metálicos no interior do corpo humano ([11]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

A zircônia e a alumina são os materiais cerâmicos de eleição quando se fala de implantes dentários ([37]). Recentemente houve um aumento do uso de implantes de zircônia, mais especificamente a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP), pois para além das excelentes propriedades mencionadas também apresenta um elevado potencial de osseointegração ([8]).

Na Tabela 2 encontram-se algumas das propriedades mecânicas da zircônia (ZrO_2).

Tabela 2- Propriedades mecânicas da zircônia (ZrO_2) [26].

Propriedade	Intervalo de valores
Resistência à tração (MPa)	350
Módulo de Young (GPa)	200
Resistência à flexão (MPa)	1200
Alongamento (%)	0,1
Densidade (g/cm^3)	6

Após análise de suas propriedades, é evidente que a zircônia é um biomaterial cerâmico que apresenta excelente adequação para utilização em implantes dentários, uma vez que apresenta alta resistência à flexão e tenacidade.



Figura 7- Implante Dentário de Zircônia [38].

Após vários estudos, foi possível concluir que aliado às boas propriedades referidas anteriormente, este material possui boa resistência à corrosão, tornando-o extremamente atraente para implantes dentários ([38]).

2.2.3. MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os materiais metálicos e cerâmicos como foi referido são cada vez mais utilizados em implantes dentários, mas continuam a apresentar algumas desvantagens nessas aplicações, gerando alguma preocupação aos investigadores e técnicos da área ([21]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Os módulos de elasticidade do osso cortical, que compõe a maior parte do osso da mandíbula e maxila, e dos implantes de zircônia ou titânio ainda são bastante diferentes, o que pode levar à reabsorção óssea e falha do implante, sendo que o sucesso do implante é essencial devido ao seu elevado valor econômico e importância para o bem-estar do paciente ([29]).

De acordo com o que foi enunciado, é necessário superar estas limitações, sendo que muitas pesquisas foram e estão a ser realizadas no sentido de encontrar alternativas válidas a esses materiais. Os materiais poliméricos que são conhecidos pela sua baixa liberação de íons e por serem materiais biocompatíveis, são a esperança para num futuro próximo substituir os materiais referidos ([39]).

Poli (éter-éter-cetona), vulgarmente designado por PEEK, é um polímero termoplástico aromático semi-cristalino, de elevado desempenho usado em implantes ortopédicos, cranianos e espinhais, devido à sua biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e fadiga, uma excelente estabilidade térmica e propriedades bioinertes, resultando numa resistência à erosão química ([40], [41]).

A configuração da cadeia molecular do PEEK permite que este tenha umas propriedades físicas e mecânicas aprimoradas em comparação aos outros polímeros. Este material tem uma temperatura de fusão de 340 °C, temperatura de transição vítrea de 143 °C e é um material puro, sem aditivos nem corantes ([13] ,[42]). Um resumo das propriedades mecânicas do PEEK é dado na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades mecânicas do PEEK [12].

Propriedade	Valores
Resistência à tração (MPa)	80
Módulo de Young (GPa)	3-4
Resistência à flexão (MPa)	107
Alongamento (%)	4,9
Densidade (g/cm ³)	1,32

O módulo de elasticidade do PEEK, que varia entre 3 e 4 GPa, o coloca mais próximo do módulo de elasticidade do osso humano cortical (que está entre 17 GPa e 20 GPa) ([44]), quando comparado a outros materiais, coloca este material numa posição vantajosa para aplicação em implantes dentários.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Uma outra vantagem é que o PEEK pode ser modificado muito facilmente com a incorporação de outros materiais, como por exemplo fibras de carbono, de modo a aumentar módulo de elasticidade até alcançar o mesmo que o do osso, resultando na redução de tensões que são transferidas para os dentes pilares e também para a interface de cimentação. É também um material com uma baixa densidade ($1,32 \text{ g/cm}^3$) ([14]).

Embora o PEEK seja um material que apresenta propriedades mecânicas superiores aos materiais metálicos e cerâmicos, e por isso é frequentemente utilizado em implantes dentários, é importante salientar que a osseointegração não é garantida apenas pela escolha do material utilizado. Outros fatores, como a estabilidade inicial do implante, a carga funcional aplicada durante a mastigação, a biocompatibilidade e a rugosidade do material, bem como a resposta biológica do paciente, desempenham um papel fundamental no sucesso da osseointegração.



Figura 8- Implante Dentário de PEEK [12].

O PEEK é biologicamente inerte, não tendo, portanto, uma boa integração com os tecidos ósseos adjacentes após o implante ser introduzido no osso ([12]). Neste contexto, há necessidade de tornar a superfície do PEEK bioativa para melhorar a interface osso-implante. A modificação da superfície é uma das estratégias que tem sido amplamente estudada com o intuito de melhorar a osseointegração dos implantes de PEEK ([15]).

2.2.4. MATERIAIS BIOATIVOS

Os materiais biocompatíveis mencionados anteriormente são amplamente utilizados em implantes dentários devido às suas vantagens mecânicas e biológicas. No entanto, esses materiais normalmente possuem uma natureza bioinerte, o que pode resultar em uma interação inadequada com o tecido ósseo envolvente e comprometer a osseointegração do implante. O uso de materiais bioativos é cada vez mais uma solução com objetivo de potencializar a ligação química e biológica entre a superfície do implante e o osso ([43]).

O material bioativo é capaz de formar uma boa ligação química com o osso, exponenciando significativamente a osseointegração, aumentando a sua qualidade e resistência. A natureza desta ligação depende das propriedades de superfície do biomaterial ([27]).

A bioatividade e a escolha dos materiais bioativos estão diretamente ligadas com o tecido ósseo natural, então é necessário analisar a composição do osso primeiro. O tecido ósseo é constituído por uma fase orgânica (30%) e por uma fase inorgânica ou mineral (70%).

A função das células ósseas é ajudar na manutenção do osso. A fase orgânica é constituída por células ósseas (2%) e uma matriz calcificada, chamada matriz óssea (98%) ([44]). A matriz óssea é predominantemente composta por colagénio (95%).

Quanto à fase inorgânica ou mineral, ela é maioritariamente composta por fosfatos de cálcio, especialmente cristais de hidroxiapatite (95%), e outros componentes como bicarbonato, sódio, potássio, magnésio, entre outros, como mostrado na Figura 9.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

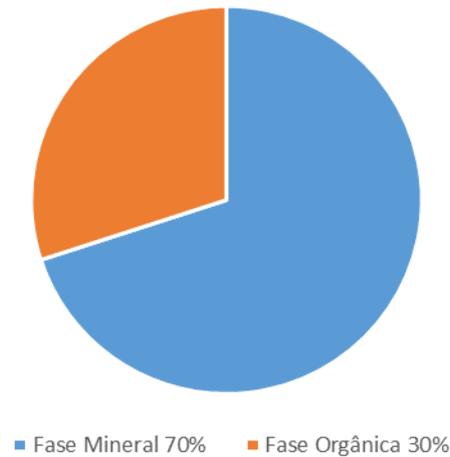


Figura 9- Composição do Osso. Adaptado de [44].

Analisando a composição óssea, a seleção de materiais bioativos deve ser à base de fosfatos de cálcio, pois são os componentes que existem em abundância na fase inorgânica da matriz óssea.

Os materiais bioativos que possuem maior biocompatibilidade são os fosfatos de cálcio dada a enorme semelhança com as apatites naturais do osso ([17]). O rácio Ca/P (cálcio/fósforo) é uma medida importante na caracterização da composição química de materiais biomédicos, especialmente para os fosfatos de cálcio que são utilizados como biomateriais. O tecido ósseo humano possui uma relação Ca/P próxima de 1,70. Portanto, os materiais que apresentam uma relação Ca/P próxima a esse valor são considerados mais biocompatíveis, pois imitam a composição mineral do tecido ósseo humano, facilitando a sua interação com o tecido e promovendo a formação de novo tecido ósseo ([17]).

2.2.4.1. HIDROXIAPATITE (HAP)

A Hidroxiapatite é o fosfato de cálcio mais utilizado em aplicações ortopédicas, devido a uma composição química e estrutura semelhante à fase mineral do osso, como tal será analisada de uma forma mais detalhada. Este material pode ser classificado de acordo com sua porosidade, fase e método de processamento ([18], [45]).

A hidroxiapatite sintética é semelhante em composição ao componente mineral dos ossos e dentes, conforme mostrado na Tabela 4, onde a composição química e estrutural de ambos é comparada.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Tabela 4- Comparação química e estrutural entre esmalte, dentina, osso e hidroxiapatite (HAp) [18].

Composição (% em peso)	Esmalte	Dentina	Osso	Hidroxiapatite (HAp)
Cálcio	36,5	35,1	34,8	39,6
Fósforo	17,1	16,9	15,2	18,5
<u>Relação Ca/P</u>	<u>1,63</u>	<u>1,61</u>	<u>1,71</u>	<u>1,67</u>
Inorgânico Total	97	70	65	100
Orgânico Total	1,5	20	25	—
Água (%)	1,5	10	10	—

No entanto, apesar de todas estas características favoráveis para aplicação em implantes, como a sua biocompatibilidade e semelhança com a fase mineral do osso, a hidroxiapatite apresenta baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura (Tabela 5).

Tabela 5- Propriedades mecânicas da Hidroxiapatite [18].

Propriedade	Valores
Densidade (g/cm ³)	3,156
Dureza (Vickers)	500-800
Resistência à tração (MPa)	40-100
Resistência à flexão (MPa)	20-80
Resistência à compressão (MPa)	100-900
Módulo de <i>Young</i> (GPa)	70-120

Em suma, a hidroxiapatite demonstra ser um material viável para ser utilizado em implantes dentários. No entanto, a sua baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura são fatores que limitam a sua aplicação em áreas de carga. Por conseguinte, torna-se pertinente a exploração de estratégias de aperfeiçoamento das propriedades mecânicas da hidroxiapatite, sendo comum a incorporação de outros materiais de modo a se obterem compósitos com características melhoradas e mais adequadas às necessidades clínicas.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

2.3. ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR BIOATIVIDADE DO PEEK

O PEEK é biologicamente inerte como já foi anteriormente referido, o que limita a sua aplicação, visto que é um material com enorme potencial no âmbito da odontologia. Logo, melhorar a bioatividade deste material é um desafio significativo que deve ser resolvido para usufruir dos seus benefícios na sua plenitude.

Existem duas maneiras principais de funcionalizar a superfície de um material: modificação da superfície e incorporação de materiais à superfície ([15], [16]).

A modificação da superfície pode ser alcançada através de uma variedade de técnicas, como texturização, tratamento térmico, entre outras. Essas técnicas alteram a topografia, a química e a estrutura da superfície do material, visando melhorar suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Por exemplo, a texturização da superfície pode melhorar a adesão, enquanto o tratamento térmico pode melhorar a resistência mecânica e a durabilidade ([15], [16]).

A incorporação de materiais à superfície envolve a adição de materiais específicos à superfície do material, a fim de melhorar suas propriedades. Esses materiais podem incluir nanopartículas, polímeros, biomoléculas, entre outros. A incorporação de nanopartículas na superfície pode melhorar a resistência à corrosão, enquanto a incorporação de biomoléculas pode melhorar a biocompatibilidade ([15], [16]).

Em resumo, a funcionalização da superfície é uma etapa crucial na melhoria das propriedades dos componentes, e a escolha entre a modificação da superfície e a incorporação de materiais à superfície depende das propriedades específicas que se deseja melhorar. Na Figura 10 são apresentadas as várias abordagens mencionadas.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

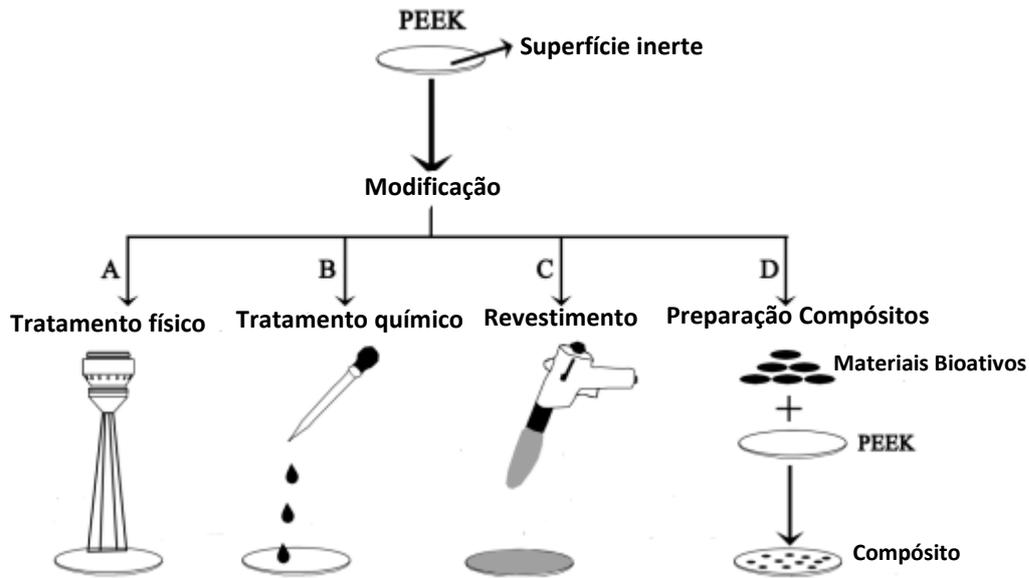


Figura 10- Esquema das estratégias atuais para melhorar a bioatividade do PEEK. Adaptado de [15].

2.3.1. TRATAMENTO FÍSICO

O tratamento físico é um método comum e relativamente simples. Este tipo de tratamento inclui tratamento de plasma e tecnologia de feixe anatômico neutro. Esses métodos melhoram a atividade biológica do PEEK construindo estruturas baseadas em células na superfície ([15]).

A matéria pode encontrar-se em quatro estados, isto é, sólido, líquido, gasoso e plasma. Plasmas são gases ionizados que podem ser produzidos num sistema de reator fechado contendo uma mistura gasosa de baixa pressão por excitação com ondas eletromagnéticas. O método de modificação de plasma tem sido usado para modificar o material PEEK há várias décadas ([46]).

O tratamento com plasma refere-se ao uso de N_2 , NH_3 , O_2 , Ar , H_2 , e plasma de outros gases no tratamento da superfície do PEEK. Este método melhora a hidrofiliabilidade da superfície, a atividade biológica e a biocompatibilidade do PEEK, alterando sua morfologia de superfície ou formando grupos funcionais com atividade biológica na superfície do PEEK ([47]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

2.3.2. TRATAMENTO QUÍMICO

O PEEK (poliéter-éter-cetona) é um polímero de alta performance com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. No entanto, sua superfície lisa e hidrofóbica pode limitar sua aplicação em áreas que requerem interações específicas com células ou moléculas. Para superar essa limitação, podem ser aplicados tratamentos químicos, como a Química Líquida e a Sulfonação ([48], [49]).

A Química Líquida envolve a utilização de solventes orgânicos ou ácidos inorgânicos para modificar quimicamente a superfície do PEEK e introduzir grupos funcionais específicos, como hidroxila, carboxila ou amina. Esses grupos podem melhorar a molhabilidade da superfície, promover a adesão de células ou moléculas e aumentar a biocompatibilidade do material ([48]).

A Sulfonação, por outro lado, é um método de modificação química que cria uma estrutura porosa na superfície do PEEK e introduz um grupo de ácido sulfônico (-SO₃H) para aumentar a atividade biológica do material. Esse processo é geralmente realizado por tratamento com ácido sulfúrico concentrado ou outros métodos de sulfonação. A porosidade resultante pode melhorar a adesão de células e moléculas e permitir a difusão de nutrientes e metabólitos ([49]).

Em resumo, o tratamento químico é uma estratégia promissora para melhorar as propriedades biológicas do PEEK e expandir suas aplicações em áreas como implantes ortopédicos, dispositivos médicos e engenharia tecidual. No entanto, é importante considerar os efeitos do tratamento na estrutura e propriedades mecânicas do material e avaliar cuidadosamente sua biocompatibilidade e segurança em aplicações clínicas.

2.3.3. REVESTIMENTO SUPERFICIAL

Os investigadores realizaram vários estudos revestindo a superfície do PEEK e diversos materiais foram depositados, tais como Hidroxiapatite (HAp), Titânio (Ti), ouro (Au), Dióxido de titânio (TiO₂), entre outros ([50], [51]). A escolha do revestimento adequado para uma determinada aplicação depende de vários fatores, incluindo a natureza da superfície do PEEK, a finalidade do implante e as condições do ambiente em que o implante será utilizado.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

O material bioativo mais comumente usado como revestimento de PEEK é a Hidroxiapatite, devido à sua excelente biocompatibilidade, propriedades bioativas e também por possuir a capacidade de libertar íons de cálcio e fosfato, que são essenciais para a formação óssea e a regeneração dos tecidos ([52]).

Existem diferentes métodos para realizar o revestimento de PEEK com hidroxiapatite, incluindo imersão em solução, pulverização, deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD). Cada método tem suas vantagens e desvantagens, mas todos podem fornecer uma camada de revestimento que melhora a biocompatibilidade do PEEK. ([53])

A tecnologia laser também pode ser utilizada no revestimento superficial do PEEK ([54]).

2.3.3.1. TECNOLOGIA LASER

A tecnologia laser no contexto pretendido surgiu nos últimos anos em aplicações da engenharia como a modificação de superfície (endurecimento, texturização) e deposição de material (sinterização), sendo bastante utilizado no tratamento de materiais metálicos, cerâmicos e polímeros ([54]).

A utilização de técnicas de laser para a preparação de superfícies em implantes, tanto em interfaces duras quanto em tecidos moles, tem se mostrado eficiente e promissora. A texturização por laser, por exemplo, permite a criação de diversas topografias na superfície do material do implante, tais como diferentes tamanhos, rugosidades e sulcos. Essas variações na superfície aumentam a área superficial disponível para a adesão celular, melhorando a capacidade do implante de se integrar aos tecidos biológicos circundantes. ([55]).

Os lasers podem ser classificados em diferentes tipos, tais como os lasers de estado sólido (Nd:YAG, Ti-safira e lasers de fibra), lasers de gás (CO₂ e laser de Excímero), lasers líquidos, lasers semicondutores e laser de elétron livre (FEL) ([56]). Existe outra classificação do tipo de lasers em relação ao feixe de luz que pode ser modo contínuo, quando o feixe de luz é constante e o modo pulsado em que o feixe de luz é interrompido entre dois pulsos consecutivos ([56]).

Primeiramente será necessária a texturização da superfície do material. Nesta situação o laser Nd:YAG é o mais adequado e durante o processo de texturização podem ocorrer cinco mecanismos diferentes que dependem da densidade do laser, aquecimento, fusão, evaporação, formação de plasma e remoção de material, dependendo das propriedades do mesmo ([57], [58]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Este tipo de laser apresenta um comprimento de onda de emissão elevado (1064 nm), mais indicado para metais, no entanto também é utilizado na texturização de cerâmicos e até em polímeros devido à sua alta densidade e o foco é concentrado em uma região muito específica e reduzida da superfície do material. O Nd:YAG é um laser de alta densidade, o que significa que a energia é concentrada em um espaço muito pequeno e concentrado, permitindo que o feixe de laser seja direcionado com precisão para a superfície a ser texturizada. Isso garante que a textura criada seja uniforme e previsível ([59],[58]).

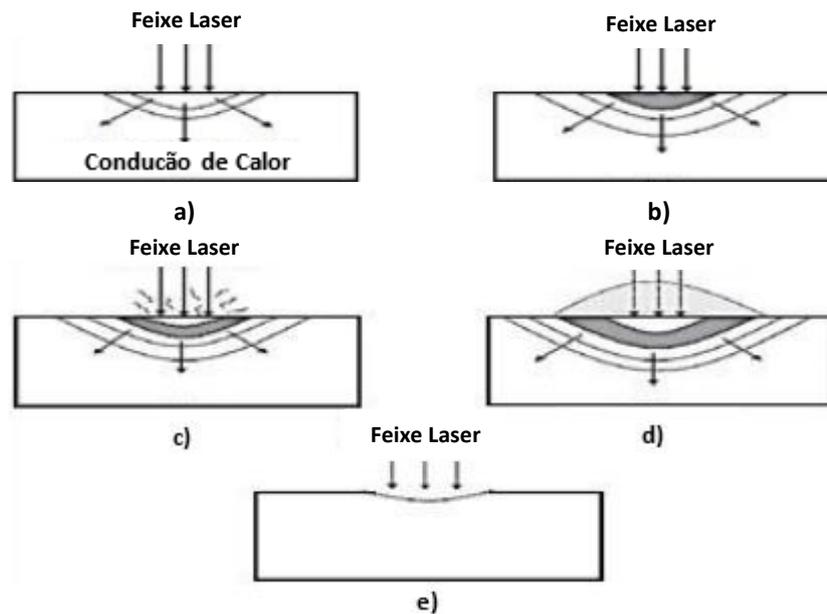


Figura 11- Efeito do aumento da densidade de potência na interação entre um feixe laser e um material em condições de estado estacionário (processo subtrativo). a) Aquecimento; b) Fusão; c) Evaporação; d) Formação de plasma; e) Remoção de material [58].

A utilização de texturização por laser em implantes poliméricos ainda é muito pouco testada, no entanto dadas as suas vantagens a sua investigação é do interesse da comunidade científica.

Depois de texturizar e colocar o material bioativo pretendido nas texturas (processo subtrativo) é necessária a sinterização a laser. No processo de sinterização por laser, um feixe de alta energia é emitido pelo laser para sintetizar o material, seguindo o desenho previamente projetado em um software de computador. O processo é realizado por meio da deposição de várias camadas, que se acumulam formando uma superfície com diferentes características (processo aditivo) ([59], [60]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Durante a interação entre o feixe de luz do laser e o material, ocorre um aumento de temperatura, que leva à sinterização das partículas do material adicionado. Esse processo resulta na formação de uma camada sólida e uniforme na superfície do implante, com características específicas de acordo com o design previamente definido ([56]).

Feixe Laser



Figura 12- Ilustração do processo aditivo de sinterização a laser. Adaptado de [56].

2.3.4. COMPÓSITOS PEEK

Os materiais compósitos são a combinação de pelo menos dois materiais distintos com uma interface clara entre eles. Estes materiais são constituídos por uma fase de reforço, que é constituída por fibras, partículas ou folhas (elementos de reforço), dispersa numa matriz (fase contínua).

As propriedades podem ser ajustadas de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação, incluindo alta resistência, rigidez, tenacidade, baixa densidade e resistência à corrosão. No entanto, é importante escolher cuidadosamente e combinar os materiais constituintes para evitar reações indesejadas que possam levar à delaminação, fragilização ou corrosão do compósito ([61], [62]).

Nas aplicações odontológicas e ortopédicas em que materiais estão sujeitos a cargas elevadas, este tipo de materiais é muito útil, combinando materiais com propriedades mecânicas adequadas e materiais biocompatíveis, de modo a facilitar e acelerar a osseointegração, criando uma boa ligação entre o osso e o implante ([16]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

O capítulo menciona que alguns materiais, incluindo o PEEK, possuem propriedades mecânicas vantajosas, mas são biologicamente inertes, o que pode limitar sua eficácia em aplicações biomédicas. Por outro lado, os fosfatos de cálcio, como a hidroxiapatite, apresentam uma grande semelhança com o osso humano e são bioativos, o que significa que desenvolvem uma boa conexão com o tecido circundante.

No entanto, os materiais bioativos como a hidroxiapatite tendem a apresentar menor tenacidade à fratura e maior módulo de elasticidade em comparação com o osso humano. Portanto, a adição de materiais bioativos ao PEEK é uma estratégia promissora para melhorar a bioatividade do PEEK, mantendo suas propriedades mecânicas. Essa combinação pode melhorar a integração do material com o tecido circundante, o que é especialmente importante para aplicações médicas, como implantes ortopédicos.

Em resumo, a incorporação de materiais bioativos no PEEK pode ser uma maneira de combinar as vantagens mecânicas do PEEK com a bioatividade dos materiais fosfato de cálcio, criando um material mais adequado para aplicações biomédicas.

2.3.4.1. COMPÓSITOS PEEK/HAP

O PEEK é um material polimérico que tem sido bastante estudado como um potencial material de implantes dentários, devido à sua biocompatibilidade, resistência mecânica e propriedades térmicas. No entanto, para melhorar suas propriedades mecânicas e torná-lo ainda mais adequado para essa aplicação, é comum combinar o PEEK com outros materiais, como a hidroxiapatite (HAp), um material bioativo que possui propriedades semelhantes às do tecido ósseo humano ([15],[33]).

Essa combinação pode ser feita por meio da produção de compósitos PEEK/HAp, que são capazes de proporcionar melhores propriedades mecânicas e bioatividade. Os compósitos podem ser produzidos por diferentes técnicas, incluindo a prensagem a quente, como já mencionado. Além da prensagem a quente, existem outros métodos que podem ser utilizados para produzir compósitos PEEK/HAp, tais como a injeção, extrusão, fusão a laser, entre outros. Cada método tem suas vantagens e desvantagens, e a escolha do método adequado dependerá das necessidades específicas da aplicação ([15], [61], [62]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Os investigadores habitualmente misturam HAp e PEEK para preparar material compósito e melhorar a biocompatibilidade deste último. No presente subcapítulo será feita uma revisão da literatura e apresentados os resultados dos compósitos PEEK/HAp nas aplicações pretendidas, de modo a validar e comprovar se o objetivo principal da dissertação é viável ([65] - [68])

As técnicas anteriormente abordadas, tais como a prensagem a quente, pulverização a frio e sinterização a laser já foram implementadas no revestimento superficial com hidroxiapatite e criação de compósitos ([65] - [68]).

Uma investigação realizada no ano de 2015 ([68]) demonstrou que revestimentos de múltiplas camadas de hidroxiapatite em implantes ósseos de coelho levaram a uma rápida formação óssea e maior integração óssea em comparação com implantes de controle após três semanas. Este estudo relatou uma melhoria significativa da integração óssea precoce para implantes de PEEK revestidos com HAp. Os resultados podem ser de interesse clínico para aplicações de carga, contudo é necessário realizar mais estudos para verificar estatisticamente os resultados e melhorar o efeito prolongado do revestimento ([68]).

A tecnologia de pulverização a frio para criar os compósitos em análise também foi examinada, sendo avaliada a sua bioatividade. A investigação foi realizada em laboratório *in vitro* e também aplicada em organismos vivos, neste caso o coelho. Este estudo relatou que o revestimento aumentou a biocompatibilidade *in vitro* e promoveu a osseointegração *in vivo*, o que sugere que o revestimento de HAp pode melhorar a bioatividade de vários dispositivos médicos usados em aplicações clínicas ([65], [66]).

A tecnologia de sinterização a laser foi empregada na produção dos compósitos em estudo, com o objetivo de avaliar sua viabilidade como materiais para implantes dentários. Testes *in vitro* foram realizados utilizando células osteoblásticas humanas. Este estudo mostrou que o compósito processado era biocompatível e ocorreu um melhor crescimento de osteoblastos em comparação com amostras de controlo. Os compósitos possuem maior conteúdo de HAp aumentando a proliferação celular e favorecendo a osseointegração ([60]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Um outro grupo de investigadores testou a combinação de PEEK com hidroxiapatite. Depois de prepararem o compósito prepararam um defeito ósseo cortical tibial de ovelha e um defeito ósseo esponjoso da tíbia e fêmur onde foi aplicado PEEK puro para controlo e o compósito em estudo. Este estudo reportou que a adição de hidroxiapatite ao PEEK resultou em uma melhor integração óssea, com a formação de boa ligação óssea em 12 semanas. Em contraste, o PEEK puro resultou em fratura e reabsorção óssea, com a formação de interfaces de tecido fibroso ao redor do material. Portanto, a incorporação de HAp no PEEK foi considerada benéfica para o crescimento ósseo ([16], [67]).

Concluindo, a combinação destes dois materiais apesar de recente tem apresentado resultados promissores, sendo alvo de estudo na presente dissertação para aplicar em implantes dentários.

Os compósitos podem ser obtidos a partir de várias técnicas, sendo a prensagem a quente a mais utilizada e com maior taxa de sucesso, sendo analisada em maior detalhe ([63]).

2.3.4.2. PRENSAGEM A QUENTE

A prensagem a quente é um processo de metalurgia dos pós utilizado na sinterização que é caracterizado por aplicar simultaneamente pressão e temperatura de alta pressão e baixa deformação para formar um compósito compacto a uma temperatura alta o suficiente para processos de sinterização, ou seja, a temperatura deve ser superior a 60% da temperatura de fusão absoluta do material utilizado de modo a permitir a difusão atômica dos materiais de pó, promovendo a formação de ligações entre as partículas e consolidando-as em um compósito sólido.

No entanto, a temperatura não deve ser tão alta que o material comece a se fundir e perder sua forma original, o que pode afetar suas propriedades finais ([63]).

Por outras palavras, a prensagem a quente combina a aplicação de pressão e temperatura simultaneamente ([26]). Este processo inicia-se com a mistura dos vários pós e materiais que serão colocados num molde, também denominado por matriz, que posteriormente são aquecidos e compactados através da ação de forças axiais aplicada por punções verticais por punções. O molde pode ser em grafite ou aço ([26], [63]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Na tecnologia de prensagem a quente há três tipos distintos de aquecimento: aquecimento por indução, aquecimento por resistência indireta e técnica de sinterização assistida por campo ([63]). O mais comum dos três e também utilizado nos laboratórios da Universidade do Minho é o aquecimento por indução.

O aquecimento por indução é uma técnica em que o calor é produzido dentro do molde quando ele é submetido a um campo eletromagnético de alta frequência, gerado por meio de uma bobine de indução que se encontra em torno do molde ([63]). Na Figura 13 encontra-se um esquema de como funciona a prensagem a quente para um melhor entendimento desta técnica.

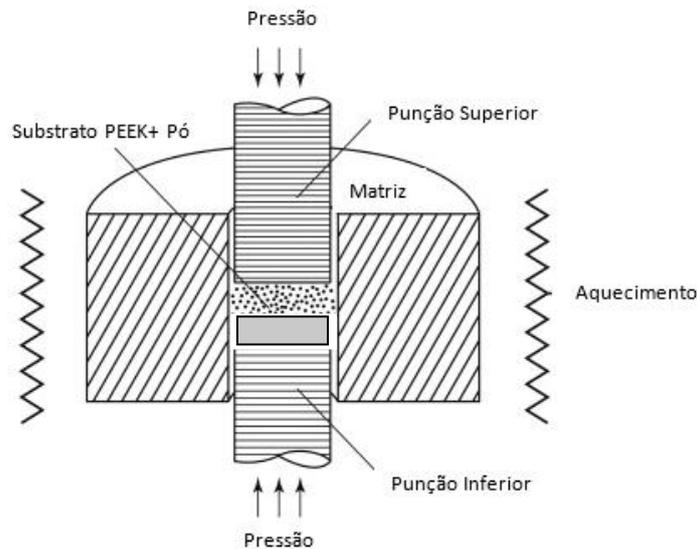


Figura 13- Visão transversal da prensagem a quente. Adaptado de [64].

O processo consiste em aplicar uma pressão inicial para rearranjar o pó e, em seguida, aquecer a mistura até a temperatura adequada. A pressão necessária é aplicada e mantida por um período determinado, e em seguida, o material é arrefecido, finalizando o processo ([63] [64]). Embora seja um procedimento simples, requer atenção aos parâmetros e etapas para garantir as propriedades idealizadas do produto final. ([64]).

De forma geral, o processo de prensagem a quente possibilita a melhoria das propriedades dos materiais, promovendo uma maior densificação dos mesmos. Com o uso dessa técnica, é possível aumentar a densidade do produto final, mesmo com a aplicação de temperaturas e pressões relativamente baixas. Isso resulta em uma redução dos poros e espaços vazios presentes no material, o que melhora sua resistência mecânica, estabilidade térmica e propriedades elétricas e/ou magnéticas, entre outras.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Dessa forma, a prensagem a quente é amplamente utilizada em diversos setores industriais para produzir materiais com alta densidade e desempenho superior ([26]).

Em resumo, a prensagem a quente apresenta uma série de vantagens para a produção de materiais. Além de aumentar as propriedades desejadas, essa técnica é capaz de comprimir o material com eficiência e precisão, resultando em uma alta taxa de densificação. A prensagem a quente é uma técnica que se mostra particularmente eficiente na densificação de materiais poliméricos. Essa rapidez ocorre devido à menor temperatura necessária para a densificação de materiais poliméricos, o que implica em tempos de processo mais curtos.

2.4. O PROJETO DE UM IMPLANTE DENTÁRIO

Na projeção dos implantes, a seleção de materiais biocompatíveis e biomateriais é um aspecto essencial para promover o sucesso a longo prazo, melhorando a osseointegração e manter as propriedades mecânicas necessárias para aplicações de carga a que o mesmo é sujeito.

O PEEK é um material biocompatível que possui boas propriedades mecânicas, no entanto é bioinerte, necessitando da adição de um material bioativo à sua superfície, de modo a aumentar a bioatividade. A hidroxiapatite por sua vez também é um bom material para utilizar em implantes dentários, mas necessita de aprimorar as suas propriedades mecânicas. Como tal, os compósitos são a solução para suportar estes problemas, uma vez que esses materiais bioativos reforçam uma matriz que apresenta boas propriedades mecânicas, tornando o compósito final um material com elevado desempenho mecânico e bioativo.

Os compósitos de PEEK com hidroxiapatite foram alvos de vários estudos onde se alcançaram os objetivos e a bioatividade e fatores que lhe estão associados como osseointegração, por exemplo, melhoraram significativamente, pelo que as expectativas em relação ao sucesso do trabalho desenvolvido na dissertação são promissoras, pelo que ainda há muito espaço para aperfeiçoar e otimizar esses compósitos, visando uma melhor adaptação clínica. A produção de compósitos PEEK/HAp com concentrações específicas de HAp e características mecânicas e biológicas adequadas para aplicação em implantes dentários ainda não foi amplamente estudado na literatura científica.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Esta dissertação foca-se na melhoria da bioatividade da superfície do PEEK para aplicação dentária. Para atingir tal objetivo foram testados diferentes métodos de funcionalização bem como foram testadas diferentes concentrações de HAp em PEEK. De forma a avaliar a adesão da camada de compósito de PEKK-HAp foram realizados ensaios de desgaste simulando as condições orais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O seguinte capítulo apresenta o procedimento experimental para conceber todas as amostras, descrevendo a preparação de todos os materiais utilizados na concepção das mesmas, bem como uma descrição de todos os métodos empregues no processamento das amostras com os requisitos necessários. A caracterização das amostras também é efetuada.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

O procedimento experimental da presente dissertação concentra-se no processamento de várias amostras de compósitos de PEEK com HAp na superfície e seguidamente a sua caracterização. Para a realização das amostras pretendidas foram necessários diversos materiais, tais como varão de PEEK, pó de PEEK e pó de HAp.

O varão de PEEK, ilustrado na Figura 14 (A) com designação comercial PEEK 9F30, 8,5 mm de diâmetro e do fabricante *TECAPEEK Ensinger Plastics*, foi utilizado como substrato.

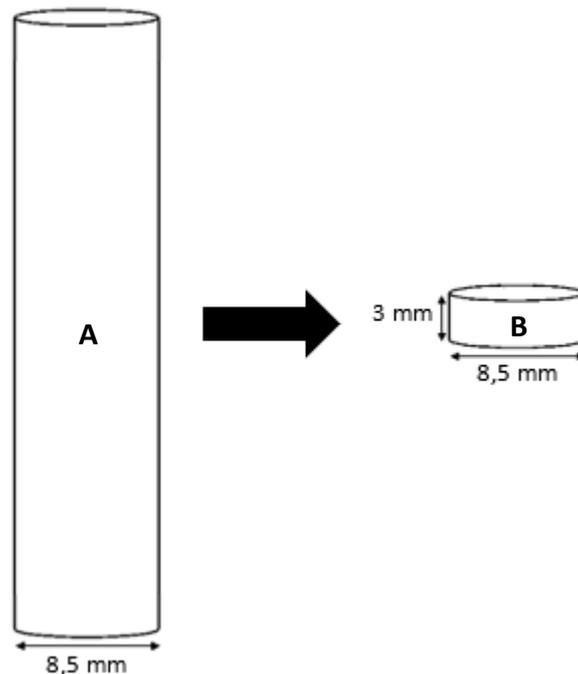


Figura 14- Ilustração do varão de PEEK. A- Varão completo; B- Dimensões pretendidas dos discos para realização de compósitos.

No entanto, o PEEK deverá ter as dimensões ilustradas na Figura 14 (B), pelo que será necessário o seu processamento. Na Figura 15 encontra-se a fresadora CNC (Controle Numérico Computadorizado) Roland JWX-30 que foi utilizada para cortar os discos de PEEK com os 3 mm de altura pretendidos (ver Figura 16).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários



Figura 15- Fresadora CNC Roland JWX-30



Figura 16- Discos de PEEK.

O PEEK e HAp em pó foram dois materiais utilizados para produzir os compósitos. A Tabela 6 apresenta o tamanho das partículas de cada matéria prima utilizada, bem como a sua designação comercial e respetivo fabricante.

Tabela 6- Dimensão e fabricantes dos pós

Material	Tamanho das partículas (μm)	Designação Comercial	Fornecedor
PEEK	2	VESTAPEKP 4000FP	Evonik Alemanha
HAp	2,5	nanoXim.HAp 201	Fluidnova SA

A estrutura das amostras consiste em um substrato de PEEK (3 mm de altura) e por cima uma camada de compósito com cerca de 0,5 mm de altura, como ilustrado na Figura 17.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

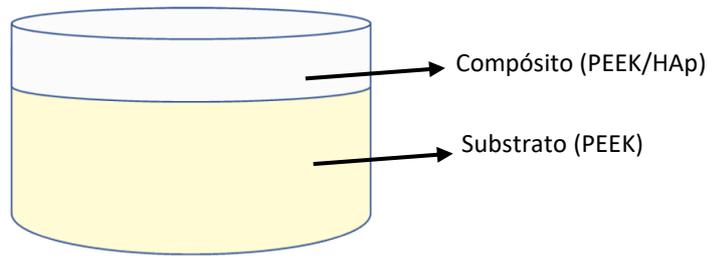


Figura 17- Estrutura das Amostras.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com base na revisão da literatura, foram testadas diversas abordagens para produzir compósitos de PEEK com HAp. No entanto, apenas a prensagem a quente apresentou resultados satisfatórios, sendo esta a abordagem selecionada para a produção das amostras. Os detalhes das outras abordagens testadas, que não obtiveram o resultado esperado, encontram-se disponíveis no Anexo A. Por esta razão, nesta dissertação, serão apresentados apenas os resultados obtidos através da prensagem a quente.

Primeiramente é necessária uma mistura homogênea dos pós que irão servir como camada que tem como finalidade melhorar a bioatividade superficial do PEEK através da adição de HAp, seguido da prensagem a quente para obtenção das amostras pretendidas e por último é realizada a sua caracterização.

3.2.1. DISPERSÃO DO PÓ DE PEEK COM HAP

Como já foi referido, para aumentar a taxa de sucesso no fabrico de compósitos é necessária uma mistura eficiente dos pós, sendo necessários métodos de dispersão para misturar as partículas de forma homogênea, tais como agitação mecânica, agitação ultrassônica, entre outros. A mistura homogênea dos pós é importante na medida em que se houver aglomerados, estes podem funcionar como defeitos e deteriorar as propriedades mecânicas do material global.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Para a preparação do compósito foi então disperso em etanol (10 ml por cada grama de pó) o pó de HAp com a quantidade correspondente às várias percentagens (0,25, 0,5 e 1 % em peso comparativamente ao PEEK em pó), por agitação ultrassônica. De seguida, a solução foi misturada ao pó de PEEK, novamente por agitação ultrassônica até obter uma mistura homogênea. O processo de secagem ocorreu a temperatura ambiente durante 24 h. O processo de dispersão dos compósitos PEEK/HAp está representado na Figura 18.

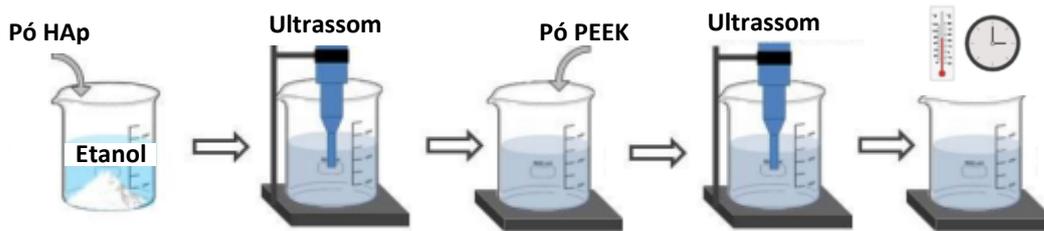


Figura 18- Ilustração do procedimento completo da dispersão do material bioativo (HAp) e pó de PEEK. Adaptado de [26].

3.2.2. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS VIA Prensagem a quente

A prensagem a quente foi a técnica utilizada para processar os pós, através do aquecimento por indução, conforme descrito na Figura 19, tendo em conta a literatura.

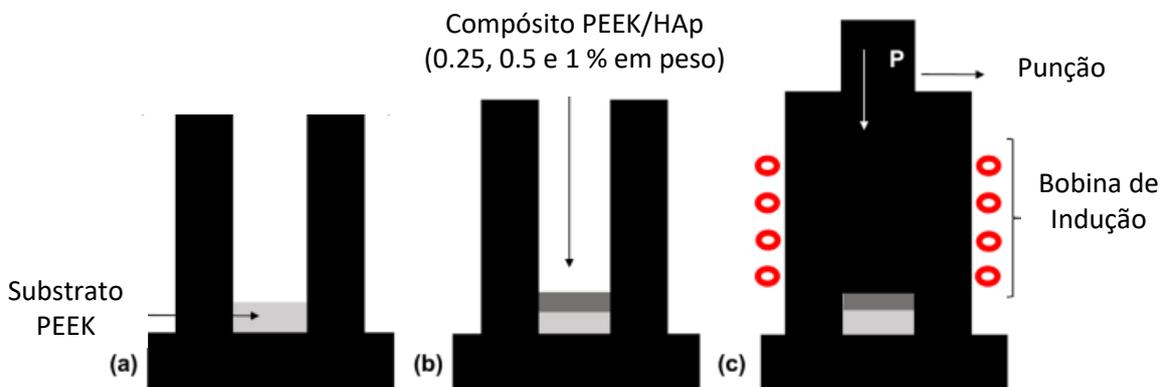


Figura 19- Processo de Prensagem a quente. a) Matriz e camada de PEEK. b) Adição da camada do compósito PEEK/HAp. c) Esquema geral com sistema de aquecimento e pressão aplicada. Adaptado de [70].

Para realizar a prensagem a quente foi necessário produzir um molde de aço temperado com as dimensões dos substratos de PEEK (aproximadamente 8,5 mm). O molde e punção utilizados encontram-se na Figura 20.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários



Figura 20- Molde e Punção utilizados na prensagem a quente.

Como já foi mencionado a prensagem a quente, combina em simultâneo pressão e temperatura. As variáveis são deste modo: temperatura, pressão e quantidade de pó. Depois de consultar a literatura foi possível concluir que a pressão ideal seria 0,53 MPa, combinada com uma temperatura de 380 °C. A quantidade de pó foi cerca de 0,06 g, de modo a obter uma camada com aproximadamente 0,5 mm do compósito PEEK/HAp ([64]).

Primeiramente foram colocados o substrato de PEEK juntamente com pó do compósito PEEK/HAp e posteriormente foram prensados a frio na prensa de 50 toneladas disponível no laboratório da Universidade do Minho, como demonstrado na Figura 21.

O procedimento descrito anteriormente consiste em uma etapa preliminar de compactação dos dois materiais, antes da realização da prensagem a quente. Essa etapa tem como objetivo garantir a homogeneidade da mistura entre o PEEK e o compósito PEEK/HAp e minimizar a presença de espaços vazios ou porosidades no material. A compactação é realizada sob uma pressão pré-determinada, que no caso em questão era de 0,1 MPa.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

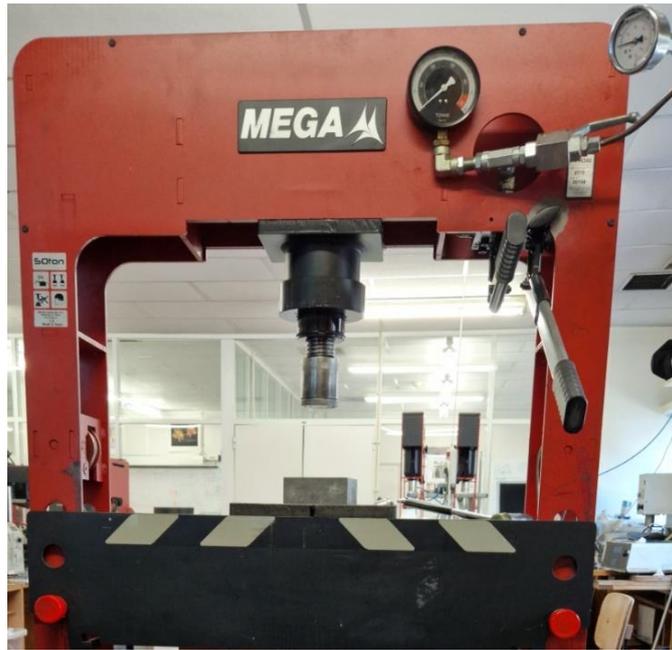


Figura 21- Prensa de 50 toneladas.

Depois da pequena prensagem a frio é então iniciada a prensagem a quente, onde a matriz e respectivos punções são colocados dentro da câmara e no interior da bobina de indução. O vácuo é então ligado para evitar oxidação do material. As seguintes etapas foram efetuadas: 1) Aquecimento da matriz até 300 °C; 2) Aplicação de pressão de 0,53 MPa; 3) Aquecimento da matriz acima do ponto de fusão do PEEK até 380 °C, executando 25% da potência do sistema; 4) Arrefecimento da matriz dentro da câmara de vácuo até a temperatura de 180 °C; 5) Remoção da matriz da câmara; 6) Arrefecimento rápido com água. Após a realização destas 6 etapas as amostras finais com cerca de 8,5 mm de diâmetro estavam prontas. Na Figura 22 está apresentado o sistema onde foi realizada a prensagem a quente.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

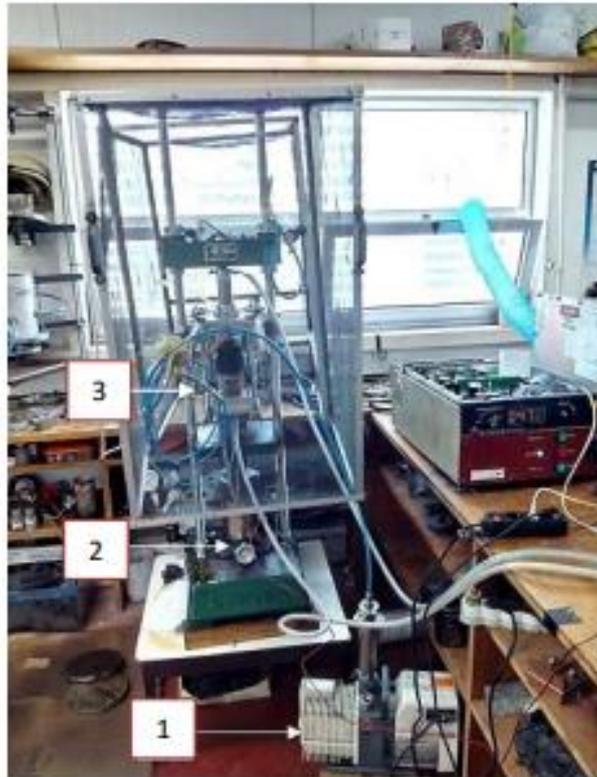


Figura 22- Sistema de prensagem a quente. 1) Bomba de vácuo. 2) Prensa hidráulica. 3) Bobine de Indução. Adaptado de [26]

3.3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS

Depois de obter as amostras por prensagem a quente é preciso caracterizar as mesmas.

Primeiramente preparar as amostras e realizar uma análise por Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV), para posteriormente realizar testes tribológicos de modo a verificar a adesão, e por fim avaliação da bioatividade.

3.3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No final da produção das amostras, procedeu-se a um ligeiro polimento progressivo da superfície, utilizando lixas com tamanho de grão 1200, 2400 e 4000, de modo a uniformizar a rugosidade da mesma, com a Polidora evidenciada na Figura 23.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários



Figura 23- Polidora MECAPOL P 251.

Por fim, após o polimento, as amostras foram todas limpas com álcool isopropílico durante 10 minutos em banho ultrassônico (Figura 24).



Figura 24- Banho ultrassônico.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

3.3.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

As diferentes misturas de pó e as amostras finais (após testes tribológicos) foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV). A análise MEV fornece imagens de alta ampliação da superfície do material que facilite as interpretações das imagens.

Esta técnica é utilizada para analisar a superfície de amostras a nível microscópico. Ela funciona através da emissão de um feixe de elétrons que é direcionado para a superfície da amostra, onde os elétrons são espalhados e detetados. Essa informação é usada para criar uma imagem da superfície da amostra com alta resolução. A MEV também permite a análise de características topográficas e de composição da superfície, tornando-se uma ferramenta útil em muitas aplicações, incluindo a pesquisa material, a análise de falhas, a análise de superfícies biocompatíveis e muito mais.

Assim, este estudo concentra-se na análise da superfície das amostras produzidas para avaliar a ligação/interface entre matriz e armadura e a existência de porosidade.

3.3.3. ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

A tribologia engloba e relaciona fundamentos de mecânica, química e física, com conhecimentos de lubrificação, atrito e desgaste, para prever o comportamento de sistemas físicos. No presente trabalho testes tribológicos foram necessários para estudar a adesão do compósito PEEK/HAp ao substrato de PEEK. Como tal foram necessárias 3 amostras de cada condição (0,25, 0,5 e 1% em peso) e 3 amostras de PEEK virgem, que servem como amostras de controlo.

O ensaio foi realizado com uma bola de alumina com 10 mm de diâmetro que serviu como contraponto e estava em contacto com as amostras em análise. A carga nominal aplicada foi de 50 N, a frequência de deslizamento foi de 1 Hz e a amplitude do deslocamento linear foi de 3 mm. Com o objetivo de reproduzir os fluídos corporais humanos, foi utilizada uma solução de fosfonato-salino (em inglês Phosphate-Buffered Saline, PBS) e mantida a aproximadamente 37 °C durante o ensaio, que tinha a duração de 30 minutos.

As condições do teste foram escolhidas para imitar as condições naturais da boca e da mastigação, embora replicá-las exatamente seja difícil. O objetivo do teste era verificar se, após um certo período de uso, a camada bioativa ainda estava presente ou se se desintegrava.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Na Figura 25 encontra-se ilustrado esquematicamente a montagem necessária para a realização do ensaio.

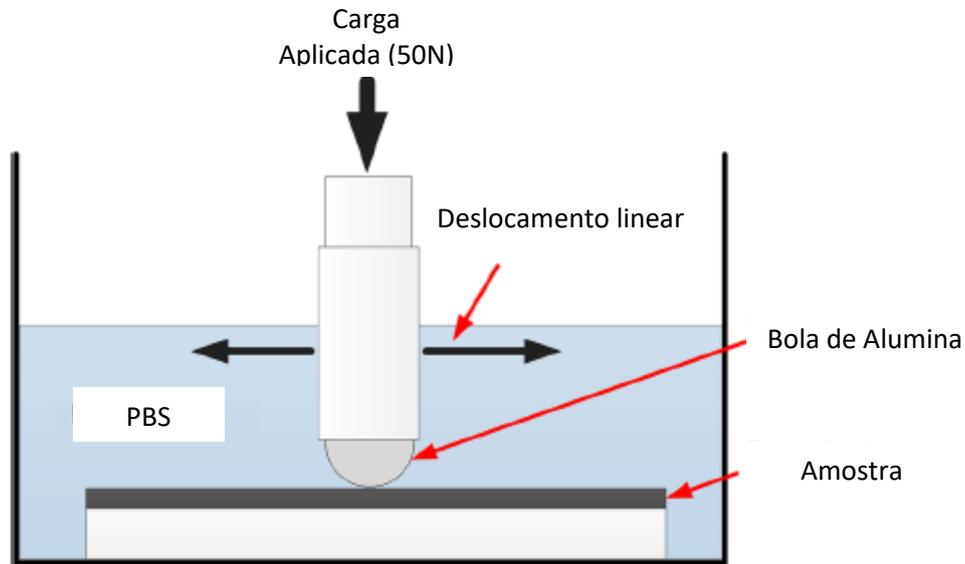


Figura 25- Ilustração esquemática do aparelho tribológico. Adaptado de [54].

Os valores do coeficiente de atrito (COF) foram obtidos diretamente do tribômetro e continuamente salvos em *software*, pelo que esses resultados serão analisados posteriormente. A taxa de desgaste foi medida utilizando a Equação 1.1:

$$k = \frac{\Delta V}{F_N * S} \quad (1.1)$$

Em que, ΔV corresponde ao volume perdido em mm^3 , F_N é a carga aplicada em Newtons e S é a distância total de deslizamento em metros ([54], [70]).

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo do projeto, onde são observados os resultados da dispersão do Pó de PEEK com HAp, analisadas as amostras resultantes da prensagem a quente e examinados os resultados dos testes de desgaste.

4.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS PRODUZIDOS (PEEK- PEEK/HAP)

A dispersão do pó de PEEK com pó de HAp foi realizada em 3 condições diferentes, como já foi mencionado anteriormente. Na criação de compósitos é necessário garantir que as propriedades mecânicas são adequadas, o que está diretamente relacionado com a mistura dos pós, sendo necessário obter uma mistura homogênea dispersa.

Na Figura 26, Figura 27 e Figura 28 estão representadas as imagens MEV da mistura dos pós para as 3 condições.

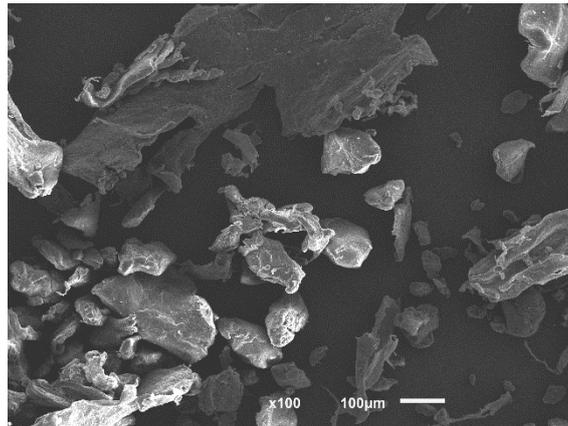


Figura 26- Imagem MEV da mistura de pós de PEEK com 1% de HAp, ampliado 100x.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

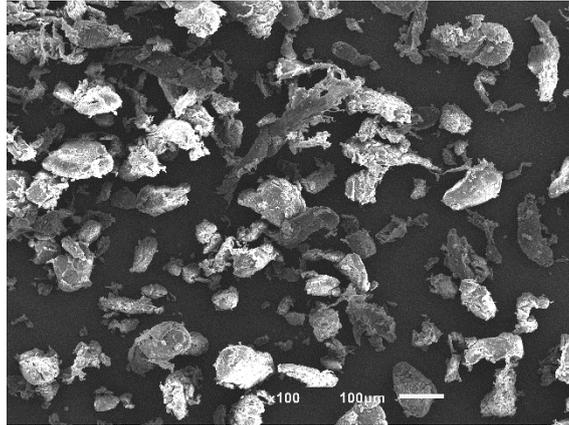


Figura 27- Imagem MEV da mistura de pós de PEEK com 0,5% de HAp, ampliado 100x.

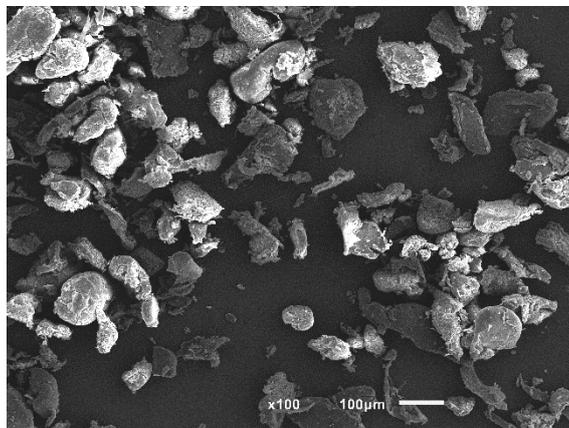


Figura 28- Imagem MEV da mistura de pós de PEEK com 0,25% de HAp, ampliado 100x.

Depois de analisar as imagens MEV é possível observar uma mistura homogênea entre os pós, o que leva a concluir que o método de dispersão do pó é adequado e garante propriedades mecânicas pretendidas à solução final.

Na prensagem a quente foi possível obter amostras de substrato de PEEK já com a camada do compósito PEEK/HAp solidificada e homogeneizada, como está demonstrado na Figura 29.



Figura 29- Amostra resultante da prensagem a quente.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Seguidamente, uma das amostras foi cortada para obter uma secção retangular para analisar com maior detalhe através de imagens MEV (Figura 30).

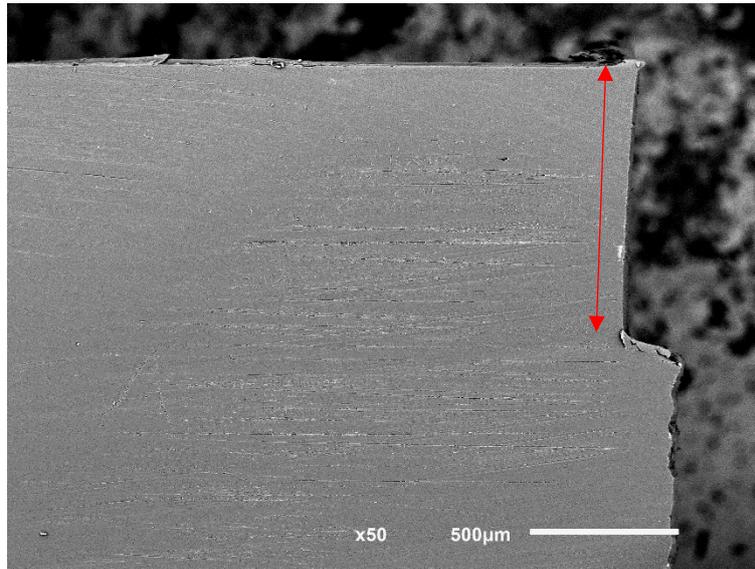


Figura 30- Imagem MEV da amostra de PEEK com 1% de HAP (% em peso) e identificação da camada bioativa.

Analisando as imagens MEV, é possível verificar que a espessura da camada bioativa está acima de 0,5 mm como foi inicialmente idealizado, pois como por vezes ocorre perda de material, foi colocado pó do composto em excesso.

4.2. ANÁLISE DOS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

O coeficiente de atrito e a taxa de desgaste específico são parâmetros essenciais para avaliar o comportamento tribológico dos compósitos PEEK/HAp. A Figura 31 descreve a evolução do coeficiente de atrito durante o tempo de deslizamento (30 min) para todas as amostras testadas, que foram realizados no ambiente de PBS, que simula os fluidos corporais. Os compósitos comportam-se de maneira semelhante nas suas curvas COF.

Numa fase inicial, muito curta, o COF diminui ligeiramente e é seguido por um regime estacionário bem definido, que corresponde à zona de estabilização ao longo do qual o corpo e contra corpo se acomodam.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

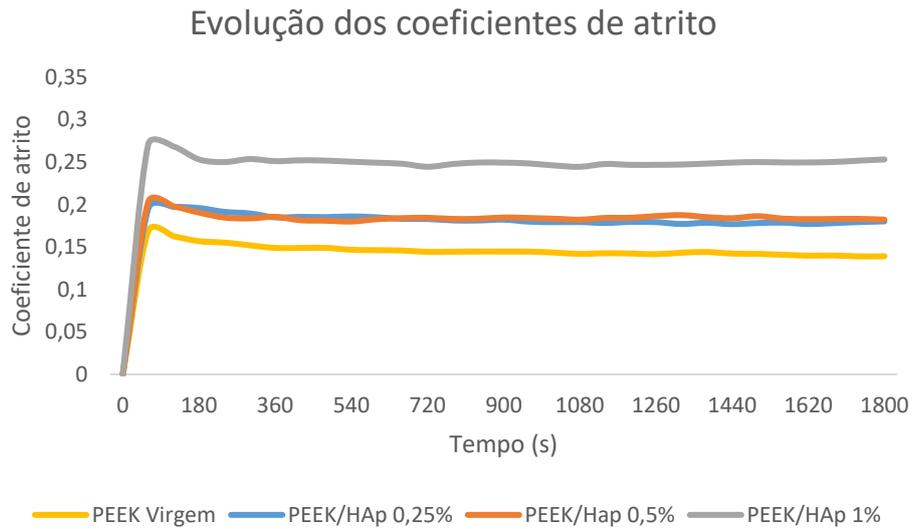


Figura 31- Evolução do coeficiente de atrito durante o teste de deslizamento recíproco para todos os compósitos PEEK/HAp e PEEK virgem.

Os valores médios de COF para os compósitos de PEEK/HAp contra alumina na presença de PBS foram calculados a partir do regime de estado estacionário dos testes realizados. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 32. Pode-se observar que o reforço com hidroxiapatite leva a um aumento do coeficiente de atrito médio.

Comparativamente ao PEEK virgem (0,156), o compósito com 1% de HAp aumentou 63,52% o seu COF para 0,256, enquanto no caso dos compósitos com 0,25 e 0,5% de HAp aumentaram 21,82 e 16,51%, respetivamente, o que se traduz num coeficiente de atrito de 0,191 e 0,182, sendo basicamente o mesmo. Isto significa que do ponto de vista do COF é indiferente adicionar 0,25 ou 0,5% de HAp ao PEEK.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

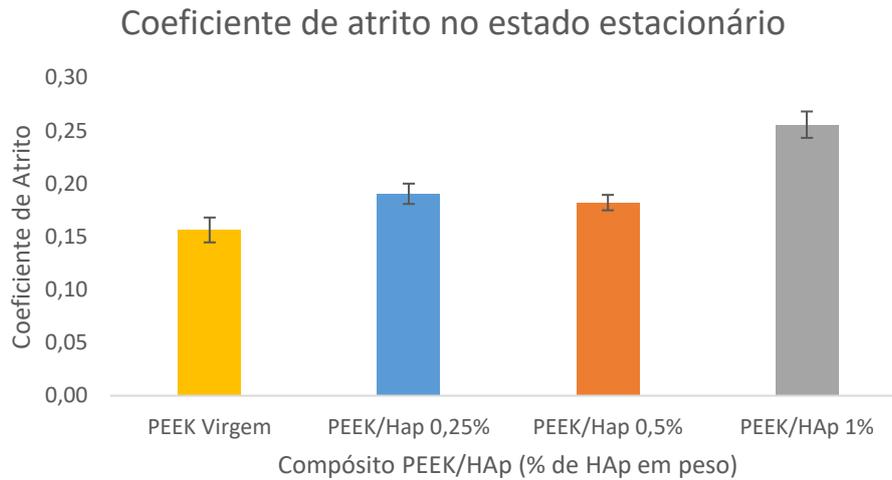


Figura 32- Coeficiente de atrito em estado estacionário para os compósitos PEEK/HAp e PEEK virgem e respectivos desvio padrão.

Com base nos resultados obtidos, foi observado que o coeficiente de atrito aumentou com o aumento da quantidade de hidroxiapatite adicionada à superfície do PEEK.

A taxa de desgaste é calculada através da equação 1.1, pelo que é necessário calcular o volume perdido. A largura e o comprimento das faixas de desgaste foram medidos com ajuda do rugosímetro e imagens MEV, para calcular ainda mais a perda total de volume. Foi necessário desenvolver uma metodologia para estimar a perda de volume, levando em consideração os espaços vazios da faixa de desgaste.

A perda de volume da faixa de desgaste foi calculada usando a expressão 1.2, depois de rever a literatura [71].

$$\Delta V = L * \left[\frac{1}{2} * R^2 * 2\sin^{-1} \left(\frac{s}{R} \right) - \frac{b * h'}{2} \right] + \frac{\pi * b^4}{64R} \quad (1.2)$$

Em que ΔV corresponde à perda de volume total em mm^3 , L é o comprimento do curso em mm, R é o raio da bola de alumina em mm, s é metade da largura da faixa de desgaste ($b/2$) em mm e h' é a altura do triângulo em mm [71].

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

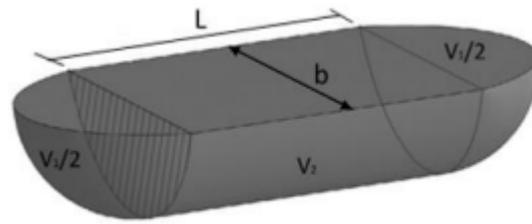


Figura 33- Ilustração da pista de desgaste [71].

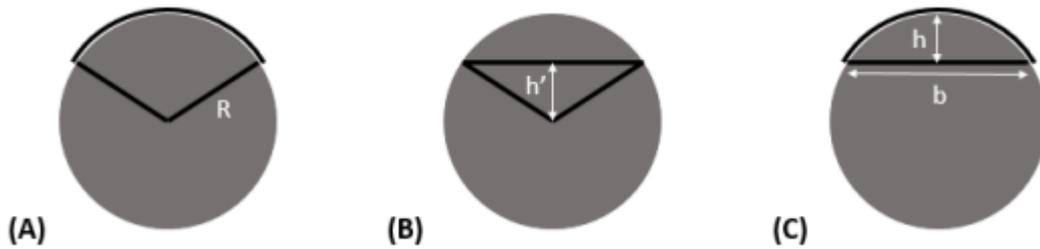


Figura 34- Cálculo da área da zona intermediária da pista de desgaste: (A) Área da seção, (B) Área do triângulo, (C) Área real da pista de desgaste [71].

Nas Figura 33 e Figura 34 estão representadas a pista de desgaste e respectivas aproximações para auxiliar no cálculo da fórmula da perda de volume total.

A rugosidade causada pela passagem da bola de alumina é um fator importante considerando a aplicação e foi medida com a utilização de um rugosímetro da marca Mitutoyo, como está demonstrado na Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38.



Figura 35- Perfis de rugosidade transversal 2D representativos da região processada da amostra de PEEK virgem.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários



Figura 36- Perfis de rugosidade transversal 2D representativos da região processada da amostra de PEEK/HAp 0,25%.



Figura 37- Perfis de rugosidade transversal 2D representativos da região processada da amostra de PEEK/HAp 0,5%.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

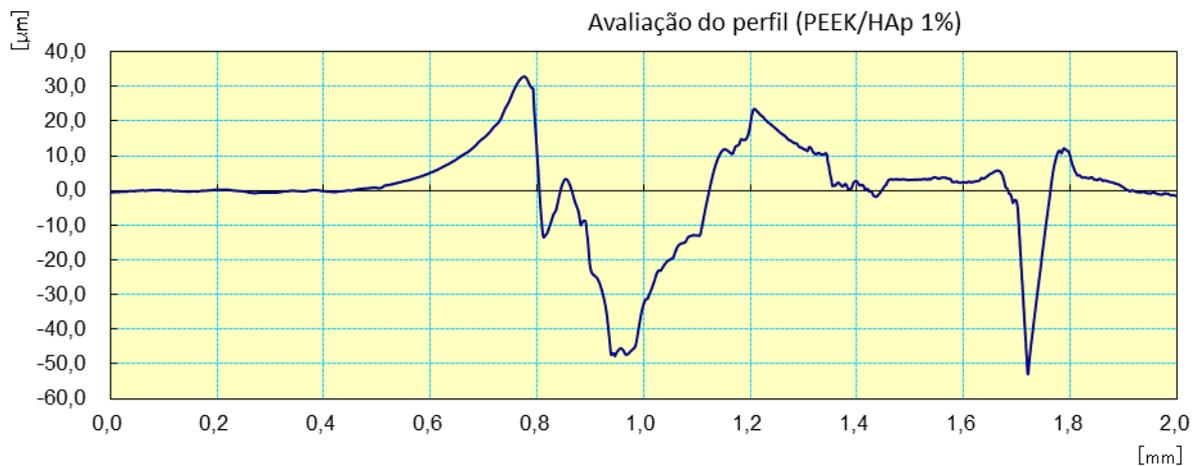


Figura 38- Perfis de rugosidade 2D representativos da região processada da amostra de PEEK/HAp 1%.

Depois de analisar os perfis de rugosidade, foi possível verificar que a profundidade das cicatrizes de desgaste após os testes não ultrapassou a espessura da camada composta, o que leva a concluir que os resultados do teste tribológico não foram influenciados pelo substrato de PEEK.

Para analisar com maior detalhe os resultados dos ensaios tribológicos as amostras testadas foram analisadas por MEV, nas instalações da SEMAT na Universidade do Minho. O microscópio utilizado para a análise foi o Eletrónico de Varrimento de Ultra alta resolução com emissão de campo, com sistema integrado de microanálise por raios-X e análise de padrões de difração de elétrons retro difundidos.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva é uma técnica complementar que pode ser acoplada ao MEV para análise química semi-quantitativa da amostra. Assim, o MEV por Espectroscopia de Energia Dispersiva é uma técnica que permite obter imagens microscópicas de alta resolução da superfície da amostra, bem como analisar a composição química das regiões da amostra em que o feixe de elétrons incide. É uma técnica muito útil para estudos de materiais, pois permite observar detalhes em escalas nanométricas e identificar os elementos químicos presentes em diferentes regiões da amostra.

As imagens de MEV são uma ferramenta útil para a análise da morfologia da superfície e a identificação de características importantes, como fissuras, fraturas e acumulação de material. No entanto, a qualidade das imagens pode ser afetada por vários fatores, incluindo a presença de contaminantes e a falta de contraste atômico.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

No caso deste estudo, foi tentado inicialmente analisar a pista de desgaste através de baixo vácuo, no entanto, não foi possível perceber um contraste atômico satisfatório. Dessa forma, optou-se por revestir a pista de desgaste com *ouro paladium* a alto vácuo, o que permitiu obter um contraste adequado e identificar claramente a pista de desgaste.

De modo a calcular o volume perdido foram utilizadas as imagens MEV para medir a largura da pista de desgaste gerada (Figura 39).

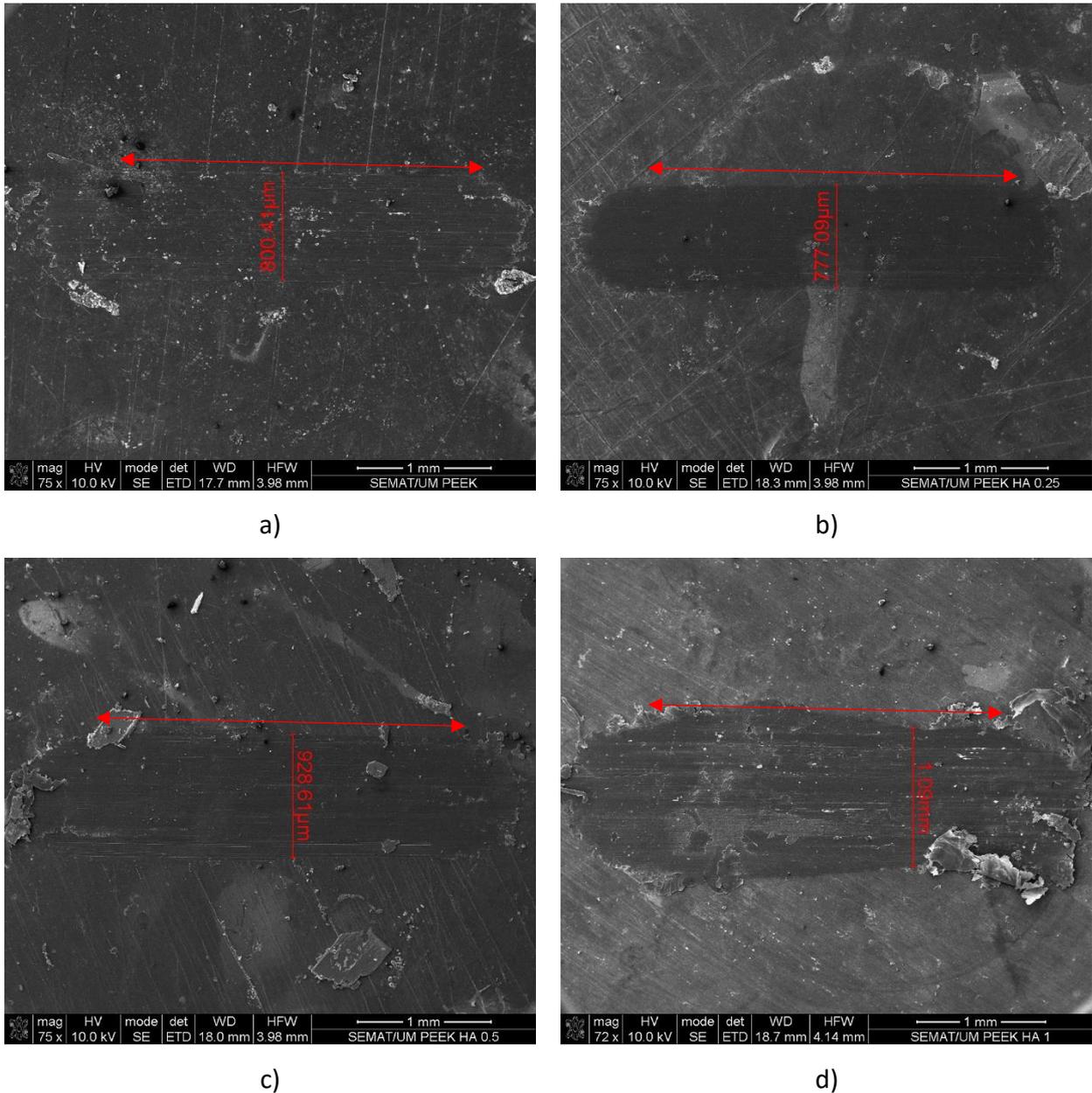


Figura 39- Imagens MEV das pistas de desgaste e respetiva espessura, sentido e direção do deslocamento ampliado 75x. a) PEEK; b) PEEK/HAp 0,25%; c) PEEK/HAp 0,5%; d) PEEK/HAp 1%.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Analisando as imagens MEV é possível verificar o aumento da largura da pista de desgaste à medida que se aumenta a percentagem de hidroxiapatite, o que é coerente com o aumento da taxa de desgaste que foi calculada posteriormente.

Depois de medidas as larguras das pistas de desgaste, com a ajuda das equações 1.1 e 1.2 é possível calcular uma estimativa da variação do volume e consequentemente da taxa de desgaste. Esses resultados são apresentados na Figura 40.

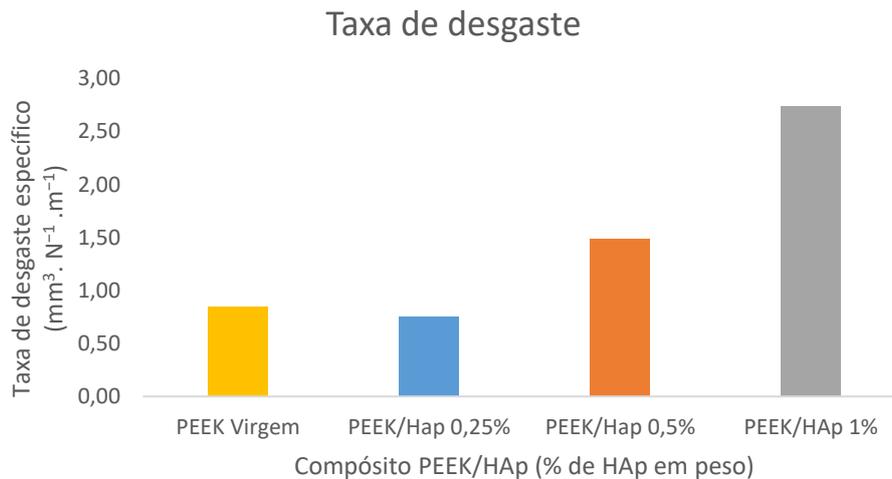


Figura 40- Taxa de desgaste específica dos compósitos PEEK/HAp após testes de deslizamento alternativo.

Analisando a taxa de desgaste calculada verifica-se que o PEEK/HAp 0,25% em peso apresenta a melhor resistência ao desgaste ($K=0,75 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), sendo que o PEEK apresenta uma taxa de desgaste muito semelhante ($K=0,84 \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), visto que a espessura das pistas de desgaste foi baseada numa aproximação, não havendo diferenças significativas.

Em relação aos compósitos à medida que se aumenta a percentagem de hidroxiapatite aumenta a taxa de desgaste, sendo que para PEEK/HAp 0,5% e PEEK/HAp 1% a taxa de desgaste obtida foi 2,48 e 2,74 $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, respetivamente.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

As taxas de desgaste obtidas foram bastante elevadas em comparação com resultados obtidos na literatura para ensaios semelhantes, e de forma geral, verificou-se que essas taxas aumentaram com o aumento da quantidade de hidroxiapatite adicionada [69]-[71]. Existem diversas possíveis explicações para esse comportamento, tais como o aumento da dureza geral do compósito, a adesão superior da hidroxiapatite em relação ao PEEK, a fragilização do material e a formação de camadas finas e duras na superfície do compósito.

A dureza é uma das principais propriedades que influenciam a taxa de desgaste de um material. Nesse sentido, é possível que a hidroxiapatite, por ser mais dura que o PEEK, contribua para o aumento da taxa de desgaste. Além disso, a hidroxiapatite pode criar pontos de atrito com as superfícies de contato, aumentando ainda mais o desgaste.

A fragilização também é uma possibilidade. O aumento da percentagem de hidroxiapatite pode tornar o material mais frágil, o que pode aumentar a tendência para fraturas e desgaste. Além disso, a hidroxiapatite pode fraturar mais facilmente do que o PEEK, o que pode levar a uma maior taxa de desgaste.

Deve-se ressaltar que as explicações apresentadas são apenas hipóteses iniciais para a compreensão do aumento da taxa de desgaste com o aumento da percentagem de hidroxiapatite no PEEK. É necessário realizar um estudo mais aprofundado para determinar as causas exatas desse comportamento.

Nesse sentido, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode fornecer informações mais detalhadas sobre a morfologia e a estrutura dos materiais, possibilitando uma compreensão mais precisa do fenômeno observado. Portanto, a realização da análise MEV pode contribuir significativamente para o avanço do conhecimento nessa área e permitir a identificação de outras possíveis causas para o aumento da taxa de desgaste do compósito.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

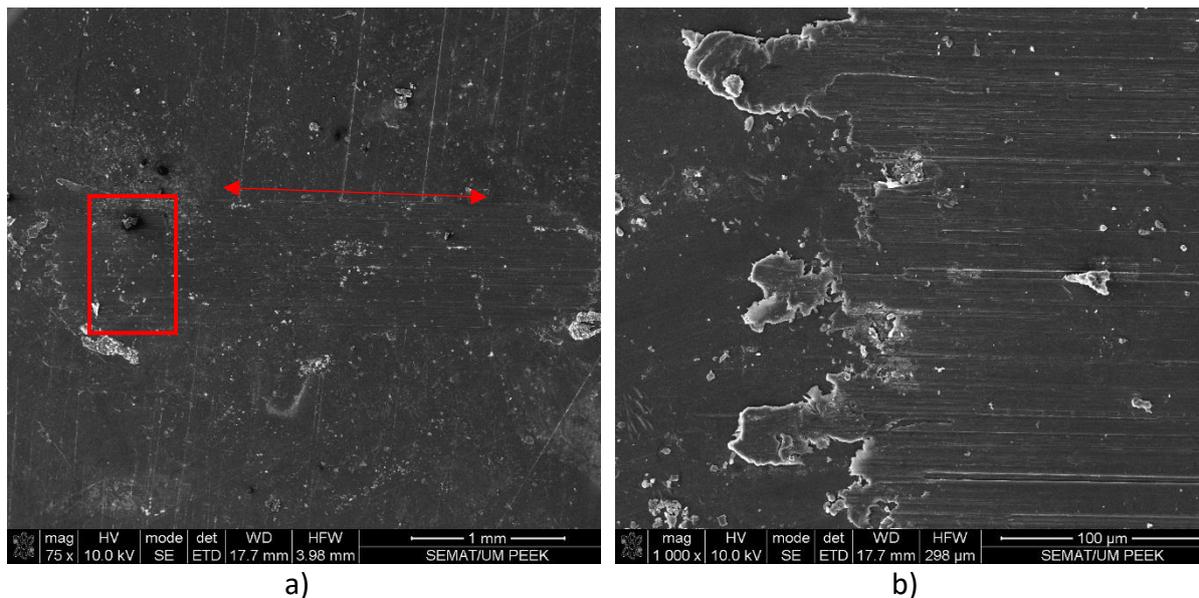


Figura 41- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 1000x.

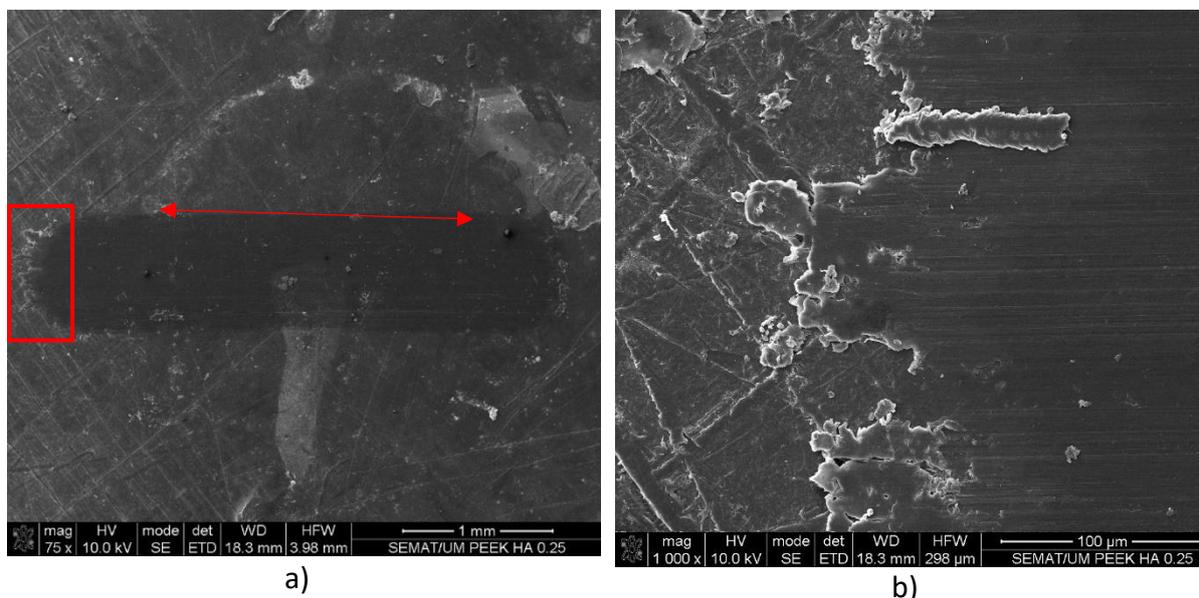


Figura 42- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK/HAp 0,25%. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 1000x.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

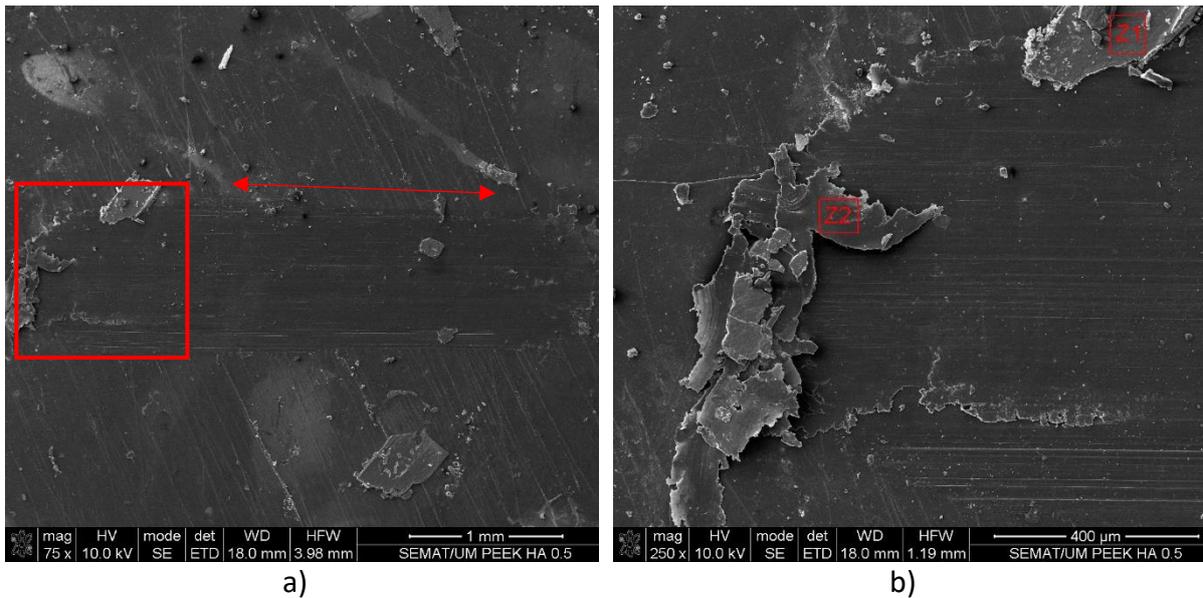


Figura 43- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK/HAp 0,5%. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 250x.

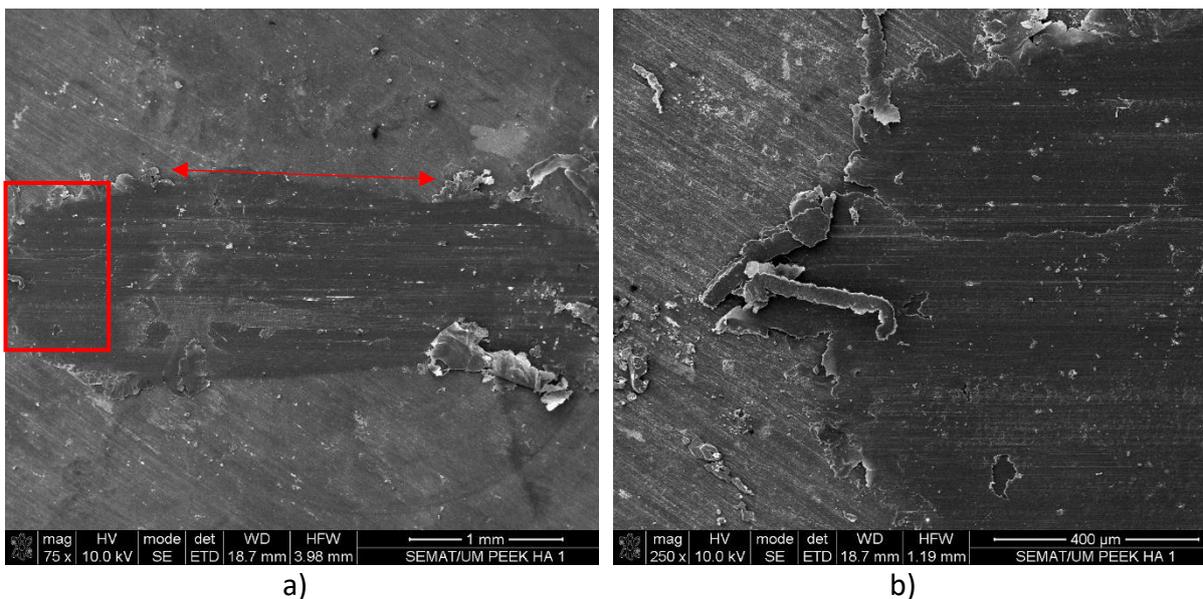


Figura 44- Imagens MEV pista de desgaste da amostra PEEK/HAp 1%. a) Ampliação 75x; b) Ampliação 250x.

A análise das imagens das pistas de desgaste permitiu corroborar os resultados numéricos obtidos, evidenciando um padrão de desgaste mais intenso nas amostras com maior teor de hidroxiapatite. Outra observação importante nas imagens das pistas de desgaste é a presença de riscos mais profundos em algumas amostras, que pode indicar um desgaste por deslizamento. Esses riscos são mais evidentes nas amostras com maior teor de hidroxiapatite, o que sugere que a adição desse material pode aumentar a resistência ao deslizamento.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

A análise do coeficiente de atrito evidenciou um comportamento similar à taxa de desgaste, com um aumento observado nas amostras com maior percentagem de hidroxiapatite. Este resultado é consistente com o fenômeno de desgaste por atrito, onde as forças de fricção entre as superfícies em contato podem causar perda de volume e alterações na forma dos materiais. Quanto maior o coeficiente de atrito, maior a força de atrito resultante, o que aumenta a probabilidade de ocorrência de desgaste.

Pode também observar-se nas imagens MEV das pistas de desgaste que há um acúmulo significativo de material nas extremidades das pistas, o que pode ser um indício de que a abrasão é um dos mecanismos principais de desgaste do compósito.

Além disso, é possível que haja também uma deformação plástica do material, o que pode contribuir para o aumento do volume de material acumulado nessas regiões. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado à dureza e à fragilidade da hidroxiapatite presente no compósito, que pode aumentar a tendência ao desgaste por abrasão e deformação plástica.

A análise das imagens MEV permitiu identificar algumas fissuras nas pistas de desgaste, sendo mais evidente no compósito PEEK/HAp 1% (Figura 45), que são indicativos de uma maior suscetibilidade à fratura da hidroxiapatite em comparação ao PEEK. Essas fissuras podem contribuir para uma maior taxa de desgaste, já que a fratura do material pode gerar fragmentos que se soltam e aceleram o processo de desgaste.

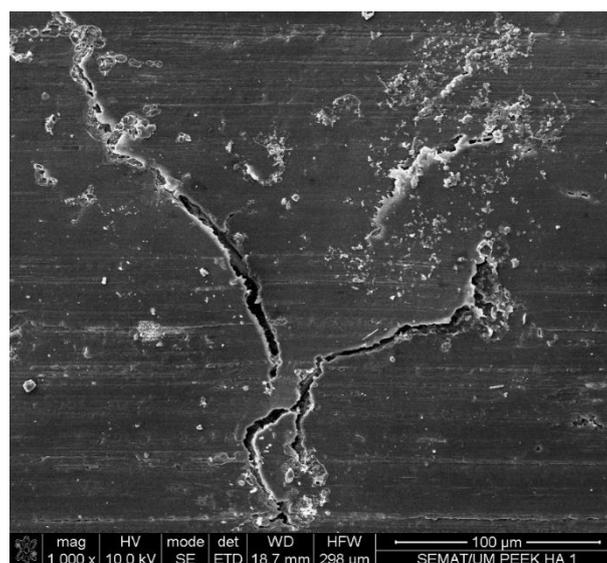


Figura 45- Imagem MEV da fissura provocada durante os ensaios na amostra de PEEK/HAp 1% ampliada 1000x.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Com base na Figura 43 b), foi possível identificar a presença de duas zonas distintas (Z1 e Z2) nas pistas de desgaste analisadas. Posteriormente, por meio da análise por espectroscopia de energia dispersiva, foi possível determinar a composição química do material acumulado nas extremidades da pista de desgaste.

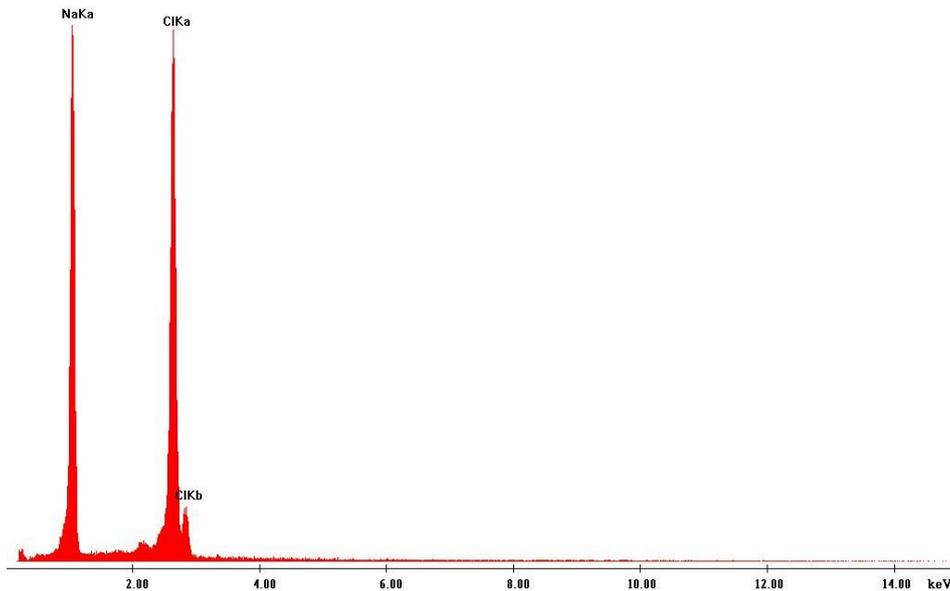


Figura 46- Composição química da zona Z1 marcada na Figura 43.

Na zona Z1, o material acumulado foi identificado como sendo PBS, o qual foi utilizado nos ensaios tribológicos saliva mimetizando a condição fisiológica e assim avaliar o comportamento tribológico em ambiente molhado. A presença de material acumulado na zona Z1 pode estar associada à precipitação de sais do PBS na superfície do material durante o ensaio tribológico.

Com a análise dos fragmentos encontrados nas extremidades das pistas de desgaste usando análise por espectroscopia de energia dispersiva, foi possível explicar a razão para os resultados inconclusivos obtidos através do rugosímetro (Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38). Foi constatado que o PBS utilizado nos ensaios tribológicos solidificou e fragmentou-se, gerando partículas que se acumularam em toda a superfície das amostras. Isso causou uma elevada rugosidade em toda a superfície, o que dificultou a obtenção de resultados precisos por meio do rugosímetro.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

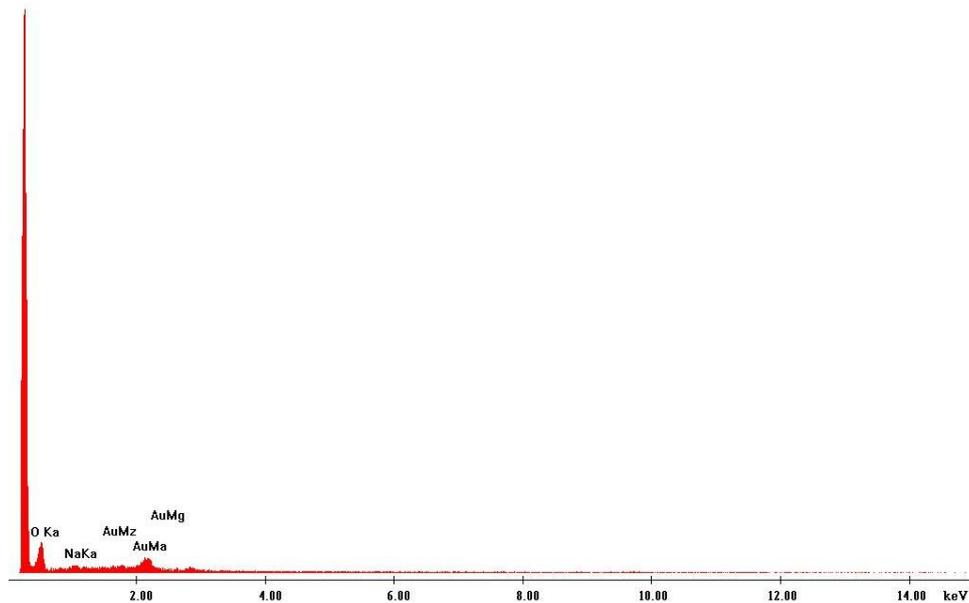


Figura 47- Composição química da zona Z2 marcada na Figura 43.

Relativamente à zona Z2, foi identificado que o material acumulado é composto por PEEK, o polímero utilizado como matriz na composição do compósito PEEK/HAp. A presença do PEEK nas extremidades da pista de desgaste pode indicar que a hidroxiapatite pode aderir melhor ao PEEK do que o próprio PEEK, ou seja a HAp está bem aderida à matriz de pó de PEEK e há desgaste preferencial do PEEK que tem dureza inferior.

Além disso, a presença de PEEK nas extremidades da pista de desgaste também pode ser um indício de que ocorre um processo de transferência de material entre as superfícies de contato durante o ensaio tribológico. Esse processo de transferência pode ocorrer quando há uma diferença significativa na dureza ou na adesão entre os materiais em contato, o que pode levar à transferência de material da superfície mais dura para a mais macia. Essa transferência pode aumentar a taxa de desgaste do material mais duro, como é o caso da hidroxiapatite em comparação com o PEEK.

A bola de alumina é o elemento que provoca o desgaste durante o ensaio tribológico. Ela é pressionada contra a superfície da amostra, gerando forças de fricção que causam a remoção de material e conseqüentemente, o desgaste da superfície.

Durante o desgaste, pode haver acúmulo de fragmentos de material na superfície da bola de alumina, o que pode prejudicar a precisão dos resultados dos ensaios. Por isso, foram obtidas imagens por MEV e em seguida, realizou-se uma análise da composição química dos materiais acumulados nas bolas de alumina após cada ensaio.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

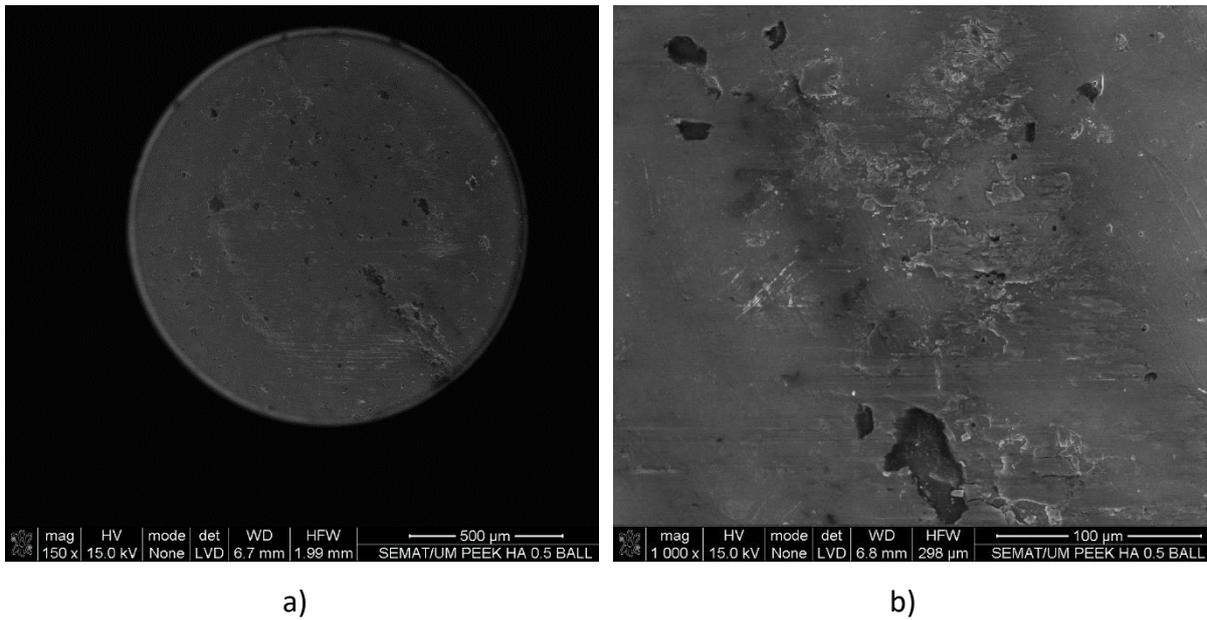


Figura 48- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK/HAp 0,5%. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.

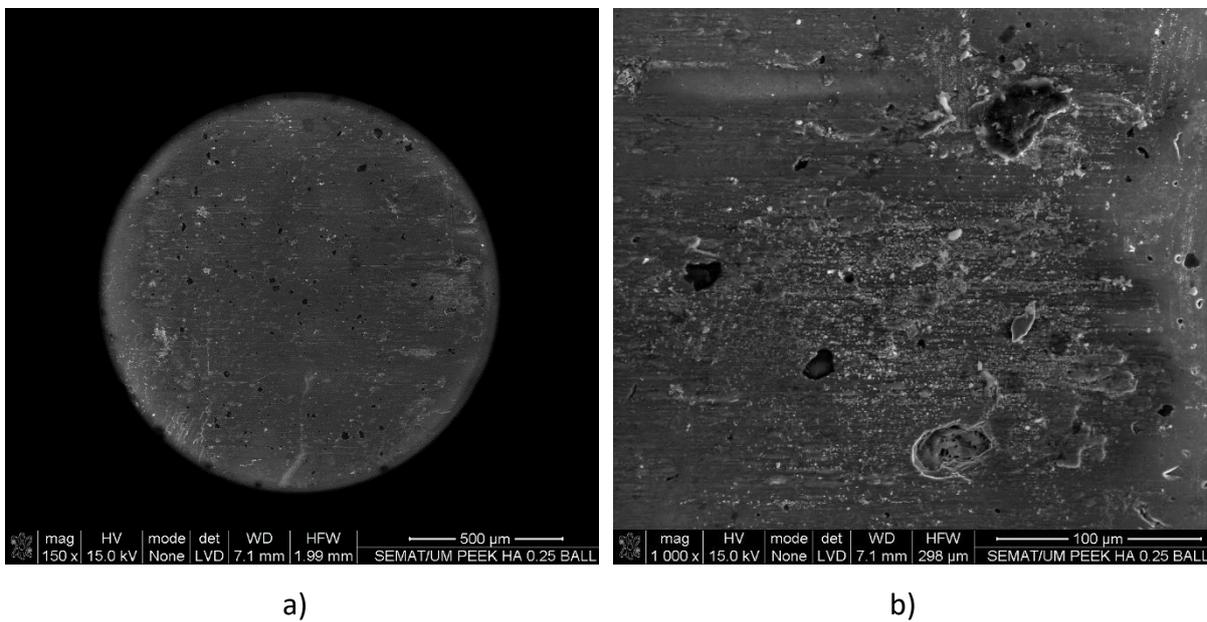


Figura 49- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK/HAp 0,25%. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

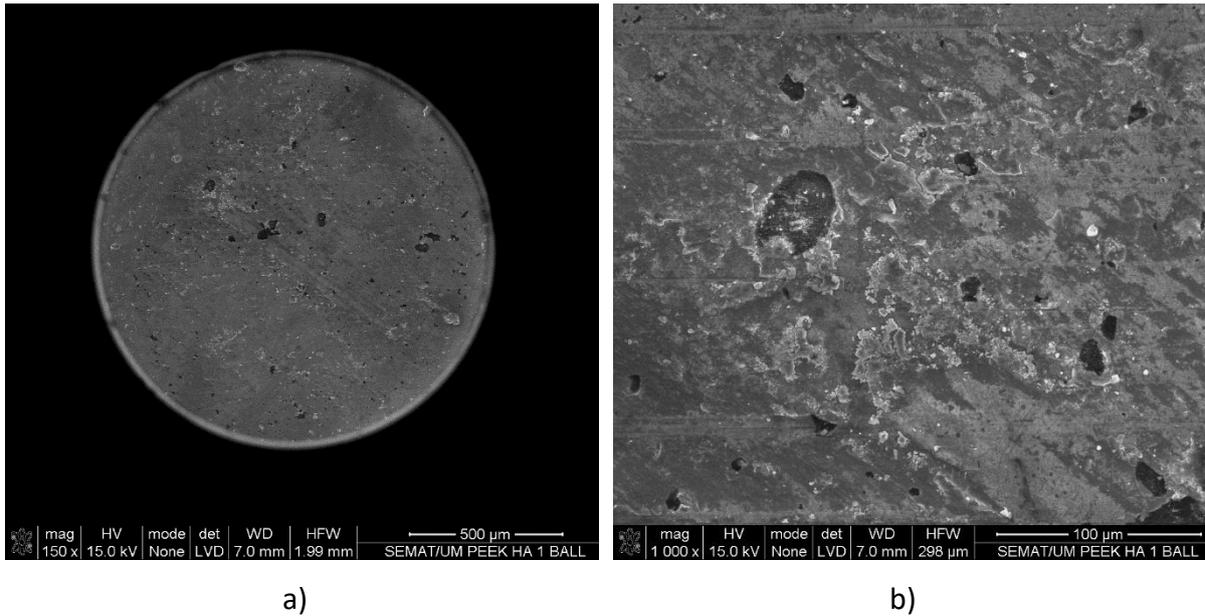


Figura 50- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK/HAp 1%. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.

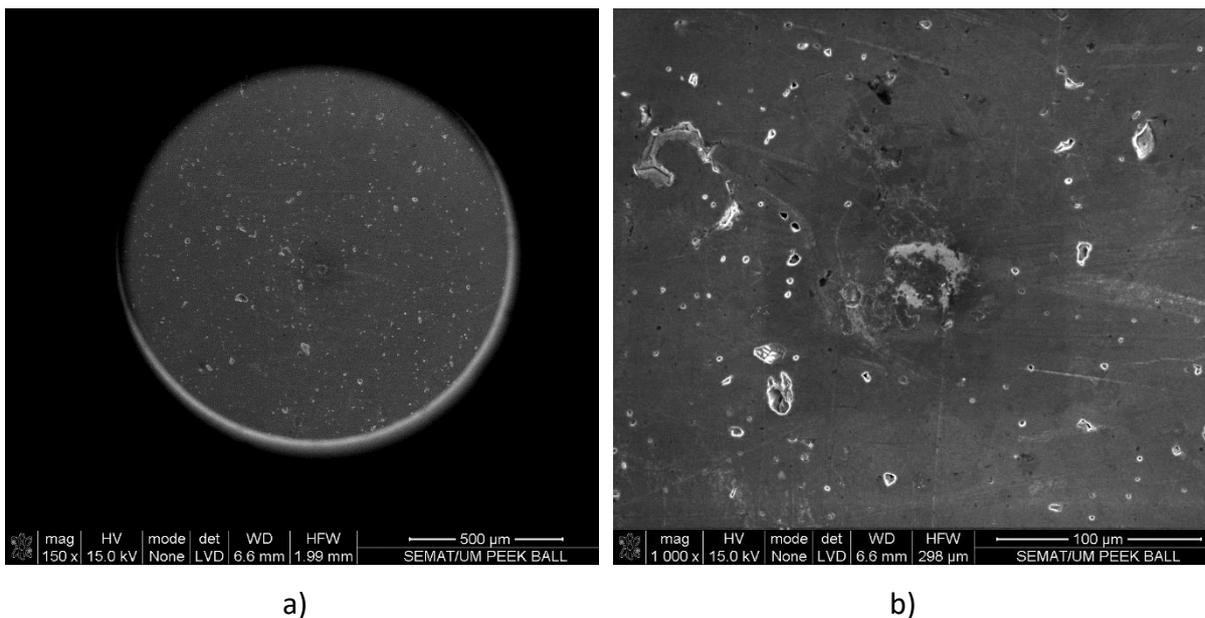


Figura 51- Imagens MEV da bola de alumina da amostra PEEK. a) Ampliação 150x; b) Ampliação 1000x.

Após a obtenção de imagens de MEV das bolas de alumina utilizadas nos ensaios tribológicos, foi possível constatar a presença de acúmulo de material nas superfícies dessas bolas. A fim de identificar a composição química desse material, realizou-se uma análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Através dessa técnica, foi possível determinar a composição elementar do material presente na superfície das bolas de alumina, fornecendo informações importantes para a interpretação dos resultados dos ensaios tribológicos.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

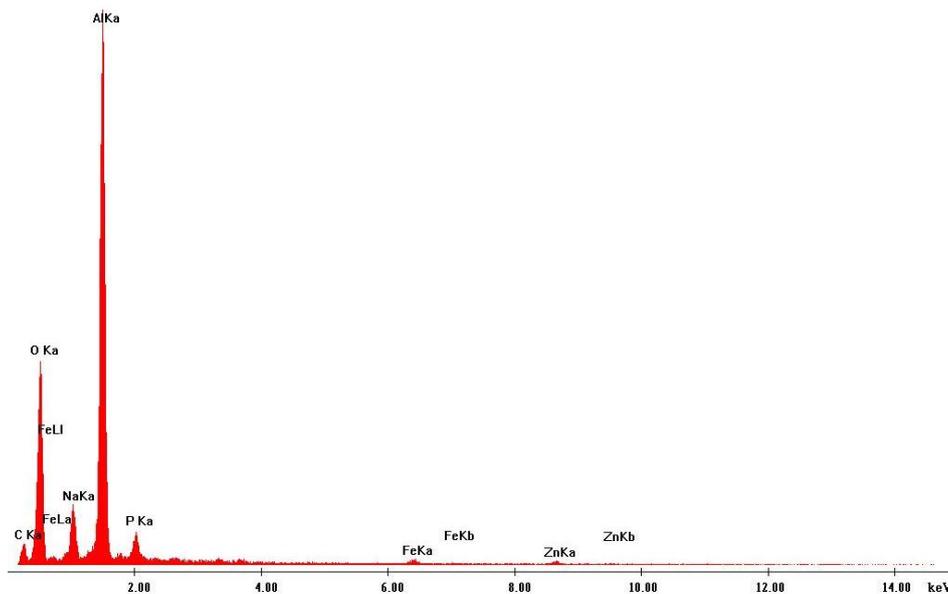


Figura 52- Composição química da bola de alumina utilizada no ensaio do compósito PEEK/HAp 0,25% em peso.

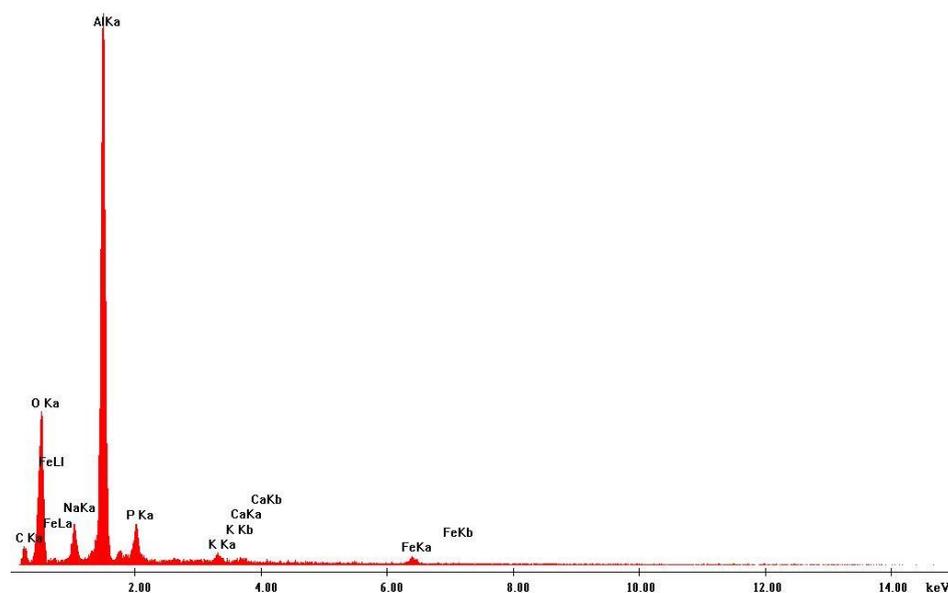


Figura 53- Composição química da bola de alumina utilizada no ensaio do compósito PEEK/HAp 0,5% em peso.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

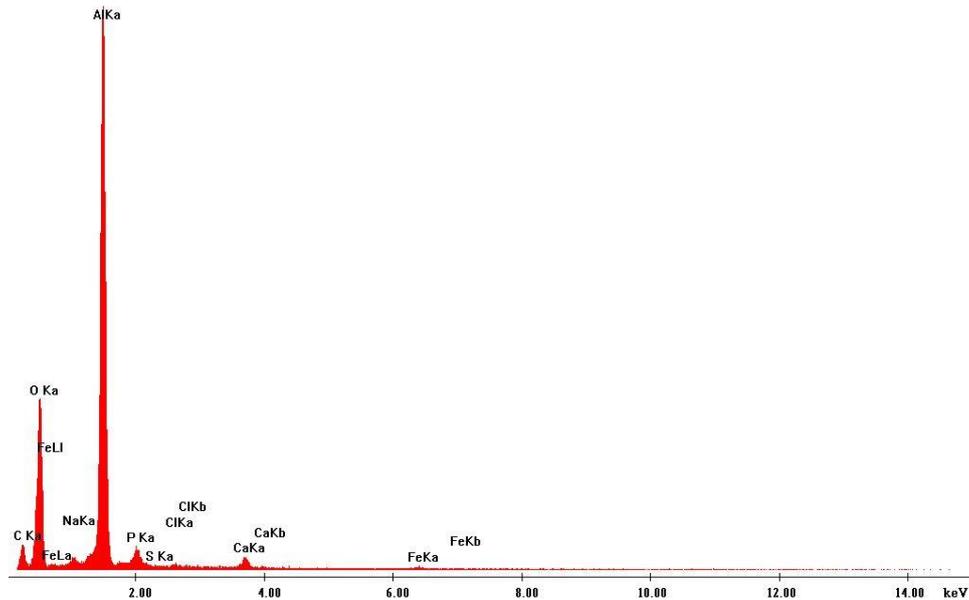


Figura 54- Composição química da bola de alumina utilizada no ensaio do compósito PEEK/HAp 1% em peso.

A análise da composição química das bolas de alumina identificou a presença de PEEK, o que significa que há transferências de material para o contra-corpo. No entanto, não foi possível detectar hidroxiapatite. Isso pode indicar novamente, que a hidroxiapatite tem uma melhor adesão ao PEEK do que o próprio PEEK, o que aumenta a quantidade de material desgastado. No entanto, ainda não é possível afirmar com certeza, já que os resultados da taxa de desgaste variaram bastante, sendo influenciados pela quantidade de hidroxiapatita, levando a concluir que a sua quantidade afetou os resultados.

Em resumo, os ensaios tribológicos confirmaram a boa adesão entre a hidroxiapatite e o PEEK, demonstrando que a camada de PEEK/HAp aderiu de forma satisfatória ao substrato de PEEK. Não foram encontradas evidências de que as partículas de HAp tenham saltado durante o teste ou que ocorra abrasão a 3 corpos, indicando que a união entre a hidroxiapatite e o PEEK é forte o suficiente para garantir a durabilidade e resistência necessárias para seu uso na odontologia. Além disso, os resultados demonstraram que o processo de funcionalização da superfície do PEEK foi eficaz, uma vez que não houve delaminação da camada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões retiradas desta dissertação e são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1. CONCLUSÕES

O objetivo desta dissertação foi desenvolver um processo de funcionalização da superfície do PEEK através da adição de HAp de modo a melhorar a bioatividade da superfície para a implementação em implantes dentários. Isso foi feito adicionando hidroxiapatite à superfície do PEEK de diferentes maneiras, criando diferentes combinações de materiais.

Primeiramente, foram estudados alguns conceitos importantes para o desenvolvimento dos compósitos pretendidos. Concluiu-se que o PEEK, apesar de apresentar propriedades mecânicas superiores aos materiais concorrentes (metálicos e cerâmicos) e ser frequentemente utilizado em implantes dentários, é um material biologicamente inerte e não tem, portanto, uma boa integração com os tecidos ósseos adjacentes após o implante ser introduzido no osso, sendo necessária a modificação da superfície com o intuito de melhorar a osseointegração dos implantes de PEEK.

A hidroxiapatite é uma opção promissora para melhorar a bioatividade do PEEK, já que é um mineral natural presente no tecido ósseo humano e pode ser facilmente incorporada à matriz de PEEK.

Nesta dissertação, vários compósitos foram produzidas misturas de PEEK com HAp com diferentes percentagens em peso para avaliar o efeito da percentagem adicionada. A dispersão do pó de PEEK com hidroxiapatite foi bem sucedida e resultou em um pó homogêneo, o que leva a concluir que o método de dispersão do pó é adequado e garante propriedades mecânicas pretendidas à solução final.

Seguidamente foram testados diferentes métodos de modificação da superfície, tais como: a técnica a laser, prensagem a quente manual e prensagem a quente convencional. Todavia apenas a prensagem a quente resultou em amostras homogêneas e compactas. Esse processo foi fundamental para garantir a qualidade das amostras produzidas e para que os ensaios tribológicos pudessem ser realizados de forma precisa e confiável.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

A adesão da camada compósita ao substrato de PEEK foi inicialmente avaliada através de um ultrassom altamente energético e posteriormente através de ensaios tribológicos contra bola de alumina a 1 Hz, aplicando uma carga de 50 N em meio líquido de forma a mimetizar a condição fisiológica. Os resultados indicaram que a hidroxiapatite aumenta o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste e que o material bioativo aderiu ao PEEK de forma satisfatória.

Houve transferência de material para o contra ponto e também para as extremidades da pista de desgaste, sendo que o material que se transferiu foi majoritariamente PEEK, significando que a HAp aderiu bem à matriz de pó de PEEK e há desgaste preferencial do PEEK que tem dureza inferior, pelo que principal efeito do desgaste foi a abrasão e deformação plástica. Embora os métodos utilizados tenham sido bem sucedidos, eles podem ser otimizados para aumentar a eficiência e a precisão dos resultados.

Os resultados obtidos nesta dissertação são promissores e podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais para implantes dentários com melhores propriedades de osseointegração e bioatividade. O PEEK com revestimento de hidroxiapatite pode ser uma alternativa viável aos materiais atualmente utilizados em implantes dentários e ajudar a melhorar a qualidade de vida dos pacientes que necessitam desses dispositivos médicos.

Em conclusão, esta dissertação alcançou o objetivo de funcionalizar as superfícies de PEEK com hidroxiapatite, utilizando a prensagem a quente para produzir as amostras. Os ensaios tribológicos mostraram que a hidroxiapatite aderiu ao PEEK de forma satisfatória e que os métodos utilizados foram bem sucedidos. Os resultados desta pesquisa podem ter implicações significativas para a produção de materiais para implantes dentários e para a melhoria da qualidade de vida dos pacientes.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

5.2. PERSPETIVAS E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados desta dissertação sugerem que a produção de compósitos com uma maior percentagem de hidroxiapatite pode ser explorada no futuro, uma vez que a análise por MEV não permitiu identificar facilmente o material devido às pequenas quantidades utilizadas.

Para uma análise mais profunda dos mecanismos de desgaste e para avaliar a possibilidade de dissolução da HAp com o tempo, seria interessante realizar análises complementares, como medição de dureza e perfilometria ótica nas pistas de desgaste. Essas análises podem fornecer informações valiosas para melhorar a resistência e a durabilidade dos compósitos de PEEK/HAp, especialmente em aplicações biomédicas.

Além disso, seria interessante desenvolver estudos de bioatividade para avaliar a interação dos compósitos com tecidos biológicos. Estas experiências avaliam o crescimento celular, a adesão celular e a integração do material com o tecido. Por outro lado, podem ser realizadas análises para avaliar a produção de proteínas, a liberação de componentes e a formação de tecidos.

A análise bacteriana pode ser considerada uma tarefa futura importante na pesquisa biomédica, dada a relevância da interação entre materiais biomédicos e bactérias. Combinar hidroxiapatite com um material antibacteriano pode ser uma abordagem promissora para desenvolver superfícies bioativas que reduzem a adesão bacteriana e melhoram a eficácia do material implantado. Portanto, a análise bacteriana pode contribuir significativamente para melhorar o desempenho de biomateriais, especialmente em aplicações biomédicas.

Em suma, os resultados desta dissertação abrem portas para o desenvolvimento de diversos trabalhos futuros em áreas relacionadas com a engenharia de materiais e a biomédica.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

ANEXOS

ANEXO A: MÉTODOS ALTERNATIVOS

Na realização deste trabalho, utilizou-se principalmente a técnica de prensagem a quente para a produção dos compósitos. No entanto, foram realizados testes com outras técnicas, como o uso de laser e a prensagem manual, como forma de avaliar a eficácia e eficiência desses métodos na produção de amostras com propriedades desejadas. Neste anexo, apresenta-se uma descrição dos procedimentos e resultados obtidos com esses métodos alternativos.

Técnica de Laser

A técnica de laser tem como objetivo construir um compósito de PEEK e HAp com propriedades mecânicas e biológicas adequadas para a sua aplicação em implantes dentários. Esta técnica consistiu em três etapas: texturização, pulverização e sinterização.

A texturização a laser foi utilizada para criar uma superfície rugosa na superfície do PEEK, o que aumentaria a aderência da hidroxiapatite à matriz polimérica. Para texturizar as amostras de PEEK, foram realizadas diversas iterações utilizando o laser ND: YAG evidenciado na Figura 55.



Figura 55- Laser ND:YAG.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

O processo consistia em direcionar o feixe de laser para a superfície do disco de PEEK a fim de criar uma textura desejada. Foram testados diferentes parâmetros, como potência do laser, velocidade de varredura e distância focal, a fim de encontrar os melhores valores para obter a texturização desejada. Depois de cada iteração, as amostras foram avaliadas para verificar a eficácia da texturização e se atendiam às especificações desejadas.

Os vários parâmetros utilizados e respectivos resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros utilizados no Laser YD: YAG.

Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Nº scans (N)	Espessura (mm)	Resultado
15	256	5	0,1	
20	256	5	0,1	
25	256	5	0,1	
40	256	20	0,25	

Com o aumento da potência do laser, foi necessário ajustar a distância entre cada feixe de modo a evitar danificar o disco de PEEK com o excesso de calor. O objetivo era encontrar a textura ideal que proporcionasse uma aderência mais forte entre o PEEK e a hidroxiapatite. Para isso, várias amostras foram pulverizadas com uma solução de hidroxiapatite diluída em etanol e testadas para avaliar a aderência do compósito.

Na pulverização, foi aplicado um spray contendo pó de hidroxiapatite sobre a superfície texturizada. Após a aplicação do spray, as amostras foram secas com a ajuda de um secador.

O laser CO₂ foi utilizado para realizar a sinterização dos compósitos de PEEK e HAp, de modo a fundir o material e provocar a sua adesão.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

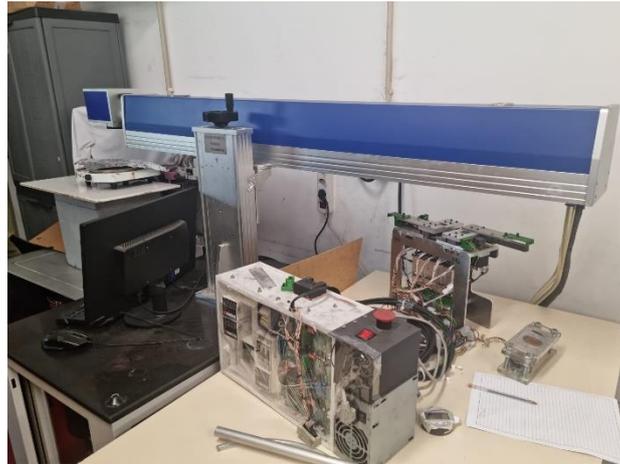


Figura 56- Laser CO₂.

Foram realizados testes com diferentes parâmetros de laser CO₂ para a sinterização, como potência, velocidade e número de passagens, mas infelizmente os resultados não foram satisfatórios. Quando a velocidade de sinterização era muito baixa, as amostras sofriam um aumento excessivo da temperatura, levando à fusão e derretimento do material.



Figura 57- Resultados Laser CO₂.

A adesão entre o PEEK e o HAp não foi suficientemente forte, o que levou à descamação da hidroxiapatite, sempre que se aplicava um banho ultrassônico às amostras. Dessa forma, optou-se por utilizar a técnica de prensagem a quente para a produção dos compósitos.

Uma possível explicação para essa limitação da técnica a laser é que ela é mais adequada para metais e cerâmicos do que para materiais poliméricos. Isso se deve às diferentes propriedades dos materiais, como a capacidade de absorção de energia do laser, que é maior em metais e cerâmicos do que em polímeros.

Além disso, a técnica a laser pode gerar uma grande quantidade de calor, o que pode causar derretimento ou deformação em polímeros. Em resumo, a sinterização a laser CO₂ não se mostrou adequada para a produção dos compósitos de PEEK e HAp, e a técnica de prensagem a quente foi escolhida como a melhor opção para a produção desses materiais.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

Prensagem a quente manual

O método de prensagem a quente manual, foi também testado para produzir compósitos de PEEK com HAp. Para isso, foram utilizadas quatro resistências de cartucho para gerar a temperatura necessária e uma alavanca manual para aplicar pressão, evidenciada na Figura 58.



Figura 58- Alavanca manual utilizada na prensagem a quente.

Para a aplicação desta técnica foram construídos dois punções, um com superfície texturizada e outro com superfície lisa (Figura 59). O objetivo era utilizar o punção texturizado para texturizar os discos de PEEK, tal como na técnica de laser, e posteriormente aplicar pó de hidroxiapatite sobre a superfície texturizada. Em seguida, utilizava-se o punção liso para sintetizar a hidroxiapatite e PEEK, com a pressão controlada pela alavanca manual.



Figura 59- Matriz e punções utilizados na prensagem a quente.

Apesar da prensagem a quente manual ter mostrado resultados promissores na produção dos compósitos de PEEK e HAp, a técnica apresentou algumas limitações. Uma delas foi a dificuldade em controlar a temperatura (máximo de 350C) e a pressão durante a prensagem, uma vez que eram reguladas manualmente. Isso pode ter afetado a uniformidade dos compósitos e a adesão entre o PEEK e o HAp.

Desenvolvimento do processo de funcionalização de superfícies em PEEK com hidroxiapatite para implementação em implantes dentários

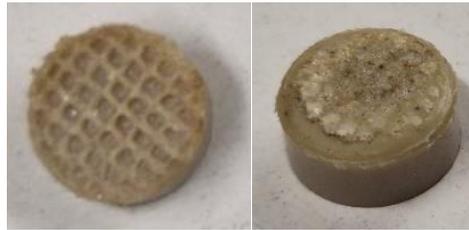


Figura 60- Resultados da prensagem a quente manual.

Na Figura 60 são apresentados os resultados da texturização e posterior sinterização das amostras de PEEK e HAp.

Devido às limitações e resultados insatisfatórios obtidos com a prensagem a quente manual e com a técnica de laser, foi necessário recorrer a uma técnica de prensagem a quente padrão, que permite um controlo mais rigoroso dos parâmetros envolvidos. Nesta técnica, os parâmetros de pressão, temperatura e tempo são cuidadosamente ajustados e monitorizados, de modo a obter um compósito homogéneo e com as características desejadas. Essa abordagem permitiu garantir uma maior reprodutibilidade dos resultados e maior controlo sobre o processo de produção dos compósitos de PEEK e HAp.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] «Implantes Dentários». [Em linha]. Disponível em: www.ond.pt
- [2] D. Leong, A. Yap, J. Tay, e W. Tan, *A Patient's Guide to Dental Implants*.
- [3] C. Filipa e A. Alves, «Desenvolvimento de revestimentos nanoestruturados para implantes osteointegrados», 2013.
- [4] E. de Caso, «Implante dentário em idosos: revisão da literatura», 2016.
- [5] M. Metha, T. Kalra, e A. Nedal, «Current Trends in Implant Dentistry: A Review», 2019, [Em linha]. Disponível em: <http://www.easypublisher.com/easjdom/>
- [6] G. Miguel Rego Faria, «Dentes naturais versus implantes dentários: estudo comparativo dos campos de estado e do funcionamento biomecânico. Estudo in silico», 2021.
- [7] M. Helena, G. Figueiral Da Silva, P. Cristina, D. Santos, e V. Fernandes, «Complicações biológicas Peri-implantares associadas a reabilitações orais com sobredentaduras; Suscetibilidade genética e biofilme», 2017.
- [8] S. Ebenezer, V. v. Kumar, e A. Thor, «Basics of Dental Implantology for the Oral Surgeon», em *Oral and Maxillofacial Surgery for the Clinician*, Springer Nature Singapore, 2021, pp. 385–405. doi: 10.1007/978-981-15-1346-6_18.
- [9] E. C. R. de Abreu *et al.*, «Tratamentos de superfícies de implantes de titânio e zircônia: Revisão de literatura», *Research, Society and Development*, vol. 10, n. 9, p. e37810918197, Jul. 2021, doi: 10.33448/rsd-v10i9.18197.
- [10] M. A. Ferreira, «Desenvolvimento e Caracterização de Biocompósitos de Ti--TiO2--HAP», 2014.
- [11] F. Butz, M. Bachle, e W. Att, «Ceramic abutments and ceramic oral implants. An update», 2008.
- [12] R. Article Majji Vasavi *et al.*, «The Role of Polyetheretherketone (PEEK) Polymer in Dentistry-A Review», 2021.
- [13] H. P. L. Martins, «Filamentos condutores baseados em compósitos com nanopartículas de carbono», 2017.
- [14] K. Marya, J. Dua, S. Chawla, P. R. Sonoo, A. Aggarwal, e V. Singh, «Polyetheretherketone (PEEK) Dental Implants: A Case for Immediate Loading», *International Journal of Oral Implantology & Clinical Research*, vol. 2, n. 2, pp. 97–103, Ago. 2011, doi: 10.5005/jp-journals-10012-1043.

- [15] R. Ma e T. Tang, «Current strategies to improve the bioactivity of PEEK», *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 15, n. 4. MDPI AG, pp. 5426–5445, 28 de Março de 2014. doi: 10.3390/ijms15045426.
- [16] Z. Ma, X. Zhao, J. Zhao, Z. Zhao, Q. Wang, e C. Zhang, «Biologically Modified Polyether Ether Ketone as Dental Implant Material», *Frontiers Media S.A.*, Dez. 2020. doi: 10.3389/fbioe.2020.620537.
- [17] A. C. F. M. Costa *et al.*, «Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações», *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2009, [Em linha]. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista
- [18] J. S. Al-Sanabani, A. A. Madfa, e F. A. Al-Sanabani, «Application of calcium phosphate materials in dentistry», *International Journal of Biomaterials*, vol. 2013, 2013. doi: 10.1155/2013/876132.
- [19] P. Ramos, T. Orientador, M. M. Ferreira, e S. Fernandes Coorientadora, «Implantes dentários de uma só peça-Uma revisão do estado da arte», 2020.
- [20] O. D. Gonçalves, M. Egito, C. Castro, S. Groisman, M. Basílio, e N. L. da Penha, «About the elemental analysis of dental implants», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 154, pp. 53–57, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.03.014.
- [21] C. M. Abraham, «A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments», 2014.
- [22] A. Vanderlei Do Amorim *et al.*, «Implantodontia: Histórico, Evolução e Atualidades», 2019. [Em linha]. Disponível em: <http://idonline.emnuvens.com.br/id>
- [23] I. M. Martins, V. K. M. Pedraça, e M. J. S. F. Filho, «Reabilitação oral com implante imediato: revisão de literatura», *Brazilian Journal of Development*, vol. 6, n. 12, pp. 95785–95794, 2020, doi: 10.34117/bjdv6n12-170.
- [24] «Europe Dental Implants Market Forecast 2028 By Material (Titanium, Zirconium), By Product (Tapered Implants, Parallel Walled Implants), By End-use (Hospitals, Dental Clinics)», *Graphical Research*, Mai. 2022.
- [25] W. Qassadi, T. Alshehri, e A. Alshehri, «Review on Dental Implantology», *Egypt J Hosp Med*, vol. 71, n. 1, pp. 2217–2225, Abr. 2018, doi: 10.12816/0045293.
- [26] A. M. Meneses Costa, «Development of bioactive materials for dental implants using powder metallurgy», 2016.

- [27] C. Filipa e A. Alves, «Development of bioactive surfaces for bone ingrowth on dental implants», 2018.
- [28] «4 Tipos de Implantes Dentários – quais as diferenças entre eles?», *medWay*, 13 de Julho de 2021. <https://www.medway.pt/blog/4-tipos-de-implantes-dentarios-quais-as-diferencas-entre-eles/> (acedido 23 de Outubro de 2022).
- [29] A. Warreth, «Dental Implants: An Overview», 2018. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/326400881>
- [30] L. L. Hench e I. Thompson, «Twenty-first century challenges for biomaterials», *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 7, n. SUPPL. 4. Royal Society, 6 de Agosto de 2010. doi: 10.1098/rsif.2010.0151.focus.
- [31] E. Aykac e M. Turkmen, «Investigation of the Biocompatibility of Laser Treated 316L Stainless Steel Materials», *Coatings*, vol. 12, n. 12, p. 1821, Nov. 2022, doi: 10.3390/coatings12121821.
- [32] A. Nouri e P. D. Hodgson, «Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications 415 X Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications». [Em linha]. Disponível em: www.intechopen.com
- [33] A. Arifin, A. B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif, e M. I. Ramli, «Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review», *Materials and Design*, vol. 55. Elsevier Ltd, pp. 165–175, 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.09.045.
- [34] «What materials are used in dental implants?», 2015. <https://www.click4teeth.com/feature-articles/what-materials-dental-implants/> (acedido 24 de Outubro de 2022).
- [35] «Implantes cerâmicos: uma alternativa ao tratamento convencional?», 22 de Novembro de 2019. <https://implantnewsperio.com.br/implantes-ceramicos-uma-alternativa-ao-tratamento-convencional/> (acedido 24 de Outubro de 2022).
- [36] L. V. Frota, «Efeito da laccase associada a catecóis no molhamento em Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)», 2020.
- [37] R. F. Sallenave, C. B. Vicari, e M. Borba, «Pilares cerâmicos na implantodontia: Revisão de literature», *Ceramica*, vol. 62, n. 363, pp. 305–308, Jul. 2016, doi: 10.1590/0366-69132016623632026.

- [38] «Zirconia dental implants». <https://www.implantperiocenter.com/zirconia-dental-implants/> (acesso 25 de Outubro de 2022).
- [39] N. Limaye, «Assessing biocompatibility & mechanical testing of 3D-printed PEEK versus Milled PEEK in Maxillofacial surgical applications», 2022. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/360577082>
- [40] R. N. Ionescu *et al.*, «Prosthetic Materials Used for Implant-Supported Restorations and Their Biochemical Oral Interactions: A Narrative Review», *Materials*, vol. 15, n. 3. MDPI, 1 de Fevereiro de 2022. doi: 10.3390/ma15031016.
- [41] R. F. V. Rocha, L. C. Anami, T. M. B. Campos, R. M. de Melo, R. O. de A. e Souza, e M. A. Bottino, «Bonding of the polymer polyetheretherketone (PEEK) to human dentin: Effect of surface treatments», *Braz Dent J*, vol. 27, n. 6, pp. 693–699, Nov. 2016, doi: 10.1590/0103-6440201600796.
- [42] G. Skirbutis, A. Dzingutė, V. Masiliūnaitė, G. Šulcaitė, e J. Žilinskas, «PEEK polymer's properties and its use in prosthodontics. A review», 2018.
- [43] E. R. Teixeira, «Implantes Dentários na Reabilitação Oral». [Em linha]. Disponível em: www.pucrs.br/repositorio
- [44] D. J. Griffon e (Yliopistopaino), *Evaluation of osteopductive biomaterials : allograft, bone inducing agent, bioactive glass, and ceramics*. University of Helsinki, 2002.
- [45] T. Janicki, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, e P. Skomro, «Surface of root cementum following air-polishing with bioactive hydroxyapatite (Ca and P mapping). A pilot study», 2012. [Em linha]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228086550>
- [46] D. Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau, P. António Martins Ferreira Ribeiro, P. Auxiliar, D. Célia Maria Reis Henriques, P. Auxiliar, e D. Joana Maria Dória Vaz Pinto Morais Sarmiento, «Funcionalização de polímeros por plasma frio para aplicação em ortopedia», 2018.
- [47] C. Liu *et al.*, «The effects of three cold plasma treatments on the osteogenic activity and antibacterial property of PEEK», *Dental Materials*, vol. 37, n. 1, pp. 81–93, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.dental.2020.10.007.
- [48] L. Ouyang *et al.*, «Influence of sulfur content on bone formation and antibacterial ability of sulfonated PEEK», *Biomaterials*, vol. 83, pp. 115–126, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.01.017.

- [49] P. Pachauri, L. R. Bathala, e R. Sangur, «Techniques for dental implant nanosurface modifications», *Journal of Advanced Prosthodontics*, vol. 6, n. 6, pp. 498–504, 2014, doi: 10.4047/jap.2014.6.6.498.
- [50] F. S. F. dos Santos, V. P. Ferreira, M. D. de Sá, e M. V. L. Fook, «Modificação da superfície do poli (éter-éter-cetona)», *Revista Materia*, vol. 22, n. 4, 2017, doi: 10.1590/s1517-707620170004.0217.
- [51] M. He *et al.*, «Conducting Polyetheretherketone Nanocomposites with an Electrophoretically Deposited Bioactive Coating for Bone Tissue Regeneration and Multimodal Therapeutic Applications», *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, n. 51, pp. 56924–56934, Dez. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c20145.
- [52] K. Subramani, S. Lavenus, J. Rozé, G. Louarn, e P. Layrolle, «Impact of nanotechnology on dental implants», em *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*, Elsevier, 2017, pp. 83–97. doi: 10.1016/B978-0-12-812291-4.00005-4.
- [53] P. B. Borges, «Tratamento da superfície de implantes», 2013.
- [54] M. M. Costa *et al.*, «Multi-material NiTi-PEEK hybrid cellular structures by Selective Laser Melting and Hot Pressing: Tribological characterization», *Tribol Int*, vol. 156, Abr. 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106830.
- [55] J. A. Araujo, F. S. L. Cassino, e A. R. da Costa, «Metalurgia & Materiais Texturização por Laser ND:YAG e comportamento tribológico de um revestimento de cromo», 2004.
- [56] A. Machado Barbosa e D. de Mestrado, «Study of zirconia antibacterial surfaces for application on dental Implants», 2018.
- [57] A. Filipa *et al.*, «Influência da texturização de superfícies de Zircónia por laser Nd:YAG à nano e micro escala no comportamento celular de fibroblastos», 2020.
- [58] P. Patel, P. Patel, P. Gohil, e S. Rajpurohit, «Laser Machining of Polymer Matrix Composites: Scope, Limitation and Application», *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, 2013, [Em linha]. Disponível em: <http://www.ijettjournal.org>
- [59] T. Rafael, R. Ribeiro, D. de Mestrado, e P. Alegre, «Design & Tecnologia: Manufatura aditiva por sinterização de poliestireno em equipamento de gravação e corte a laser», 2018.
- [60] Y. Zhang, L. Hao, e M. Savalani, «In vitro biocompatibility of hydroxyapatite-reinforced polymeric composites manufactured by selective laser sintering.», 2009.

- [61] P. R. Monich, «Desenvolvimento de compósitos de PEEK/NASF e de PEEK/LZSA para uso em reabilitação oral», 2016.
- [62] J. F. Mano, R. A. Sousa, L. F. Boesel, N. M. Neves, e R. L. Reis, «Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: State of the art and recent developments», *Composites Science and Technology*, vol. 64, n. 6. Elsevier BV, pp. 789–817, 2004. doi: 10.1016/j.compscitech.2003.09.001.
- [63] B. Henriques, P. Pinto, J. Souza, J. C. Teixeira, D. Soares, e F. S. Silva, «On the hot pressing of coloured high-gold alloys powder compacts applied to the manufacturing of innovative jewellery items», *Gold Bull*, vol. 46, n. 2, pp. 117–125, Jun. 2013, doi: 10.1007/s13404-013-0089-6.
- [64] German, «Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, Metal Powd», 2005.
- [65] A. Martín Vilardell, «Functionalized coatings by Cold Spray for joint prosthesis», 2016. [Em linha]. Disponível em: www.tdx.cat
- [66] J. H. Lee, H. L. Jang, K. M. Lee, H.-R. Baek, K. Jin, e K. S. Jin, «In vitro and in vivo evaluation of the bioactivity of hydroxyapatite-coated polyetheretherketone biocomposites created by cold spray technology.», 2015.
- [67] W. Walsh e N. Pelletier, « Does PEEK/HA enhance bone formation compared with PEEK in a sheep cervical fusion model?», 2017.
- [68] P. Johansson *et al.*, «Nanosized hydroxyapatite coating on peek implants enhances early bone formation: A histological and three-dimensional investigation in rabbit bone», *Materials*, vol. 8, n. 7, pp. 3815–3830, 2015, doi: 10.3390/ma8073815.
- [69] M. Sampaio *et al.*, «Effects of poly-ether-ether ketone (PEEK) veneer thickness on the reciprocating friction and wear behavior of PEEK/Ti6Al4V structures in artificial saliva», *Wear*, vol. 368–369, pp. 84–91, Dez. 2016, doi: 10.1016/j.wear.2016.09.009.
- [70] T. Pigosso, V. Richhariya, C. Binder, F. S. Silva, O. Carvalho, e J. R. Gomes, «Effect of carbon nanotubes on the biotribological behavior of hot-pressed PEEK-based composites for biomedical applications», *Engineering Research Express*, vol. 4, n. 3, Set. 2022, doi: 10.1088/2631-8695/ac77db.
- [71] M. Ângelo e G. Sampaio, «Wear of PEEK/Ti6Al4V systems under micro-abrasion and linear sliding conditions», 2015.