

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE ODONTOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

Pedro Paulo Coelho Nobre

**Avaliação do Grau de Rugosidade e Ângulo de Contato de Compósitos *PEEK/NASF*
revestidos por *SPEEK/DMSO***

Florianópolis

2019

Pedro Paulo Coelho Nobre

**Avaliação do Grau de Rugosidade e Ângulo de Contato de Compósitos *PEEK/NASF*
revestidos por *SPEEK/DMSO***

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Odontologia do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Cirurgião Dentista.
Orientadora: Prof. PhD Cláudia Ângela Maziero Volpato
Coorientadora: Msc. Renata Sheeren Brum

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra

Nobre, Pedro Paulo Coelho

Avaliação do Grau de Rugosidade e Ângulo de Contato de Compósitos PEEK/NASF revestidos por SPEEK/DMSO / Pedro Paulo Coelho Nobre ; orientador, Cláudia Ângela Maziero Volpato, coorientador, Renata Sheeren Brum, 2019.

66 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências da Saúde, Graduação em Odontologia, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Odontologia. 2. Biomateriais . 3. Polímeros . 4. Implantodontia. 5. Revestimentos. I. Volpato, Cláudia Ângela Maziero . II. Brum, Renata Sheeren. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Odontologia. IV. Título.

Pedro Paulo Coelho Nobre

Avaliação do Grau de Rugosidade e Ângulo de Contato de Compósitos *PEEK/NASF*

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Cirurgião Dentista e aprovado em sua forma final pelo Curso de Odontologia

Florianópolis, 21 de Outubro de 2019

Profa. Dra. Gláucia Santos Zimmermann
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Cláudia Ângela Maziero Volpato
Orientadora
UFSC

Prof. Dr. César Augusto Magalhães Benfatti
Avaliador
UFSC

Prof. Dr. Danny Omar Mendoza Marin
Avaliador
UFSC

Este trabalho é dedicado a Bárbara Rodrigues, Verá Lúcia C.
Nobre e Lívia Nobre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a **Deus**. Por me acompanhar em toda a trajetória, iluminando meu caminho e derramando bênçãos. Dando-me força e motivação para buscar sempre o meu melhor. Por me confortar quando necessário e conceder glórias quando merecido. Que o Senhor sempre me guie e me proteja nesta linda profissão.

Aos meus pais, **Sidnei Nobre** e **Vera Lúcia C. Nobre** por todo apoio, orientação e dedicação aos seus 4 filhos e, até o momento, 6 netos. Muito obrigado por acreditarem em mim e abdicar de tanto para que eu pudesse seguir essa trajetória da graduação. Essa vitória é mais vossa do que minha.

À minha namorada e companheira, **Bárbara Rodrigues** por sempre me apoiar e estar comigo durante esses anos de faculdade. Você é peça fundamental na minha vida e juntos vamos mais longe.

Aos meus irmãos, **Pierre, Beatriz e Bernardo** por serem exemplos e inspiração para mim. E, principalmente, por terem sempre torcido pelo meu sucesso.

Às minhas tias, **Sueli, Sandra e Cidinha** por todo o infundo amor e apoio que sempre me deram.

Um agradecimento especial à minha orientadora **Cláudia Ângela Maziero Volpato** por todos os ensinamentos, conselhos e palavras motivacionais durante toda a pesquisa. Você é uma mentora e grande exemplo de profissional.

À minha co-orientadora, **Renata Brum** por toda a parceria, paciência e dedicação para comigo na confecção desse estudo. Todos os ensinamentos foram valiosos para a minha formação.

Aos colaboradores desse trabalho, em especial, **Elisângela Guzi de Moraes** e **Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira** e também ao laboratório **VITROCER (EMC)** e ao **CEPID**.

À **CNPq** pela concessão da bolsa de iniciação científica que foi crucial para a confecção deste trabalho.

Aos meus amigos do “grupo fechado”, **Mário, Paulo, André, Sebastião, Gabriel e Augusto**. Vocês tornaram esses anos de faculdade algo único e inesquecível. Obrigado pela companhia, risadas e evolução conjunta.

A todos os amigos e colegas do curso de odontologia. Em especial, Heron Afonso, Luiz Felipe, Giuliano, Eduarda, Ana Luiza, Letícia Z., Carolina R., Carolina V., Isadora.

Ao curso de Odontologia da UFSC por ter me proporcionado uma experiência evolutiva muito humana, técnica e científica.

Aos professores que tive na graduação, em especial Gerson Ribeiro, Danny Mendoza, Edson Araújo, Felipe Modolo, Renata Gondo, Charles Marin e tantos outros que foram não só fonte de conhecimento, mas também de inspiração.

A todos que fizeram parte dessa conquista direta ou indiretamente, **MUITO OBRIGADO!**

“O ignorante afirma, o sábio duvida, o sensato reflete.” (ARISTÓTELES, 330 a.C.)

RESUMO

A implantodontia contemporânea vem se tornando cada vez mais expressiva no meio odontológico e a incessante busca por melhorias e novos materiais é um de seus maiores desafios. O grande número de estudos científicos que indicam um melhor aproveitamento dos biomateriais têm contribuído para que o sucesso clínico se torne rotina. Com esse cenário, os pesquisadores são vistos como os protagonistas do avanço tecnológico e biológico através do desenvolvimento de biomateriais. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a microestrutura superficial dos compósitos de *PEEK* (poli-éter-éter-cetona) e *NASF* (fibras naturais de sílica amorfa). As amostras foram produzidas por meio da compactação fria dos materiais em prensa hidráulica transformando-os em pastilhas que foram divididas em três grupos: amostras de *PEEK*, amostras *de NASF* e amostras de *PEEK/NASF*. A confecção das amostras de cada um dos grupos e posterior mensuração de dados para cada amostra a fim de realizar uma média amostral representando cada grupo. Foi feito o tratamento de superfície dessas amostras através de *dip coating* em um filme polimérico de *PEEK* sulfonado dissolvido em DMSO (dimetil sulfóxido) e após avaliou-se, por diferentes métodos, os materiais revestidos. Análise de de ângulo de contato, perfilometria e MEV (microscopia eletrônica de varredura) das amostras foram feitas com o objetivo de avaliar as características físico-químicas das amostras. Além disso, a análise de dilatométrica para avaliação da deformação de cada material após a sinterização das amostras foi realizada, objetivando identificar perdas e deformações nos respectivos materiais. Dessa forma, obtiveram-se resultados que possibilitam identificar possíveis vantagens da utilização desse material em Implantodontia.

Palavras-chave: Implantes dentários. Polímeros. Materiais biocompatíveis. Biofilme. Agentes antimicrobianos.

ABSTRACT

The contemporary implant dentistry has become increasingly expressive in the dental environment and the incessant search for improvements and new materials is one of the biggest challenges. The large number of scientific studies that have adopted better use of biomaterials have contributed to clinical success if there is routine. With this scenario, researchers are seen as protagonists of technological and biological advancement through the development of biomaterials. The objective of this work was to characterize a surface microstructure of *PEEK* (polyether ether ketone) and NASF (natural amorphous silica fibers) compounds. As samples produced by cold compaction of hydraulic press materials into pellets which were divided into three groups: *PEEK* samples, NASF parts and *PEEK* / NASF parts. The making of these for the groups by measuring these data for each sample and later a sample mean that represents each group. The surface treatment of these was made by coating by dipping a polymerized *PEEK* sulfonated film dissolved in DMSO (dimethyl sulfoxide) and then using different coated materials. Contact angle, profilometry and SEM (scanning electron microscopy) analysis of clothes made with the objective of evaluating the physicochemical characteristics of the clothes. In addition, a dilatometry analysis to evaluate each material after the sintering of the pieces was performed, aiming to verify the deformations and the materials used. Thus, obtain results that make it possible to identify the possible advantages of using this material in Implantology.

Keywords: Dental Implants. Polymers. Biocompatible Materials. Biofilm. Antimicrobial Agents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do <i>PEEK</i>	27
Figura 2 – Estrutura química do <i>PEEK</i> sulfonado.....	29
Figura 3 – Fluxograma da produção das amostras.....	39
Figura 4 – Gráfico da rugosidade superficial.....	42
Figura 5 – Gráfico do ângulo de contato.....	44
Figura 6 – Topografia superficial das amostras de <i>NASF</i>	45
Figura 7 – Topografia superficial das amostras de <i>NASF+SPEEK/DMSO</i>	45
Figura 8 – Topografia superficial das amostras de <i>PEEK/NASF</i>	45
Figura 9 – Topografia superficial das amostras de <i>PEEK/NASF+SPEEK/DMSO</i>	46
Figura 10 – Topografia superficial das amostras de <i>PEEK</i>	46
Figura 11 – Topografia superficial das amostras de <i>PEEK+SPEEK/DMSO</i>	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – <i>Dip coating</i> das amostras.....	39
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos grupos experimentais.....	40
Tabela 2 – Valores de rugosidade superficial.....	42
Tabela 3 – Valores de Sig.....	43
Tabela 4 – Valores de ângulo de contato.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEEK *poly-ether-ether-ketone*, poli-eter-eter-cetona

NASF *natural amorphous sílica fibers*, fibras naturais de sílica amorfa

BIC *bone-implant-contact*, interface implante-osso

ELS energia livre de superfície

BMPs *bone morphogenetic proteins*

PLGA *poly lactic-co-glycolic acid*

DMSO dimetil sulfóxido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	REVISÃO DE LITERATURA	20
4	MATERIAIS	33
5	MÉTODOS	35
5.9.1	Caracterização do Ângulo de Contato	39
5.9.2	Caracterização da rugosidade (perfilometria)	40
5.9.3	Caracterização Morfológica	40
6	RESULTADOS	41
6.1	ANÁLISE DA RUGOSIDADE	41
6.2	ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO	42
6.3	ANÁLISES COMPLEMENTARES	44
7	DISCUSSÃO	46
8	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57
	ANEXO 1	67

1 INTRODUÇÃO

O uso de implantes dentários vem sendo cada vez mais difundido na Odontologia com o objetivo de reabilitar pacientes edêntulos parciais ou totais. O potencial de osseointegração do titânio e suas ligas permitiu que as próteses implantossuportadas sejam atualmente a principal opção de tratamento protético (BLOCK, 2018), o que é benéfico para a população mundial que já alcançou a senescência e ainda sofre com o edentulismo (BODIC et al., 2005).

Segundo Brånemark, a osseointegração é uma “ligação estrutural e funcional direta entre o osso vivo e a superfície de um implante com carga” (BRANEMARK et al., 1986, p. 496-497). Outros estudos também comprovam a relação direta de contato entre os implantes de titânio e o osso alveolar (ADELL et al., 1981; ALBREKTSSON et al., 1981). Os processos que otimizam a ancoragem do titânio ao osso foram abordados por esses estudos, mostrando que as modificações nas ligas de titânio, bem como em sua superfície, interferem no resultado final do processo de osseointegração. (BAIER et al., 1984; KASEMO; LAUSMAA, 1988).

O osso tem a capacidade de se reestruturar por meio de estímulos variados. Contudo, o comportamento das células é modulado pelos materiais devido às suas variadas composições e rugosidades superficiais. Essas diferenças já foram citadas comparando materiais a base de ligas metálicas, cerâmicas e polímeros (DE BRUYN et al., 1997; PARK; GEMMELL; DAVIES, 2001). As superfícies desses materiais podem modular a regeneração óssea e implicam na qualidade e quantidade de osso peri-implantar neo-formado. Isso porque elas funcionam como um arcabouço para a formação do coágulo, onde se armazenam os fatores de crescimento e citocinas que permitem a osteoindução, a qual consiste na cicatrização e formação óssea inicial. Além disso, a osteocondução infere na migração e diferenciação de células osteogênicas em osteoblastos, que produzem matriz óssea. Este processo pode ocorrer na superfície do implante, pois os osteoblastos são capazes de migrar através da matriz de fibrina, alcançando a superfície. Após os fenômenos de osteoindução e osteocondução, obtêm-se uma relação mais íntima e previsível entre o implante e o osso alveolar: a osseointegração (ALBREKTSSON, JOHANSSON, 2001)

Diversas modificações e características superficiais têm sido estudadas para os materiais empregados na Implantodontia. Algumas das características mais estudadas são a composição química, rugosidade e ângulo de contato (molhabilidade). Esses parâmetros apresentam um papel fundamental na interação entre implante dental e tecidos peri-implantares. A composição química, principalmente do revestimento do implante, tem impacto na adsorção

proteica, uma vez que uma característica hidrofílica gerará interações celulares favoráveis, além de interação com os fluídos tissulares e os tecidos propriamente ditos. Já a rugosidade tem impacto na taxa de osseointegração, visto que resulta em uma biomecânica favorável que promove uma melhor ancoragem do implante no osso alveolar. Além disso, o ângulo de contato também serve de medida para avaliação da hidrofília da superfície, que varia de 0° (hidrofílico) a 140° (hidrofóbico) para os implantes de titânio (LE GUÉHENNEC et al., 2007).

Os revestimentos, muito estudados na área biomédica, têm contribuição crucial para o bom desempenho clínico dos materiais. Eles são empregados para que se obtenha melhores características de rugosidade, adesão celular, fixação óssea, diferenciação celular e funções terapêuticas. Diversos materiais com diferentes métodos de revestimento têm sido apresentados e avaliados como bons candidatos para uso na Implantodontia. Pode-se destacar os revestimentos a base de hidroxiapatita, cálcio-fosfato, carbono, fatores de crescimento ósseo como BMPs e PLGA, vitrocerâmicos bioativos (XUEREB; CAMILLERI; ATTARD, 2015).

Além das possibilidades de modificação da superfície do titânio, novos materiais surgiram como possíveis candidatos para contornar as limitações ainda existentes. A necessidade de um biomaterial que não libere óxidos ao meio bucal e com características de cor semelhantes ao tecido dental fez com que materiais cerâmicos e polímeros sintéticos fossem introduzidos na Implantodontia. Assim, levantou-se a possibilidade de utilização do póli-éter-éter-cetona (*PEEK*), que já têm aplicação ampla na área biomédica (KOTSAKIS et al., 2017).

Ultimamente, o *PEEK* destaca-se em função de suas características físico-químicas favoráveis. O módulo de elasticidade é próximo ao do osso alveolar, o que pode ser mais vantajoso do ponto de vista mecânico, já que o titânio possui um módulo de elasticidade que é cerca de cem vezes maior. O *PEEK* possui estabilidade térmica, elasticidade, rigidez, resistência à tração, resistência a distorção. A abrasão e fadiga estão dentro do intervalo adequado para coexistir com o osso humano. Além disso, o material possui excelente biocompatibilidade, não é citotóxico e não libera resíduos ao meio bucal. Entretanto, o polímero é bioinerte, o que representa uma forte desvantagem do ponto de vista da osseointegração. (NAJEEB et al., 2016). Ademais, mesmo com um módulo de elasticidade favorável, a distribuição de forças do *PEEK* não é feita de forma homogênea como o titânio, o que pode gerar estresse aos tecidos peri-implantares (SAROT et al., 2010).

Considerando uma biocompatibilidade adequada, cicatrizadores de implantes têm sido construídos em *PEEK*. Um ensaio clínico randomizado controlado realizado por Koutouzis et al. (2011) sugeriu que não há diferença significativa na reabsorção óssea e inflamação dos

tecidos moles em torno de cicatrizadores convencionais e de *PEEK* (KOUTOUZIS; RICHARDSON; LUNDGREN, 2011). Atualmente, empresas como Straumann (Suíça) e a nacional FGM já produzem e comercializam cicatrizadores feitos de *PEEK*.

Pesquisadores também têm investigado estratégias para aumentar a bioatividade do *PEEK*. A modificação da superfície por meio de técnicas físicas ou químicas pode aumentar a energia superficial e facilitar a ligação de moléculas biológicas (BRIEM et al., 2005). Outra solução é modificar a superfície do *PEEK* por meio da aplicação de um revestimento bioativo, tais como a hidroxiapatita, que já são utilizados em implantes de titânio. Esses revestimentos têm o potencial de melhorar os resultados clínicos, aumentando a aposição óssea e melhorando a osseointegração do implante (BARKARMO et al., 2013). Além disso, a possibilidade do uso de dois materiais na forma de compósito também é interessante para que propriedades que não eram encontradas usualmente nos materiais de forma isolada, estejam presentes quando associados. Logo, o *PEEK* pode ser associado com outros materiais a fim de obter melhores e novas propriedades (KURTZ; DEVINE, 2007).

Outro desafio da Odontologia moderna refere-se ao controle bacteriano. A adesão e proliferação bacteriana é dependente de muitos fatores, que vão desde os hábitos de higiene do paciente até a qualidade do tecido peri-implantar no sítio operado. Entretanto, é sabido que características intrínsecas ao material escolhido também podem alterar o comportamento bacteriano (MABBOUX et al., 2004). As bactérias podem se aderir em diversas estruturas tais como: pilares, conexões, cicatrizadores e o próprio implante de titânio. A quantidade e qualidade desse biofilme é um fator chave para o sucesso a longo prazo do implante dental, visto que a colonização bacteriana desempenha um papel fundamental na patogênese das doenças peri-implantares (QUIRYNEN; DE SOETE; VAN STEENBERGHE, 2002)

A adesão bacteriana às estruturas implantares marca o início das doenças peri-implantares: mucosite e peri-implantite. Mudanças na superfície do titânio ou mesmo o uso de materiais alternativos mostram-se como alternativas para a diminuição da colonização bacteriana (LIU et al., 2017; RIMONDINI et al., 2002). SCARANO et al. (2003) demonstraram *in vivo* que a colonização bacteriana em implantes de titânio revestidos com nitreto foi menor que a de implantes de titânio convencionais. Além disso, outros materiais como a zircônia e o póli-eter-eter-cetona tem se mostrado mais resistentes à colonização bacteriana (SCARANO et al., 2003)

Muitas vezes, a efetividade de drogas administradas usualmente não é suficientemente capaz de controlar e evitar as infecções, podendo levar a perdas dos tecidos peri-implantares e

até mesmo causar a falha do implante (RIBEIRO; MONTEIRO; FERRAZ, 2012). Desta forma, o estudo do revestimento dos implantes com materiais de propriedades antimicrobianas é interessante para que se evite infecções, bem como para controlar o aparecimento de doenças peri-implantares (HARRIS et al., 2004).

A sílica - SiO_2 - tem sido empregada amplamente na odontologia, principalmente na confecção de materiais restauradores como as resinas compostas e biocerâmicas (MARTINS et al., 2010). As fibras naturais de sílica amorfa (*NASF*) são fibras curtas, naturais, predominantemente compostas por SiO_2 e ainda não são utilizadas como um biomaterial na odontologia. Elas são beneficiadas a partir do mineral espongilito, mostrando-se atóxicas, com densidade na faixa de 1,50 a 1,90 g.cm^{-3} , resistência à tração e módulo de elasticidade elevados, sendo menos abrasivas do que as fibras de vidro. Esses materiais são provenientes de precipitações biogenéticas de esponjas de água doce que utilizam os espículos como uma forma de suporte em sua estrutura, apresentando como elementos constituintes a sílica e pequenas quantidades de alumina, ferro, metais alcalinos e matéria orgânica. No Brasil, são encontradas no fundo de lagoas e jazidas em diferentes regiões do Sudeste, do Nordeste e do centro-oeste. Visando o aproveitamento de recursos naturais disponíveis em território nacional e buscando-se alternativas que sejam economicamente viáveis como reforço de matrizes poliméricas, compósitos de resina epóxi e fibras naturais de sílica amorfa têm sido preparados em diferentes composições, com avaliação do comportamento tensão-deformação. As *NASF* são consideradas um material interessante do ponto de vista mecânico e industrial, devido as suas características favoráveis para uso como reforço em materiais compósitos, bem como pela vantagem econômica por estar presente na natureza como matéria prima. Muitos estudos mostram as vantagens que o emprego dessas fibras curtas causa em materiais de natureza diversa, principalmente polímeros. Sendo assim, é prudente estudar os efeitos de uma associação entre o póli-éter-éter-cetona com as fibras naturais de sílica amorfa, a fim de compreender o comportamento biológico e mecânico dessa associação (BARRA et al., 2006; ESPER, 2000; MARTINS et al., 2008; MONICH et al., 2017; SILVA; AL-QURESHI, 1999). Desta forma, o objetivo desse estudo foi avaliar a microestrutura e as propriedades de superfície, com destaque ao grau de rugosidade e o ângulo de contato, de um compósito de *PEEK/NASF* desenvolvido para emprego na Implantodontia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o grau de rugosidade e o ângulo de contato de amostras de *PEEK*, *NASF*, *PEEK/NASF*, *PEEK+SPEEK/DMSO*, *NASF+SPEEK+DMSO* e *PEEK/NASF+SPEEK/DMSO*;

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Produzir as amostras supracitadas por meio de roteiros de estudos prévios;

2.2.2 Avaliar o grau de rugosidade e ângulo de contato das amostras e comparar os resultados obtidos com dados disponíveis na literatura;

2.2.3 Relacionar o ângulo de contato obtido com o grau de rugosidade encontrado;

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIOMATERIAIS E SEUS REQUISITOS EM IMPLANTODONTIA

Biomateriais são substâncias ou a combinação de substâncias, naturais ou não, que não sejam drogas ou fármacos. Essas substâncias interagem com sistemas biológicos, tratando, aumentando ou substituindo quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo (KULINETS, 2015; VON RECUM; LABERGE, 1995)

Os biomateriais empregados na Odontologia são desenvolvidos e utilizados para substituir parcialmente ou totalmente os elementos dentários, assim como para reparar ou restituir o tecido ósseo perdido. São utilizados em materiais restauradores diretos e indiretos, adesivos, selantes, implantes dentários, tecidos sintéticos para regeneração guiada, sistemas de liberação controlada de fármacos, entre outras aplicações (KULINETS, 2015)

Na área odontológica, metais como o titânio e suas ligas são usados para produzir sistemas de implantes dentários devido a sua alta resistência mecânica, resistência à corrosão e potencial para osseointegração. Já os materiais cerâmicos, como a zircônia, podem ser utilizados para a confecção de implantes e próteses devido a sua estética e biocompatibilidade (ZHOU; ZHENG, 2008).

As opções de biomateriais disponíveis para a Implantodontia atual são limitadas, uma vez que poucos materiais detêm todos os requisitos necessários. Os implantes dentais e componentes protéticos são fabricados por materiais originários de três grandes grupos: metais e suas ligas; cerâmicas que podem ser associadas ao carbono; e polímeros sintéticos (LEMONS, 1990). Ainda que o número de grupos seja pequeno, inúmeras modificações, associações e processos têm sido sugeridos para que se obtenha o máximo desempenho de cada material, principalmente as ligas de titânio que representam o padrão ouro para a fabricação de implantes dentários (ANANTH et al., 2015; SMEETS et al., 2016)

Atualmente existem mais de 1300 sistemas de implantes à disposição dos cirurgiões dentistas, e estes diferem em tamanho, formato, tratamento de superfície, componentes protéticos dentre outras características (BINON, 2000). Os implantes não devem fraturar, desgastar e fadigar, ou seja, devem apresentar ótimas propriedades mecânicas além de previsibilidade clínica. Para evitar essas falhas, testes laboratoriais que avaliam o módulo de elasticidade, padrão de rugosidade, resistência à tração, microdureza e resistência à corrosão

são empregados na caracterização do desempenho desses materiais (SWANSON, A. B. & FREEMAN, 1977). Além desses fatores, o controle de estresse que as cargas e movimentações do implante causam nos tecidos circundantes é um importante fator para um bom desempenho clínico dos biomateriais. Visto que, dentes naturais apresentam diferentes características de transmissão de força ao osso, o que faz com que a tensão presente ao redor desses seja significativamente menor em relação à tensão presente nos implantes dentários, quando submetido às cargas dinâmicas da mastigação (JACOBS; BOU SERHAL; VAN STEENBERGHE, 1997). Bem por isso, a importância de um módulo de elasticidade próximo ao do osso alveolar seria interessante, a fim de que se obtenha um comportamento similar do ponto de vista mecânico. Segundo o estudo *in vitro* de Hekimoglu et al. (2004), comparando implantes e dentes naturais sob cargas estáticas e dinâmicas, as magnitudes de tensão em torno do dente natural foram significativamente menores que a do implante antagonista e também menores quando comparando a oclusão dos implantes no lado contralateral (HEKIMOGLU; ANIL; CEHRELI, 2004)

A evolução de biomateriais substitutivos ao titânio é cada vez maior, pois busca-se preencher lacunas e obter resultados ainda melhores. Materiais cerâmicos como a zircônia têm se destacado nos últimos anos, principalmente por suas características mecânicas favoráveis. A zircônia apresenta rugosidade superficial favorável e comparável ao titânio, bem como uma baixa e homogênea distribuição de forças (SCHÜNEMANN et al., 2019). Pode ser obter osseointegração, principalmente quando há uso de revestimentos, entretanto, o processo de fabricação e modificação deste material é difícil e ainda não há consenso na literatura sobre o melhor processo e/ou revestimento a ser utilizado. Poucos estudos e acompanhamentos clínicos existem, por isso é necessário aprimoramento do material a fim de que ele se torne um substituto do titânio (PIERALLI et al., 2017).

Assim como a zircônia, o *PEEK* tem se destacado como um substituto das tradicionais ligas metálicas em função das suas características mecânicas favoráveis como módulo de elasticidade, rigidez e micro dureza. Isso faz com que esse material seja promissor, com aplicação na clínica diária. Entretanto, modificações desse material são necessárias para que ocorra a melhora de suas propriedades, principalmente no que diz respeito à sua bioatividade, uma vez que o *PEEK* puro e não modificado é bioinerte. Além disso, poucos estudos clínicos a longo prazo são encontrados na literatura e mais estudos e modificações desse material são necessários (BATHALA et al., 2019).

No estudo de da Cruz et al. 2019, uma comparação entre o titânio, a zircônia e o *PEEK*, com as mesmas características de superfície, e sob as mesmas condições, mostraram que os materiais alternativos obtiveram resultados superiores quando comparados com o material usualmente utilizado. Tanto na adesão, proliferação e diferenciação celular de fibroblastos quanto de osteoblastos. Corroborando para que mais estudos sobre materiais alternativos, principalmente o *PEEK* sejam feitos (DA CRUZ et al., 2019).

3.2 LIMITAÇÕES DAS LIGAS DE TITÂNIO

O titânio e suas ligas são os materiais mais utilizados para a confecção de implantes dentários. Isso se deve a suas propriedades mecânicas favoráveis, como módulo de elasticidade (110-120 GPa), alta resistência à tração (915-976 MPa), bem como boa biocompatibilidade e resistência à corrosão (LONG; RACK, 1998). É sabido que a sua biocompatibilidade e a resistência à corrosão são resultado da presença de uma camada óxida, formada principalmente por TiO₂, que é muito delgada e protege a superfície do implante (LICAUSI; IGUAL MUÑOZ; AMIGÓ BORRÁS, 2013). Entretanto, esse filme pode ser permanentemente destruído quando o implante é submetido no meio bucal por cargas rotacionais, ambiente ácido e micro movimentações do implante. Com a perda da camada superficial de TiO₂, o titânio encontra-se em contato direto com meio bucal, permitindo uma liberação de íons e partículas óxidas ao meio, o que resulta em irritação aos tecidos e possibilidade de inflamações tais como a mucosite, peri-implantite e até mesmo a perda do implante (SOUZA et al., 2013; LEE et al., 2015; SOUZA et al., 2015). A liberação de íons e debris, bem como o contato direto e indireto desse metal na cavidade oral, é passível de reações imunes dos tecidos hospedeiros peri-implantares, podendo gerar osteólise. Diversas reações como urticária, prurido na região orofacial, eritema, inchaço podem ser observadas. Além disso, existe a suspeita de que a perda do implante sem motivo aparente pode estar relacionada com essa hipersensibilidade e alergenicidade aos íons e óxidos liberados (GOUTAM et al., 2014).

Além disso, implantes dentários de titânio podem produzir tensões ao osso peri-implantar em função da diferença de módulo de elasticidade quando comparado com o osso. O módulo de elasticidade do titânio, que é de 110-150GPa, chega a ser dez vezes maior do que o osso cortical que é de 10-20GPa, o que pode desencadear tensões na interface implante/osso alveolar (*bone-implant-contact*, *BIC*) durante os momentos mastigatórios. A presença de

tensões pode resultar em reabsorção óssea e recessão gengival, que podem ser agravadas por fatores inerentes ao paciente, tais como fenótipo fino ou linha alta do sorriso. Portanto, materiais com módulo de elasticidade similar ao do osso adjacente podem induzir a uma distribuição de tensões com menor intensidade ao tecido de suporte (SAROT et al., 2010b).

Além desses problemas fisiológicos e biomecânicos, no quesito estético, as ligas de titânio são pobres na transmissão de luz, podendo gerar uma área escura próxima da gengiva não inserida quando implantes ou pilares de titânio estão presentes, resultando em limitações estéticas, especialmente em pacientes com fenótipo gengival fino em área anterior. Nesses casos, peças com cor metálica escura transparecem ao meio bucal, mesmo quando bem implantadas no osso alveolar e recobertas com a mucosa gengival (ISHIKAWA-NAGAI et al., 2007). Assim, um material com cor próxima ao tecido dental promovendo harmonia com o substrato seria favorável para uso em implantodontia, a fim de que se possa reabilitar pacientes de forma mais previsível do ponto de vista estético.

3.3 MUCOSITE E PERI-IMPLANTITE

O sucesso a longo prazo dos implantes é fortemente dependente da saúde dos tecidos peri-implantares. Apesar de que esse processo de falha de um implante é multifatorial, as doenças peri-implantares como a mucosite e peri-implantite são consideradas os fatores mais importantes para a perda de implantes (QUIRYNEN; DE SOETE; VAN STEENBERGHE, 2002)

Os tecidos peri-implantares são aqueles que se formam ao redor dos implantes. Eles dividem-se em mucosa peri-implantar (adaptação conjuntiva, epitélio juncional, epitélio sulcular e peri-implantar), além de osso alveolar peri-implantar (ALBREKTSSON; SENNERBY, 1991; BERGLUNDH et al., 2007). Estes tecidos exercem duas importantes funções: a mucosa protege o osso, enquanto este sustenta a prótese.

Complicações decorrentes de tratamentos com implantes dentais são comuns na prática clínica. As decorrências negativas de maior importância são as biológicas, e referem-se à processos inflamatórios que se dão pela falta de controle bacteriano (JEPSEN et al., 2015; LANG; BERGLUNDH, 2011). São conhecidas como mucosite e peri-implantite. A palavra peri-implantite é usada para descrever infecções destrutivas no tecido peri-implantar que acarretam em perda óssea progressiva (LINDHE; MEYLE; GROUP D OF EUROPEAN

WORKSHOP ON PERIODONTOLOGY, 2008). De acordo com Lang et al. (2011), a peri-implantite caracteriza-se como uma “mudança no nível da crista óssea, presença de sangramento à sondagem e/ou supuração, com ou sem aprofundamento de bolsa peri-implantar” (LANG et al., 2011, J Clin Periodontol. 2011 Mar;38 Suppl 11:178-81). Já a mucosite é uma condição que sempre precede a peri-implantite, porém não causa perda óssea, podendo ser reversível (JEPSEN et al., 2015).

É conhecido que os pacientes com suscetibilidade à doença periodontal, hábitos de higiene inadequados e tabagismo são considerados os mais susceptíveis ao risco da doença (HEITZ-MAYFIELD; LANG, 2010). Pacientes portadores de diabetes mellitus, e que apresentam um ineficiente controle de sua doença no momento da instalação do implante, também estão mais susceptíveis ao desenvolvimento da peri-implantite (DAUBERT et al., 2015). Além desses, novos candidatos a indicadores de risco surgiram recentemente. Tais como: pacientes que apresentam facetas de desgaste em coroas ou em reabilitações totais e próteses cimentadas (DALAGO et al., 2017). O conhecimento dos indicadores de risco é importante para monitorar e prevenir a patogênese da doença. Assim, pacientes com determinadas condições clínicas podem receber o correto tratamento e acompanhamento necessário quando os indicadores de risco são conhecidos pelo profissional.

As doenças peri-implantares podem ser controladas e evitadas. Bons hábitos de higiene e controle de placa bacteriana por parte dos pacientes têm se mostrando um importante fator de prevenção para a doença (SCHWARZ et al., 2018). Estudos experimentais que induziram a peri-implantite em animais sugerem que quando o controle da placa bacteriana é eficaz, a progressão da doença não é verificada (LINDHE et al., 1992; ROVIN; COSTICH; GORDON, 1966). Além disso, a evolução da doença em implantes com diferentes características físico-químicas da superfície, como energia livre de superfície, molhabilidade, rugosidade, e características topográficas gerais, mostram que a velocidade e intensidade da doença são variadas. Da mesma forma, a adesão bacteriana inicial é modificada e isso poderia interferir diretamente na patogênese dessas doenças que hoje caracterizam um dos maiores desafios da implantodontia moderna (BERGLUNDH et al., 2007b; CARCUAC et al., 2013; QUIRYNEN et al., 1994; QUIRYNEN; BOLLEN, 1995).

A superfície do material é muito importante para o seu desempenho visto que esta tem contato íntimo com os tecidos peri-implantares e, majoritariamente, a superfície possui morfologia e composição diferentes do resto do material. Isso é relevante no que diz respeito à resposta biológica do hospedeiro, pois define a adesão celular, osseointegração, suscetibilidade

à infecção, bioatividade. Além disso, as propriedades da superfície e suas características topográficas afetam a estabilidade mecânica da interface entre implante e osso alveolar (KASEMO; LAUSMAA, 1988). Modificações de superfície foram aplicadas aos biomateriais para melhorar suas propriedades mecânicas, químicas e físicas, tais como resistência ao desgaste, resistência à corrosão, biocompatibilidade e energia livre de superfície (ELS) (OSHIDA, 2012). Além disso tais revestimentos têm impacto direto na adesão e colonização bacteriana.

Infecções bacterianas são um grande fator de risco pois a concentração de drogas tradicionalmente administradas é muito baixa no osso alveolar, tornando viável o metabolismo bacteriano que frequentemente causa reabsorção óssea, culminando muitas vezes na perda do implante (RÖMLING; BALSALOBRE, 2012). Este desafio de controle bacteriano e muitos outros podem ser contornados através do revestimento das superfícies dos implantes (HARRIS et al., 2004). Mesmo que características intrínsecas aos biomateriais possam afetar negativamente as relações com bactérias, pode-se obter efeitos antibacterianos através de revestimentos. Diversos revestimentos com propriedades antibacterianas e anti-biofilme já foram apresentados na literatura como uma alternativa de prevenir as doenças peri-implantares a fim de evitar a colonização bacteriana bem como liberar fármacos que impedem o metabolismo bacteriano (BRUM et al., 2018; KAKINUMA et al., 2015; MONTERO et al., 2016; NAGANO-TAKEBE et al., 2014).

3.4 PÓLI-ÉTER-ÉTER-CETONA (*PEEK*)

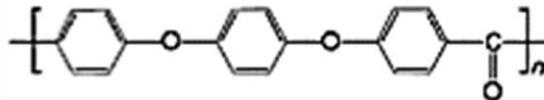
Desde os anos 1980, polímeros de poli-éter-éter-cetonas (*PEEK*) têm sido cada vez mais utilizados na área ortopédica e traumatológica, para a fabricação de implantes medulares, apresentando-se como uma alternativa para a implantodontia. O *PEEK* pertence à família do polímero póli-aril-éter-cetona (*PAEK*) e é um polímero termoplástico de alta-performance. O *PEEK* consiste em uma cadeia de 100 unidades monoméricas lineares com um peso molecular médio de 80.000 a 120.000 g/mol. Essas unidades monoméricas são unidas linearmente e constituídas de uma única estrutura, ou seja, formam um homopolímero (WIESLI; ÖZCAN, 2015).

A estrutura do *PEEK* é relativamente rígida, uma vez que possui anéis aromáticos e é capaz de realizar rotações axiais devido aos seus grupamentos éter e às suas ligações entre

carbono e cetonas. Essa estrutura química apresenta algumas propriedades notáveis, como resistência a danos químicos e de radiação, e alta estabilidade em temperaturas acima de 300°C. O *PEEK* tem uma temperatura de fusão alta ($T_m=340^\circ\text{C}$) e uma temperatura de transição vítrea de 143°C, além de apresentar uma grande resistência química (JESUS, 2005). Além disso, os valores de resistência à tração ficam entre 100 e 215 MPa e os valores de módulo de elasticidade podem variar entre 4,5 até 19 GPa. O *PEEK* é um polímero semicristalino e, portanto, possui uma fase amorfa e outra cristalina (ESCHBACH, 2000; KURTZ, 2011; KURTZ; DEVINE, 2007).

Devido à sua biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade em comparação com o titânio, um ponto favorável na transmissão de forças e processos de remodelamento ósseo é observado no *PEEK* já que menos estresse é gerado na interface implante /osso alveolar (LEE et al., 2012). A possibilidade de esterilização e uso de ressonância magnética confere ao *PEEK* vantagens em relação aos implantes metálicos (ESCHBACH, 2000). A estrutura química do *PEEK* é mostrada a seguir:

Figura 1: Estrutura química do *PEEK* (KURTZ, 2011)



Fonte: KURTZ, 2011

O *PEEK* tem se tornado um material interessante para aplicações em próteses dentárias e componentes para implantes (SAROT et al., 2010b). Austín-Panadero et al. (2015) testaram diferentes materiais como pilares provisórios para próteses sobre implantes. Os pilares de *PEEK* apresentaram baixa resistência à compressão, com resistência à fratura média igual a $329.4 \pm 103.6\text{N}$. Os autores recomendam sua utilização em próteses provisórias, para curtos períodos de tempo (AGUSTIN-PANADERO et al., 2015).

Em relação à resistência mecânica, compósitos de *PEEK* também vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de aumentar a resistência mecânica do *PEEK* para aplicações biomédicas, como é o caso do *PEEK* reforçado com fibras de carbono. O *PEEK* apresenta um módulo de elasticidade em torno de 3-4 GPa, que pode ser incrementado até o módulo de elasticidade do osso cortical (em torno de 18 GPa) com a adição de fibras de carbono (KURTZ; DEVINE, 2007b). Isto representa uma grande vantagem do *PEEK* sobre materiais convencionais como o titânio: o fato de que o módulo de elasticidade do titânio pode ser até 10

vezes maior do que a do osso trabecular, podendo ocasionar absorção óssea e perda do implante (JUNG et al., 2016). Desta maneira, compósitos de *PEEK* podem ser aplicados em implantes endósseos, onde é necessária uma maior similaridade de módulos de elasticidade. Entretanto, estudos mostram que compósitos de *PEEK* reforçado por fibras de carbono distribuem as cargas de forma heterogênea, gerando, assim, maior estresse no osso peri-implantar. Diferentemente do titânio que, devido sua menor deformação, distribui as forças através de seu corpo de forma mais homogênea, gerando menos estresse no osso peri-implantar (SAROT et al., 2010a).

O *PEEK* é considerado um material bioinerte, uma vez que este material termoplástico não provoca qualquer reação adversa nem libera qualquer material para os tecidos humanos (KURTZ, 2011). Ensaio de biocompatibilidade in vitro revelaram que o *PEEK* não induz qualquer atividade mutagênica e citotóxica, ou seja, é um material biocompatível (KATZER et al., 2002; KURTZ; DEVINE, 2007b). Entretanto, a natureza hidrofóbica de sua superfície pode limitar a adesão celular e a absorção de proteínas. Isto pode ocasionar encapsulamento fibroso, assim como o desprendimento de implantes de *PEEK* e a redução da capacidade de cicatrização de feridas (ROCHFORD et al., 2014).

Esse polímero pode ser associado com materiais bioativos a fim de obter reações biológicas favoráveis já que, isoladamente, o *PEEK* demonstra pouca reação com o osso e pode até ser categorizado como um material bioinerte (KURTZ; DEVINE, 2007b). Uma forma encontrada por pesquisadores para contornar este problema consiste em modificar a superfície do *PEEK* para estimular a fixação e proliferação celular (WANG et al., 2010). Outra forma, seria incorporar partículas bioativas ao *PEEK* como a hidroxiapatita, gerando resultados mais favoráveis e melhores respostas biológicas (YU et al., 2005).

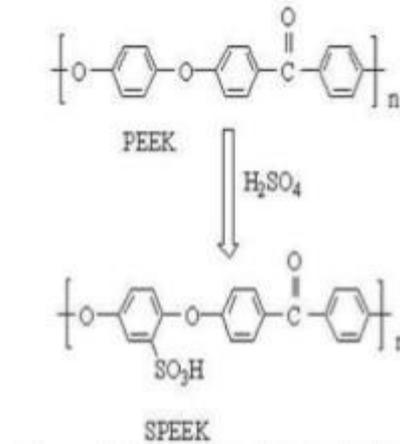
Não só a incorporação de materiais bioativos, mas também a introdução de materiais com propriedades antimicrobianas seria interessante para revestimento do *PEEK*. Pois, além do benefício de osseointegração ser favorecido, as doenças peri-implantares também poderiam ser minimizadas (WANG et al., 2010).

3.5 *PEEK* SULFONADO (*SPEEK*)

Durante o processamento, a dissolução do *PEEK* é difícil, uma vez que ele é solúvel apenas em ácido sulfúrico. Uma maneira encontrada pelos pesquisadores para contornar este problema é a sulfonação deste polímero, onde se obtém o *PEEK* sulfonado (*SPEEK*). O

processo de sulfonação ocorre quando o polímero hidrofóbico *PEEK* reage com ácido sulfúrico, ocorrendo, dessa forma, substituição de um dos quatro anéis aromáticos, localizados entre os grupamentos éter. Um grau de sulfonação de até 100% pode ser obtido por meio dessas substituições (MENDIL-JAKANI et al., 2014). Pode-se observar a reação na Figura 2:

Figura 2: Estrutura química da sulfonação do *PEEK*



Fonte: MONTERO et al., 2016

Após o processo de sulfonação, quando se torna *SPEEK*, o material é solúvel em diversos solventes orgânicos, possibilitando, dessa forma, a fabricação de membranas e de filmes poliméricos. Nessas podem ser incorporadas drogas, como antibióticos e fatores de crescimento. Recentemente, diversos estudos vêm sendo realizados acerca da aplicação do *SPEEK* e compósitos na área biomédica (ZHAO et al., 2013; KALAMBETTU; DHARMALINGAM, 2014; RAJESWARI et al., 2014; MIDDLETON & TIPTON, 2000; KURTZ & DEVINE, 2007; BRUM et al., 2018; MONICH et al., 2017).

3.6 FIBRAS NATURAIS DE SÍLICA AMORFA (*NASF*)

Fibras naturais de sílica amorfa (*NASF*), provindas do mineral espongilito, consistem essencialmente de espículas silicosas, que se originam de esqueletos de esponjas (MELNIKOV et al., 2003). As *NASF* apresentam diversas vantagens como baixa densidade, baixo custo de processamento, alta resistência mecânica e alto módulo de elasticidade. Elas não são tóxicas, e são provenientes de uma fonte renovável, presente em abundância no território brasileiro (BARRA et al., 2006; RZATKI et al., 2014; SALIBA et al., 2005). Propriedades como

morfologia, características mecânicas e químicas se assemelham às propriedades das fibras de vidro, sendo que as *NASF* podem ser empregadas como carga de reforço em polímeros (SEGATELLI et al., 2012; RZATKI; MARIZ, 2014).

A utilização destas espículas, na forma de fibras de sílica, necessita de um beneficiamento prévio. Os únicos depósitos minerais, com utilização economicamente viável, são o espongilito e o diatomito, que são formados pela fossilização dos restos inorgânicos produzidos pelas esponjas e diatomáceas. Existem aproximadamente 5.000 espécies de esponjas conhecidas, dentre essas, cerca de 150 de água doce (ESPER, 2000a). O espongilito é conhecido no Brasil como pó-de-mico, sendo seu uso restrito a aplicações com menor valor agregado, como matéria-prima secundária na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos e telhas), composição de massas para a produção de peças cerâmicas rudimentares e como reforço em polímeros. A fibra é amorfa, maciça, e se diferencia das outras variedades criptocristalinas do quartzo por ser amorfa e possuir menor peso específico (ESPER, 2000; VOLKMER-RIBEIRO; MOTTA; CALLEGARO, 1998).

Após o beneficiamento, as fibras naturais de sílica amorfa apresentam comprimentos médios de 200 a 600 μm e diâmetros médios de 10 μm . A cor varia de branco a bege claro e apresenta densidade volumétrica de 1,8 g/cm^3 com área superficial de 0,5 a 0,7 m^2/g (ESPER, 2000a). Um estudo prévio demonstrou que as fibras naturais de sílica amorfa poderiam ser utilizadas para reforçar o poliuretano (PU), uma vez que o nível de reforço encontrado no compósito de poliuretano reforçado com 17% em massa de *NASF* foi comparável ao do poliuretano reforçado com 17% em massa com fibras de vidro silanizadas (SALIBA et al., 2005).

Segundo Saliba et al. (SALIBA et al., 2005), as vantagens do *NASF* são: produção de compósitos com menor custo e com menor densidade; e maior estabilidade em relação a ambientes aquosos. Barra et al. (BARRA et al., 2006) reportaram o desenvolvimento de compósitos de poliuretano reforçados com *NASF* e compararam com o poliuretano reforçado com fibras de vidro. Os autores observaram que os compósitos reforçados com *NASF* apresentaram propriedades mecânicas iguais ou superiores aos dos compósitos reforçados com fibras de vidro, sugerindo que as *NASF* apresentam o potencial para serem utilizadas com agentes de reforço em compósitos com matriz polimérica. Em 2008, Martins et al. produziram compósitos de resina epóxi reforçados com as *NASF* e também observaram aumento da resistência mecânica ao realizar um tratamento de superfície das fibras com o aminossilano quando comparado aos compósitos cujas fibras não haviam sido modificadas. A maior interação

interfacial entre as fibras e a matriz, proporcionadas pelo agente de acoplamento, favoreceu um aumento na transferência de tensões entre a matriz e a fibra, o que resultou em um aumento significativo na resistência à tração do compósito (MARTINS et al., 2008).

O aprimoramento do *PEEK* pode ser feito também por meio da inserção de fibras curtas (como fibras de carbono, vidro ou sílica) ou de partículas de cerâmica. Estes materiais de reforço permitem um aumento da resistência mecânica, rigidez e estabilidade térmica da matriz polimérica (FRIEDRICH; FAKIROV; ZHANG, 2005). Em 2017, Monich et al. realizaram o aprimoramento do *PEEK* com as *NASF* e pó vítreo do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA), confeccionado compósitos desses materiais e os submetendo a testes mecânicos e biológicos, os quais apresentaram resultados promissores em diversos aspectos (MONICH et al., 2017).

3.7 CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS

A resposta biológica aos implantes é definida pela combinação físico-química da superfície do material. A topografia, ELS, e a composição da camada superficial são fatores relevantes na interação com células hospedeiras e bactérias presentes no meio oral. Desta forma, modificações topográficas são interessantes para o sucesso clínico, além de não afetarem as propriedades do corpo do implante que precisa suportar diversas cargas (DAMIATI et al., 2018).

A análise da superfície de um implante pode ser dividida em três categorias: análise das propriedades mecânicas, topográficas e físico-químicas. Tais categorias são relacionadas e interdependentes, ou seja, quando uma é alterada, as outras também serão afetadas. Contudo, as modificações de superfície se concentram principalmente nas propriedades topográficas e físico-químicas (ALBREKTSSON; WENNERBERG, 2004).

A composição química da superfície dita as interações celulares com a superfície do material, pois tem impacto na adsorção de proteínas, ligações covalentes e iônicas, características hidrofílicas e hidrofóbicas, dentre outras. É sabido que os osteoblastos são muito sensíveis às mais sutis diferenças químicas de superfície (BOYAN et al., 1996).

Do ponto de vista topográfico, a rugosidade da superfície tem um papel vital na cicatrização óssea, aumentando a retenção mecânica (embricamento) e proporcionando boa distribuição de tensão. A rugosidade da superfície pode ser dividida em três níveis: macro rugosidade (escala Ra em torno de $10\mu\text{m}$), micro rugosidade (escala Ra em torno de $1\mu\text{m}$) e

nano-rugosidade (escala Ra <200 nm). Ra é uma média aritmética dos valores absolutos de desvios verticais de uma média de superfície plana. A rugosidade pode aumentar e acelerar a resposta osteogênica, bem como promover uma melhora na BIC (LE GUÉHENNEC et al., 2007). Em casos de pouco volume ósseo ou baixa qualidade tecidual, implantes com rugosidade aumentada podem ser uma alternativa viável para tais óbices. Estudos prévios mostram que o valor de Ra deve ser por volta de 1-1,5µm, caso contrário, a fixação do implante poderá ser enfraquecida. Contudo, um aumento de rugosidade pode ser prejudicial do ponto de vista microbiano, pois aumentando a área de superfície, a colonização bacteriana tornar-se-á maior, já que tais irregularidades se mostram como abrigos bacterianos na microestrutura superficial (AL-RADHA et al., 2012). Entretanto, alguns estudos mostram que uma rugosidade abaixo de 0.2 µm pode impedir a adesão bacteriana, uma vez que a superfície apresenta lojas muito pequenas em relação ao tamanho das bactérias (BOLLEN; LAMBRECHTS; QUIRYNEN, 1997; QUIRYNEN; BOLLEN, 1995). Assim, existem dois argumentos sobre o efeito da rugosidade na adesão bacteriana. O primeiro se refere a uma maior quantidade de bactéria aderindo à superfície do material que teve um aumento da rugosidade ao nível micro. E, conseqüentemente, há mais áreas de alojamento bacteriano. Já o segundo cenário se refere a um aumento da rugosidade ao nível nano. O que promoveria um ambiente desfavorável para a adesão já que a bactéria tem um tamanho celular no nível micro.

Métodos químicos e físicos estão sendo desenvolvidos para fabricar essas topografias em materiais clinicamente relevantes, como o titânio, minimizando infecções e reduzindo as taxas de cirurgia corretivas e tratamento com antibióticos (DAMIATI et al., 2018). O uso de antimicrobianos na forma de revestimento nos implantes também tem a utilidade de reduzir a proliferação bacteriana (SOUZA et al., 2015).

Logo, osseointegração e redução de biofilme são requisitos necessários para o sucesso clínico. Por isso, revestir o implante com componentes orgânicos/inorgânicos e atentar-se a topografia da superfície mostrou-se eficaz para superar diversas limitações. Além disso, a composição do revestimento, molhabilidade, adesão bacteriana, rugosidade, ELS e outras variáveis físico-químicas são importantes para determinar a eficácia e validade das modificações propostas (DAMIATI et al., 2018)

A molhabilidade é medida pelo ângulo de contato, geralmente de água, quando depositada sobre a superfície sólida. A molhabilidade da superfície pode afetar quatro aspectos principais do sistema biológico: (1) adesão de proteínas e outras macromoléculas à superfície (condicionamento), (2) interações de células de tecidos duros e moles com as superfícies pré-

condicionadas, (3) adesão bacteriana e formação subsequente de biofilme e (4) taxa de osseointegração na clínica (in vivo) (GITTENS et al., 2014)

Tal medição oferece uma caracterização superficial bruta. Ângulos de contato menores que 90° indicam superfície hidrofílica. Já um ângulo de contato maior que 90° significa uma superfície hidrofóbica. Outros fatores como tensão superficial e ELS também são determinados pela molhabilidade da superfície (YUAN; LEE, 2013). Os líquidos podem interagir basicamente com dois tipos de superfícies sólidas: com alta ou baixa ELS. Metais, vidro e cerâmicas são exemplos de materiais com alta energia superficial, já os hidrocarbonetos, por exemplo, configuram materiais de baixa energia onde as moléculas podem interagir total, mas também parcialmente com os líquidos.

O aumento da molhabilidade de uma superfície pode aumentar a adesão de fibrina e fornecer orientação para a migração de osteoblastos. Logo, qualquer alteração na molhabilidade afetará o processo de osseointegração tanto positiva quanto negativamente (LE GUÉHENNEC et al., 2007)

4 MATERIAIS

4.1 PÓLI-ÉTER-ÉTER-CETONA (*PEEK*)

O material utilizado como matriz polimérica foi o Invibio®, Batch: D0602, grau: NI1 VICTREX®*PEEK* 450PF, que foi cedido gentilmente pela empresa VICTREX® (Reino Unido), na forma de pó. Segundo dados do fabricante, o pó apresenta densidade igual a 1,3 g/cm³ e tamanho de partícula menor ou igual a 106 µm.

4.2 FIBRAS NATURAIS DE SILICA AMORFA (*NASF*)

As fibras naturais de sílica amorfa (*NASF*) foram gentilmente cedidas pelo Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Estas microfibras inorgânicas apresentam o nome comercial de Silexil (Cerâmica São Caetano, Grupo Magnesita S.A.). As *NASF* apresentam comprimentos médios entre 200 e 600 µm e diâmetros médios de 10 µm, sendo que a sua cor varia de branco a bege claro. Estas fibras também apresentam um orifício interno com diâmetro inferior a 1 µm (ESPER, 2000; DONADEL, 2010). A densidade das *NASF* é igual a 1,68 g/cm³ (determinado por picnometria de gás hélio, Ultrapycnometer 1200 P/N da Quantachrome Instruments).

4.3 PÓLI-ÉTER-ÉTER-CETONA SULFONADO (*SPEEK*)

O pó de *PEEK* Invibio®, Batch: D0602, grau: NI1 VICTREX®*PEEK* 450PF, que foi cedido gentilmente pela empresa VICTREX® (Reino Unido), foi sulfonado com o uso de ácido sulfúrico 98% (Synth®, Brasil).

4.4 ÁCIDO SULFÚRICO 98%

Ácido sulfúrico 98% da empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda (Synth®, Brasil). De fórmula química (H_2SO_4) e pH 0,3 (a 25 °C).

4.5 DIMETIL SUFÓXIDO (DMSO)

Dimetil Sufóxido da empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda (DMSO®, Synth, Brasil). De fórmula química $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ e peso molecular 78,13 g/mol.

5 MÉTODOS

5.1 TÉCNICA DA MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A FRIO

Os corpos de prova foram produzidos pela técnica de compressão a frio, com o auxílio de uma prensa hidráulica com capacidade de 10 t. Utilizou-se um molde de aço confeccionado no Laboratório de Usinagem e Comando Numérico (USICON, CTC, UFSC) especificamente para este estudo, sendo que a espessura utilizada foi igual a 3 mm. Após o preenchimento da cavidade do molde com o pó, aplicou-se uma carga de 3 t por 60 s, o que corresponde a uma pressão específica de aproximadamente 300 MPa. Assim, após compactação, os pós foram convertidos em pastilhas de aproximadamente 10x10x3mm e peso próximo ao do pó antes da compactação do mesmo, ou seja, 0,3g.

5.2 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a prensagem, os corpos de prova foram sinterizados por 3 h em forno do tipo Mufla (JUNG, modelo 0213). A temperatura de sinterização (330 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min) foi selecionada a partir do ensaio de dilatometria ótica (Expert System Solution, Misura ODHT) e trabalhos anteriores (BRUM et al., 2019; MONICH et al., 2017).

5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS DE PEEK

As amostras de *PEEK* foram produzidas a partir da técnica de moldagem por compressão a frio, com o auxílio de uma prensa hidráulica (Bovenau, modelo P10 ST) com capacidade de 10 t (KURTZ, 2011). Sendo assim, 0,3g de pó de *PEEK* (Victrex®, Reino Unido) foi posicionado na cavidade da matriz de aço (confeccionada no Laboratório de Usinagem e Comando Numérico, USICON/UFSC), em seguida, aplicou-se uma carga de 3 t por 60 s, o que corresponde a uma pressão específica de aproximadamente 100 Mpa, para obtenção de discos/pastilhas com dimensões nominais de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Após a compactação, as amostras foram sinterizadas em atmosfera oxidante (330 °C/180min, com taxa

de aquecimento 10 °C/min). Após, sinterização as amostras de *PEEK* foram lixadas a fim de manter a superfície do material plana, uma vez que desníveis e imperfeições impossibilitariam as caracterizações posteriores.

5.4 PREPARO DAS AMOSTRAS DE *NASF*

Uma suspensão aquosa contendo 95% em massa de fibras naturais de sílica amorfa (*FNSA*) e 5% em massa de bentonita utilizada como ligante, foi homogeneizada em um agitador magnético por 30 min, em seguida foi seca em uma estufa (100 ± 10 °C), para eliminação da água, e desagregada para a obtenção de pós, que foram umedecidos (10% em massa de água), e compactados (conforme item 6.1). Os compactos de pós obtidos foram tratados termicamente (330 °C/180min, com taxa de aquecimento 10 °C/min).

5.5 PREPARO DE COMPÓSITOS *PEEK/NASF*

As fibras naturais *NASF* foram funcionalizadas por tratamento com ácido cítrico baseado no estudo de Lai et al. (LAI et al., 2007): primeiramente foram adicionados 0,5g de ácido cítrico em álcool isopropílico, mantido sob agitação magnética e temperatura ambiente. Após 1h, foi adicionado 10g de *NASF* à solução, mantida sob agitação por 6h. Em seguida a solução foi encaminhada à estufa em uma temperatura de 60°C para evaporar o solvente. Por fim, as fibras naturais *NASF* funcionalizadas foram desagregadas em um almofariz ágata.

A mistura dos pós de *PEEK* e *NASF* foi realizada a partir de uma moagem a seco a 180 RPM por 24h, com auxílio de um gira-jarro (SERVITECH, modelo CT-240) e 50 bolas densas de zircônia com diâmetro igual a 4mm. Optou-se por reforçar o *PEEK* com 30% em massa de carga inorgânica, uma vez que existem vários exemplos na literatura em que a adição desta fração otimizada resulta em um aumento na resistência do material. Já a adição de volumes mais elevados de fibras, por outro lado, resulta na redução da resistência mecânica do material (KIM et al., 2009; PETROVIC et al., 2006).

5.6 PREPARO DOS FILMES DE *SPEEK*/DMSO

A sulfonação do *PEEK* foi feita de acordo com os procedimentos anteriormente descritos na literatura (CONCEIÇÃO et al., 2008). O *PEEK* (Invibio®, Batch: D0602, grau: NII) foi funcionalizado pelo processo de sulfonação utilizando ácido sulfúrico 98% (Synth®, Brasil). Como o *PEEK* foi fornecido na forma de pellets, primeiramente foi necessário realizar um processo de intumescimento do polímero com duração de 18h, no qual a solução *PEEK*/ácido sulfúrico foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente. Para tanto, adicionou-se 1,0 g de *PEEK* em um balão volumétrico contendo 25 ml de ácido sulfúrico. Após a solubilização do polímero, a mistura foi aquecida à temperatura de 50 °C e mantida sob agitação magnética, sendo que o tempo de sulfonação foi de 1 hora. Esse tempo de aquecimento foi escolhido uma vez que já havia apresentado resultados atrativos para incorporação de agentes antibiofilme em uma pesquisa anterior (MONTERO et al., 2016). Em seguida, a solução foi gotejada em 500 ml de água destilada gelada, ocorrendo precipitação do *SPEEK*. O produto foi então filtrado, lavado com água destilada até a remoção completa do ácido sulfúrico e, finalmente, colocado em estufa mantida a 70°C até que o *SPEEK* estivesse completamente seco. Após a funcionalização, *SPEEK* foi dissolvido em dimetil sulfoxido (DMSO®, Synth, Brasil) (10% m/v), sendo que. Esse solvente foi escolhido uma vez que sua utilização já havia sido previamente relatada para aplicação biomédica (KALAMBETTU; DHARMALINGAM, 2014; MONTERO et al., 2016). As soluções foram mantidas sob agitação magnética a temperatura ambiente, por 2 horas. As amostras de *SPEEK*/DMSO foram preparadas da seguinte maneira: obteve-se um contramolde de poliuretano, obtido por usinagem, que apresentava 96 orifícios com as dimensões apropriadas para o nosso estudo. Silicone de grau médico foi gentilmente cedido pela Plury Química, o qual foi manipulado de acordo com recomendações do fabricante e vertido no contramolde. A partir disso, a solução *SPEEK*/DMSO foi vertida no molde confeccionado e levada à estufa a 70 °C até que as amostras estivessem em estado sólido (72h).

5.7 *DIP COATING* DAS AMOSTRAS

As amostras de *PEEK*, *NASF* e compósitos de *PEEK*/*NASF* serão revestidos com filmes poliméricos e *SPEEK*/DMSO através de revestimento por imersão do tipo dip coating.

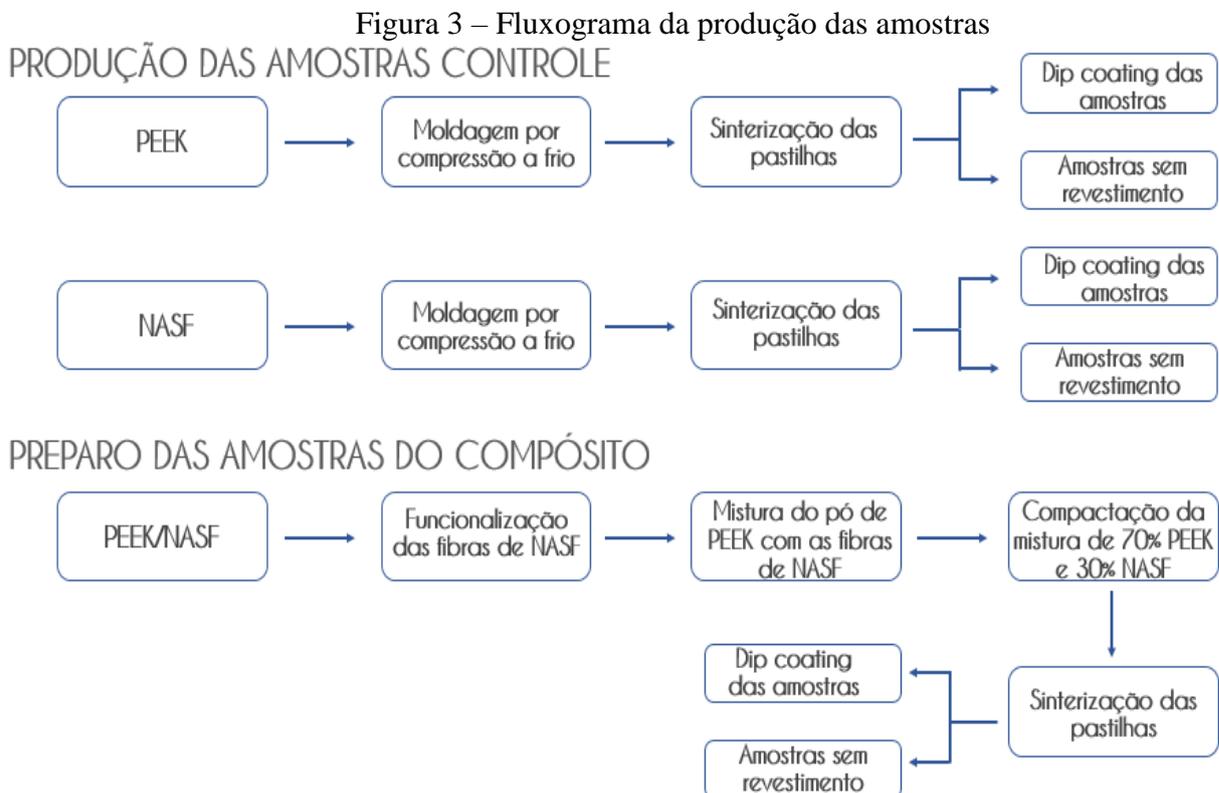
Cada amostra será imersa no filme polimérico durante 10 segundos. O solvente será evaporado em uma estufa a 70°C durante 72 horas. Amostras sem revestimento serão mantidas como controle. Os grupos e número de amostras submetidas ao processo podem ser vistos a seguir:

Quadro 1 – *Dip coating* das amostras

	Com revestimento	Sem revestimento	Total
PEEK	6	6	12
NASF	6	6	12
PEEK/NASF	6	6	12

5.8 ESQUEMA DE AMOSTRAS E GRUPOS

Os processos para confecção das amostras se deram de forma protocolar e com embasamento em estudos prévios. Algumas nuances em relação ao material compósito podem ser destacadas em relação aos materiais isolados, como pode ser visto a seguir:



Assim, após a realização dos processos, obtiveram-se amostras de *PEEK*, *NASF* e o compósito *PEEK/NASF*. Sendo que, metade das amostras de cada grupo foram revestidas, através de dip coating com *SPEEK/DMSO*. Os grupos podem ser vistos na tabela 1:

Tabela 1 – Breve descrição dos grupos experimentais

Grupo	Abreviatura	Descrição
1	PEEK	PEEK puro
2	PEEK+SPEEK/DMSO	PEEK revestido com filmes de SPEEK/DMSO
3	NASF	NASF puro
4	NASF+SPEEK/DMSO	NASF revestido com filmes de SPEEK/DMSO
5	PEEK/NASF	PEEK/NASF (compósito)
6	PEEK/NASF+SPEEK/DMSO	PEEK/NASF (compósito) revestido com filmes de SPEEK/DMSO

5.9 DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

5.9.1 Caracterização do Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato com a água nas superfícies das amostras de *PEEK*, *NASF* e *PEEK/NASF* bem como nas amostras de *PEEK+SPEEK+DMSO*, *NASF/SPEEK+DMSO* e *PEEK+NASF/SPEEK+DMSO* foram conduzidas no Policom, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSC, por um goniômetro da marca Ramé-Hart Intrument Co.- modelo Ramé-Hart 250 – utilizando o método da gota séssil. Para tanto, uma gota do líquido é depositada por uma seringa, com o volume padronizado sobre a superfície em questão. O líquido espalha-se sobre a superfície até alcançar o equilíbrio, passando a haver uma interface líquido/sólido. Dessa forma, é possível classificar superfícies entre hidrofílicas e hidrofóbicas. As medidas foram realizadas em triplicata, sendo que em cada amostra foram realizadas três medidas em diferentes pontos. Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente e com volume da gota de 10 μ L. O ângulo de contato com a água será obtido por meio de uma câmera ligada ao software de análise de imagem do equipamento.

5.9.2 Caracterização da rugosidade (perfilometria)

A rugosidade superficial de *PEEK* e de *SPEEK-1* e *-2* foi analisada por perfilometria óptica (DektakXT Profilometer) em três áreas diferentes para todas as amostras. Os valores de rugosidade serão obtidos considerando o parâmetro *Ra*, o qual consiste na média aritmética entre as alturas dos picos e vales do perfil efetivo de rugosidade.

5.9.3 Caracterização Morfológica

A morfologia das amostras de *PEEK*, *NASF* e *PEEK/NASF* foi analisada por meio do microscópio de varredura Hitachi TM3030 (Japão). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro antes das análises no MEV. A microestrutura das amostras também foi analisada por meio do MEV com o objetivo de verificar o nível de dispersão e de distribuição das cargas inorgânicas na matriz polimérica, assim como a sua adesão à matriz. As amostras foram polidas, recobertas com ouro e encaminhadas para análise.

6 RESULTADOS

6.1 ANÁLISE DA RUGOSIDADE

Após a mensuração das amostras por um rugosímetro portátil (Mitutoyo, Japão), o parâmetro Ra foi avaliado. Os resultados desse parâmetro podem ser observados na Tabela 2:

Tabela 2 – Resultados dos valores de rugosidade superficial dos grupos estudados

	N	Média (Ra)	Desvio Padrão (Ra)	Erro Padrão (Ra)
PEEK	6	1,304	0,34223	0,13972
PEEK+SPEEK/DMSO	6	1,3065	0,15054	0,06146
NASF	6	1,45467	0,65236	0,26632
NASF+SPEEK/DMSO	6	1,016	0,31284	0,12772
PEEK/NASF	6	4,38683	3,02554	1,23517
PEEK/NASF+SPEEK/DMSO	6	5,44133	4,47515	1,82697

Figura 4 – Gráfico da rugosidade superficial

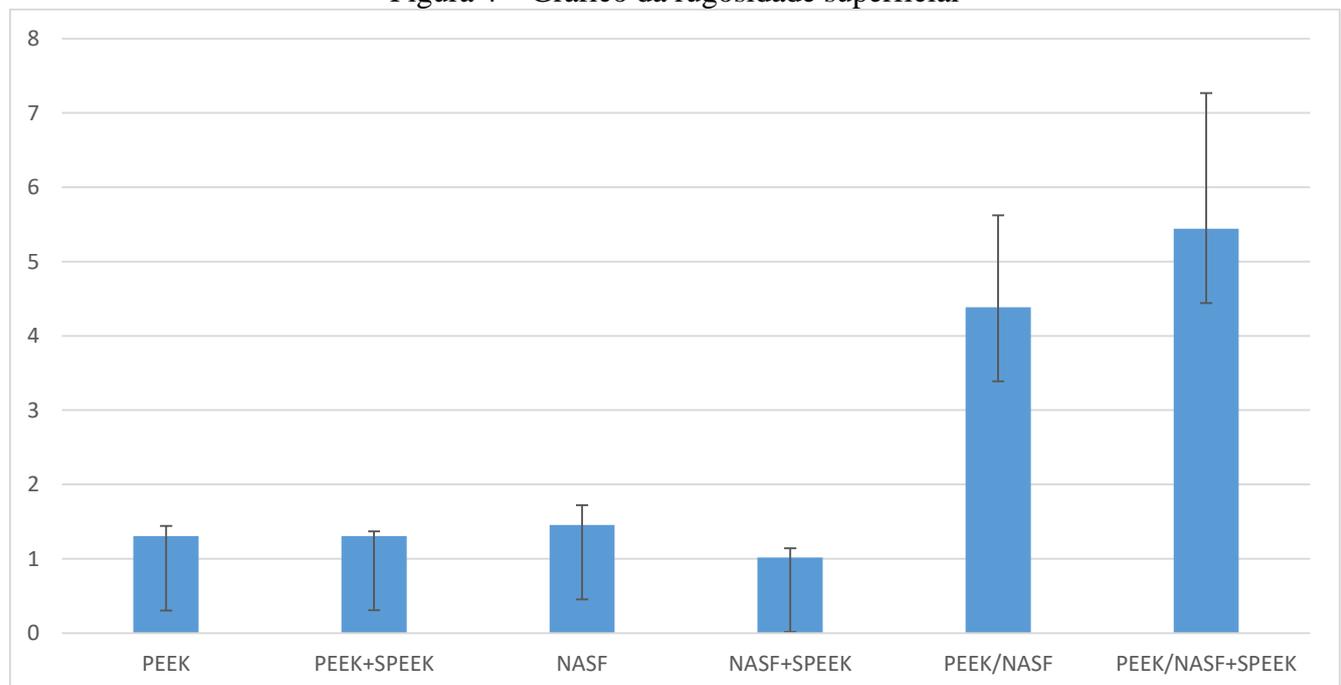


Gráfico baseado nos valores de Ra

Após a análise estatística, o valor de P menor que 0,05 indicou que houve diferença estatística entre os grupos. O teste de Tukey indicou que a diferença foi substancial entre os seguintes grupos (Sig=0 indicando que não houve diferença estatística, enquanto que Sig=1 indicou que houve diferença estatística (Tabela 4). Dessa forma, observa-se que o grupo do compósito com revestimento (*PEEK/NASF+SPEEK*) é o que apresenta a maior rugosidade superficial (5,441), mostrando-se diferente estatisticamente dos demais grupos.

Tabela 3 – Valores de Sig

	PEEK	PEEK+SPEEK	NASF	NASF+SPEEK	PEEK/NASF	PEEK/NASF+SPEEK
PEEK	-	0	0	0	0	1
PEEK+SPEEK	0	-	0	0	0	1
NASF	0	0	-	0	0	1
NASF+SPEEK	0	0	0	-	0	1
PEEK/NASF	0	0	0	0	-	0
PEEK/NASF+SPEEK	1	1	1	1	0	-

Valores obtidos em relação a comparações realizadas entre os diferentes grupos quanto à rugosidade superficial, de acordo com o teste de Tukey.

6.2 ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO

Os valores encontrados para o ângulo de contato podem ser observados na Tabela 4:

Tabela 4 – Resultados dos valores de ângulo de contato dos grupos estudados

	N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
PEEK	3	88,1	2,61534	1,50997
PEEK+SPEEK	3	82,66667	4,10406	2,36948
PEEK/NASF	3	87,33333	9,47066	5,46789
PEEK/NASF+SPEEK	3	90,5	3,31512	1,91398

Figura 5 – Gráfico do ângulo de contato

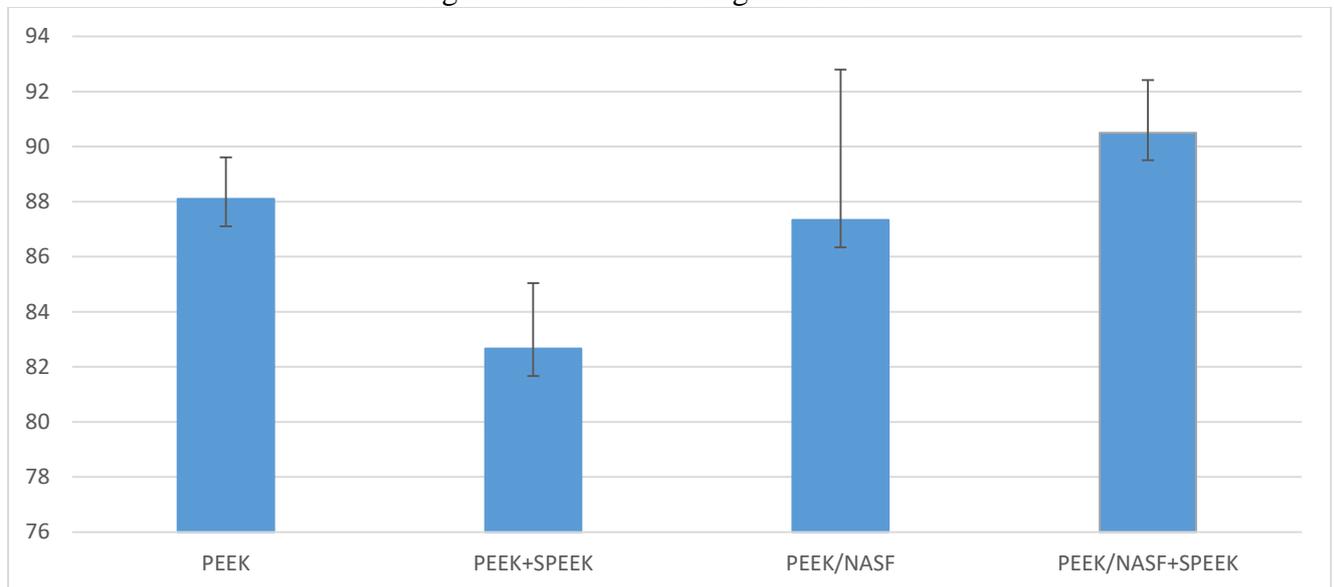


Gráfico baseado nos valores de ângulo de contato

Os valores de ângulo de contato entre os grupos testados não diferiram estatisticamente entre os grupos ($P > 0,05$). Não foi possível avaliar o ângulo de contato nas amostras de *NASF* e *NASF+SPEEK* pois as mesmas absorveram a água instantaneamente, inviabilizando a análise.

6.3 ANÁLISES COMPLEMENTARES

Avaliação micro estrutural e superficial das amostras foi realizada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas podem ser observadas abaixo:

Figura 6 – Topografia superficial das amostras de NASF nos aumentos de x40, x100 e x200.

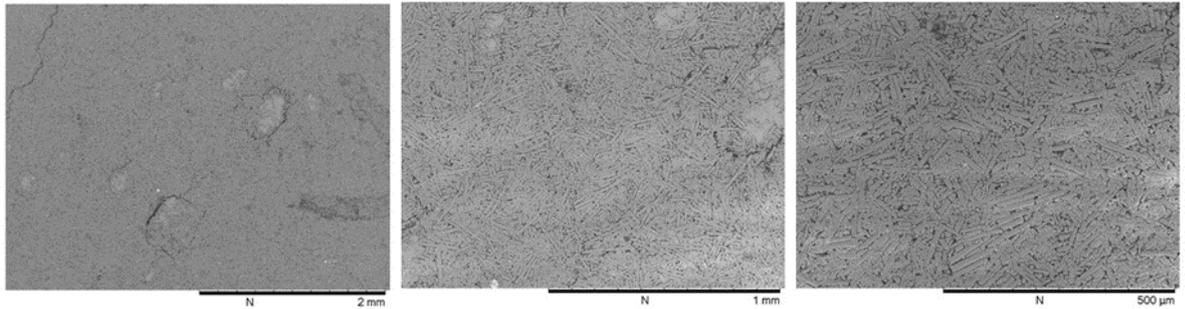


Figura 7 – Topografia superficial das amostras de NASF+SPEEK/DMSO nos aumentos de x40, x100 e x200.

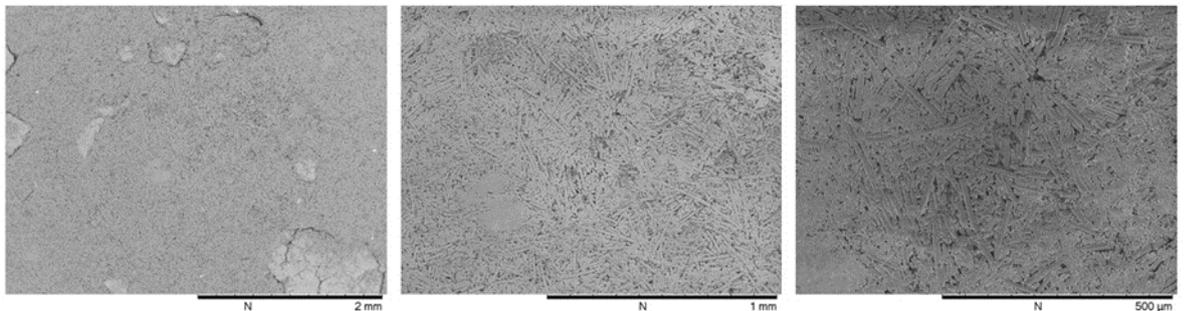


Figura 8 – Topografia superficial das amostras de PEEK/NASF nos aumentos de x40, x100 e x200

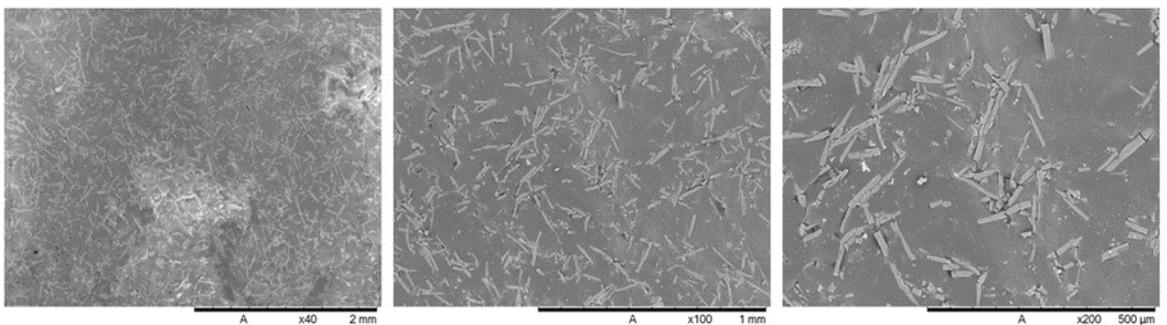


Figura 9 – Topografia superficial das amostras de PEEK/NASF+SPEEK/DMSO nos aumentos de x40, x100 e x200

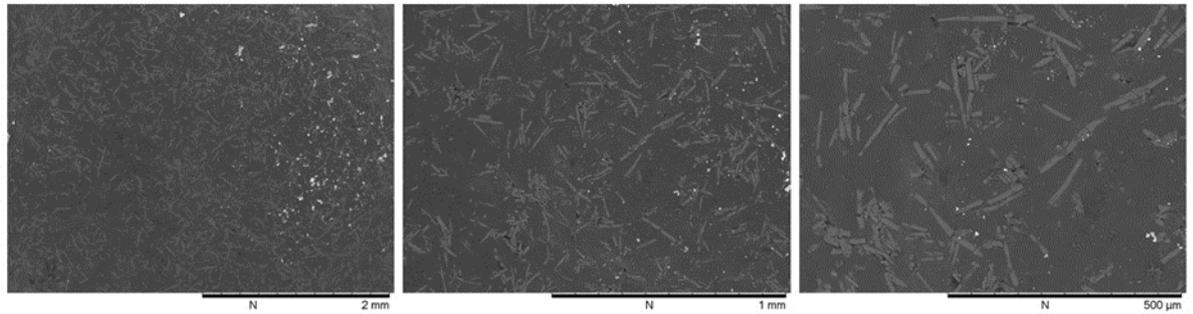


Figura 10 – Topografia superficial das amostras de PEEK nos aumentos de x40, x100 e x200.

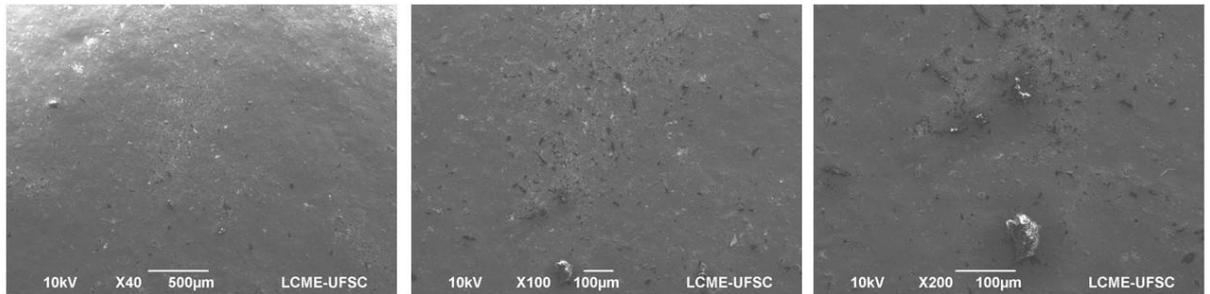
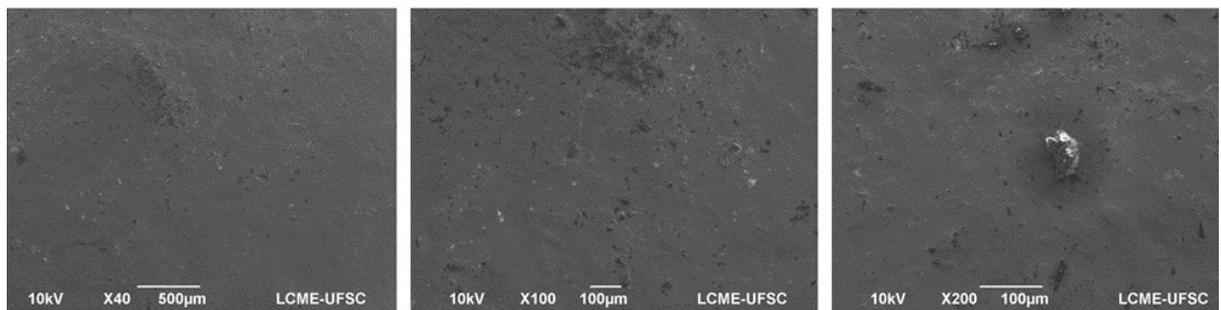


Figura 11 – Topografia superficial das amostras de PEEK+SPEEK/DMSO nos aumentos de x40, x100 e x200.



7 DISCUSSÃO

O presente estudo buscou produzir e caracterizar amostras de PEEK, *NASF* e *PEEK/NASF* com revestimento de um filme polimérico de *SPEEK/DMSO*. A utilização de materiais compósitos vem se mostrando cada vez mais vantajosa em diversas áreas da engenharia e também da medicina. Assim, agregar dois constituintes diferentes para um único material é também interessante para a implantodontia.

Amostras de *PEEK/NASF* já haviam sido previamente produzidas na literatura e apresentaram resultados favoráveis, que melhoraram as características do material isolado, uma vez que houve um aumento do módulo de elasticidade e da micro dureza, respectivamente, em 56% e 26,7%, comparado com o *PEEK* na sua forma isolada (MONICH et al., 2017). Outro ponto favorável dessa associação dos materiais é o fato de que o compósito não é citotóxico, tendo assim sua possibilidade de uso em odontologia. Observou-se, no presente estudo, que o compósito em questão se comportou de maneira interessante do ponto de vista topográfico superficial, sendo evidente a diferença entre o *PEEK* isolado e aquele que teve o reforço das fibras. Além disso, o uso de filmes poliméricos de *PEEK* sulfonado dissolvido em solventes orgânicos, como o *DMSO* para o revestimento de *PEEK*, já foi previamente realizado e caracterizado do ponto de vista físico-químico e também no que diz respeito à bioatividade (BRUM et al., 2018). Os autores observaram que o polímero, com ou sem o revestimento de *SPEEK*, não foi bioativo. A presente metodologia buscou incorporar fibras de sílica amorfa, a qual possui a sílica (SiO_2), que é bioativa, justamente para superar tal limitação (MONTAZERIAN et al., 2015). Ademais, a sulfonação de *PEEK* já foi relatada como um método para incorporação de agentes antimicrobianos (MONTERO et al., 2016). Dessa forma, a estratégia relatada nesse estudo pode ser útil para a obtenção de ambas propriedades: bioatividade e anti-biofilme. Além de, comprovadamente, aprimorar características mecânicas pela incorporação de *NASF*. Contudo, cabe ressaltar que análises adicionais são necessárias para que se possa esclarecer essas questões.

No que diz respeito à caracterização micro estrutural superficial, observa-se que as amostras de *PEEK/NASF* e *PEEK*, com ou sem revestimento de *SPEEK*, não demonstraram diferenças estatísticas entre si em relação à molhabilidade. Pode-se presumir esse resultado devido ao número de amostras analisadas, que foi um fator limitante para o estudo.

As médias de ângulo de contato ficaram muito próximas ao valor de 90° . Esse valor já foi previamente relatado na literatura como um valor de transição entre superfícies consideradas hidrofílicas para superfícies hidrofóbicas (YUAN; LEE, 2013). Dito isso, pode-se constatar que as amostras do presente estudo se encontram na transição do que se considera um material hidrofílico ou hidrofóbico.

Mesmo não havendo diferença estatística entre os grupos, o compósito revestido (*PEEK/NASF+SPEEK/DMSO*) mostra-se na faixa hidrofóbica de ângulo de contato. Estudos na literatura demonstram que quanto maior o ângulo de contato, e por consequência hidrofobia do material, maior será sua resistência à colonização bacteriana (FALDE et al., 2016; ZHANG;

WANG; LEVÄNEN, 2013). Por outro lado, superfícies hidrofóbicas mostram-se menos favoráveis ao que se refere à interação celular inicial, o que possibilitaria um processo osseointegrativo mais precoce (ERIKSSON; NYGREN; OHLSON, 2004).

Sabe-se que superfícies hidrofílicas são desejáveis para o maior espriamento de células que podem ser úteis no processo de osseointegração e selamento biológico de tecidos moles, osteoblastos e fibroblastos (LE GUÉHENNEC et al., 2007). Principalmente quando o material em questão possui um ângulo de contato na faixa de 40-70° o qual é muito favorável à adesão e crescimento celular (LEE et al., 1998). É importante destacar que, dos grupos avaliados, apenas o compósito com revestimento não se encontrava em uma faixa hidrofílica, apesar dos valores de todas as amostras não destoarem muito entre si.

Ainda que se presuma a hidrofília como algo muito favorável, resultados contrários podem ser encontrados se tratando de superfícies extremamente hidrofílicas, ou seja, com ELS muito alta. Isso porque essas superfícies promovem adesão celular inicial, porém impedem a mobilidade celular e suas subsequentes funções (KENNEDY et al., 2006). Superfícies com molhabilidade moderada são mais suscetíveis, tanto para a colonização bacteriana quanto para a adesão celular. E se tratando de relação celular, a molhabilidade moderada é muito interessante. Principalmente quando comparadas com superfícies muito hidrofílicas ou hidrofóbicas (STALLARD et al., 2012). Logo, as amostras produzidas neste estudo apresentam molhabilidade atrativa, pois seus valores de ângulo de contato são uma transição do que é interessante para as relações celulares hospedeiras (hidrofília) e pouca colonização bacteriana (hidrofobia).

Em 2018, o estudo de Brum et al. analisou espécimes de *PEEK* e membranas de *SPEEK/DMSO*, no qual a rugosidade e ângulo de contato foram avaliados, dentre outros parâmetros. No que se refere ao ângulo de contato, amostras de *SPEEK/DMSO* mostraram um valor maior de ângulo de contato quando comparadas com o grupo de *PEEK* puro ($P < 0.05$). O *PEEK* puro apresentou um ângulo de contato de 41,60°, enquanto que o *PEEK* com revestimento de filmes poliméricos de *SPEEK* com *DMSO* apresentou 92,46° (BRUM et al., 2018). Em contrapartida, nosso estudo não apresentou diferença estatística, pois após o uso do revestimento de *SPEEK* observou-se uma diminuição do ângulo de contato e não o aumento mesmo. Levando em conta a similaridade das duas metodologias empregadas, pode-se dizer que esse forte contraste ocorreu devido algumas diferenças de processamento das amostras, principalmente porque nosso estudo não fez a lavagem das amostras com acetona e água destilada previamente à realização do dip coating das amostras nos filmes poliméricos.

É importante ressaltar que a molhabilidade, a qual é definida pelo ângulo de contato, é uma característica superficial que altera as respostas biológicas. Contudo, pouco se sabe a respeito da molhabilidade intrínseca do osso alveolar, bem como uma forma ideal de mimetizá-la a fim de que a interação osso-implante seja a melhor possível. Ademais, estudos que se comprometam em caracterizar implantes dentários não focam suficientemente nessa característica em especial (MASSARO et al., 2002).

Estudos recentes mostram que ao mimetizar características inatas ao osso, pode-se melhorar a maturação osteoblástica, por isso deve-se concentrar não apenas em caracterizar os biomateriais a serem utilizados na implantodontia, mas também buscar caracterizar o sítio a ser implantado, ou seja, o osso alveolar. Já que uma maior similaridade entre o que é natural e artificial poderá tornar a relação equilibrada entre osso alveolar e implante do ponto de vista biológico (GITTENS et al., 2013). Assim, apesar do ângulo de contato, como analisado no presente estudo, fornecer informações importantes sobre interações físico-químicas e superficiais do material, é imprescindível que se observe as limitações inerentes a esse ensaio específico.

Em relação à indústria odontológica, diferentes ângulos de contato são encontrados nas muitas marcas comerciais. Os valores variam de superfícies extremamente hidrofóbicas, atingindo 150°, até àquelas super hidrofílicas, na casa de 0°. Sendo que a maioria dos implantes utilizados clinicamente possuem superfície hidrofóbica (RUPP et al., 2011), bem como o compósito de *PEEK/NASF* estudado na presente pesquisa, o qual apresentou o valor de 90,5°. Cabe ressaltar a limitação de que grande parte dos estudos publicados que contenham alguma informação sobre o ângulo de contato dos implantes apresentam dados obtidos através de testes nas superfícies de amostras e que a confiabilidade entre tal superfície e àquela presente no implante pode não corresponder a situação clínica (GITTENS et al., 2014).

Essa metodologia não considera o condicionamento da superfície do implante por biomoléculas derivadas do sangue, fluídos tissulares, ou saliva, o qual é um processo muito rápido, iniciado imediatamente após inserção do material no corpo humano. Por esse motivo, deve-se atentar a este processo inicial da osseointegração (LANG et al., 2011). O provável aumento do ângulo de contato nas amostras de compósito revestido em relação àqueles que não obtiveram o tratamento de superfície, pode ser hipotetizado pela presença de *PEEK* sulfonado como revestimento, uma vez que a molhabilidade é reduzida por se tratar de uma superfície micro estruturada que, neste caso, foi criada pelo tratamento ácido do *PEEK*. Essa superfície microestruturada também pode ser obtida através de processos de anodização e “blasting”, por

exemplo (GITTENS et al., 2014). Contudo, uma complexidade microestrutural de nível micro, submicro e nanométrico contribui para formação de novo osso alveolar, pois essas nuances topográficas são interessantes do ponto de vista celular (RUPP et al., 2004). O mesmo efeito em suposição não pode ser visto nas amostras de *PEEK* puro pois o ângulo de contato diminuiu quando da análise nas amostras revestidas com *SPEEK*.

As amostras de *NASF*, tenham elas revestimento de *SPEEK* ou não, não permitiram que o ângulo de contato fosse mensurado, uma vez que as mesmas absorveram totalmente o conteúdo aquoso dispensado em sua superfície. Isso pode ser explicado por sua presumível alta porosidade. Em estudos de caracterização das fibras naturais de sílica amorfa, o material apresentou uma porosidade relativamente alta, que pode ser favorável à diversas aplicações (DONADEL et al., 2012; ESPER, 2000). Uma alta taxa de porosidade mostra-se atraente nos diversos aspectos regenerativos e celulares, principalmente por servirem como arcabouço para regeneração óssea guiada (HENRIQUE et al., 2015). Isso porque são necessários espaços no material para que haja a migração celular e formação de novos vasos.

Nesse contexto, as fibras curtas podem desempenhar papel interessante do ponto de vista celular e regenerativo. Em 2017, Monich et al. analisaram a taxa de porosidade do compósito *PEEK/NASF* e chegaram a uma taxa 2,6% (MONICH et al., 2017). É sabido que um compósito tem sua qualidade julgada a partir de sua taxa de porosidade, pois a mesma deve ser a menor possível, visto que as propriedades mecânicas são comprometidas pelos espaços vazios. Se a taxa for menor que 1%, o compósito é visto como um material de boa qualidade. Logo, no que se refere aos parâmetros industriais e, principalmente, do ponto de vista mecânico, o compósito se encontra numa taxa de porosidade razoável (AL-QURESHI, 2010). Já no que diz respeito às relações biológicas, a porosidade precisa existir para que haja espaços para migração celular, formação de neovasos. Quando comparando a taxa de porosidade com enxertos ósseos xenógenos, temos um valor variável, mas que se aproxima na casa dos 80%.

Quanto a rugosidade, existe diferença estatística entre os grupos, uma vez que o compósito revestido com os filmes poliméricos de *SPEEK* dissolvido em *DMSO* apresenta maior rugosidade superficial, com o valor de Ra 5,44133 μ m. Os valores de rugosidades apresentados pelas amostras foram interessantes em diversos aspectos. Todas as amostras podem ser consideradas rugosas através do valor obtido da média Ra. Pode-se presumir que isso implicaria numa relação favorável ao osso alveolar no que se refere às relações biológicas e osseointegração. Entretanto, a rugosidade elevada também traria prejuízos de cunho bacteriano, já que, predominantemente, superfícies rugosas tem maior potencial de adesão e

colonização bacteriana. Já foi demonstrado por Bedheue et al. (2007) que a progressão de peri-implantite em implantes rugosos é mais rápida e com maior perda óssea do que nos implantes com menor taxa de rugosidade (BERGLUNDH et al., 2007). Isso interfere na necessidade de alguma alternativa a fim de prevenir que as doenças peri-implantares se desenvolvam, bem como a inibição da formação de biofilme, como no caso do uso de lactamas e lactonas, que impedem a formação de biofilme (SOUZA et al., 2015). Entretanto, tal achado contrasta com o estudo de Freitas et al. (2011) que apresenta a colonização bacteriana in vivo, com diferentes rugosidades e por diferentes períodos de tempo. Os resultados mostraram que houve sucessão de espécies bacterianas, independentemente da superfície estudada. A análise comparativa da cinética de sucessão de 23 espécies de microrganismos em titânio usinado ($Ra = 0.47\mu\text{m}$), titânio jateado com partículas de óxido de alumínio de 250 m ($Ra = 1,0\mu\text{m}$) e titânio revestido com HA ($Ra = 1,27\mu\text{m}$) não mostrou diferença estatisticamente significativa nos períodos de 1, 3, 7, 14 e 21 dias. O que leva ao questionamento da real necessidade de uma superfície de implante mais polida a fim de prevenir a colonização bacteriana (DE FREITAS et al., 2011).

Foi previamente demonstrado na literatura que há significativa diferença entre as amostras de *PEEK* na forma de pastilha e filmes poliméricos de *SPEEK* dissolvido em *DMSO* na forma de membrana, onde o valor de Ra chega a ser $1\mu\text{m}$ maior no polímero não sulfonado (BRUM et al., 2019). Esses resultados contrastam com os do presente estudo, que exibe pouca diferença entre as amostras de *PEEK* e *PEEK/SPEEK*. Porém, tal disparidade é aceitável já que em nosso estudo comparou-se amostras da mesma natureza, sendo algumas revestidas e outras não; além de não se analisar o revestimento isolado, na forma de membrana.

As amostras de *PEEK/NASF*, com ou sem revestimento *SPEEK*, apresentaram-se mais rugosas que os demais grupos. Pode-se explicar tal efeito, muito provavelmente, pela inserção dessas fibras curtas na matriz de polimérica, considerando-se a natureza desse material, que se constitui em um filamento curto, que pode estar inserido de diversas formas e direções na matriz, aumentando o valor de Ra .

A rugosidade superficial de implantes já foi amplamente discutida na literatura, uma vez que uma superfície micro-rugosa é capaz de favorecer a osseointegração (WENNERBERG; ALBREKTSSON, 2009). Por outro lado, uma superfície menos rugosa é desejável para obtenção de menor acúmulo de biofilme (AL-RADHA et al., 2012) Nesse contexto, torna-se importante ressaltar que apesar das características topográficas do material que lhe concedem menor ou maior capacidade de osteointegrar ou se proteger do acúmulo de biofilme, a obtenção

de superfícies com propriedades funcionais é uma tendência no desenvolvimento de biomateriais.

Dessa forma, a utilização da sulfonação de *PEEK* para futura incorporação de agentes farmacológicos pode ultrapassar limitações inerentes às propriedades superfícies do material. Além disso, mais testes são necessários para que se confirme a osseointegração *in vitro*, formação de biofilme e adesividade dos filmes poliméricos à superfície de *PEEK* ou seu compósito.

O efeito da superfície do implante na adesão bacteriana e formação de biofilme já foi descrita na literatura em estudos *in vitro* e *in vivo*, porém ainda não há um consenso sobre como diferentes materiais afetam o processo de colonização bacteriana (AL-RADHA et al., 2012). Em sua grande maioria, as bactérias possuem interações por superfícies hidrofílicas, entretanto forças atrativas hidrofóbicas e interações de cargas eletrostáticas entre superfícies e bactérias têm sido propostas para desempenhar um papel fundamental na formação de biofilmes. A maioria das bactérias possui muitos grupos ionizáveis em suas superfícies, os quais conferem uma carga líquida negativa, particularmente durante o início da fase estacionária do crescimento celular. No entanto, a carga presente na superfície celular de alguns tipos de bactérias pode criar um efeito hidrofóbico por moléculas não polares e resultar em uma afinidade por superfícies hidrofóbicas. Essa característica explica por que algumas espécies bacterianas preferencialmente interagem com certos materiais e por que os resultados relatados na literatura são inconsistentes, dependendo do tipo de espécie bacteriana avaliada. A exemplo, sabe-se que o *S. mutans* tem uma relação hidrofílica mais forte, entretanto, pode interagir com titânio e zircônia, que possuem superfície hidrofóbica, mesmo estas ligações sendo mais fracas que as com superfícies polares. No estudo de Ávila et al. 2016, a comparação da adesão bacteriana de duas espécies foi maior no esmalte bovino do que nos biomateriais zircônia e titânio. Cabe a comparação de que, essas amostras tiveram rugosidade Ra maiores que as amostras do presente estudo, até mesmo as amostras de titânio, o qual teve menor adesão das bactérias, possui rugosidade Ra 10 um e ângulo de contato em uma faixa hidrofílica. Assim, pode-se presumir as características positivas das amostras desse estudo do ponto de vista bacteriano (DE AVILA et al., 2016). Entretanto, é importante ressaltar que, além das superfícies dos materiais, o papel da película salivar e suas proteínas é definitivo na adesão bacteriana e formação de biofilme. Bem como as limitações de estudos da literatura que comparam alguns materiais com algumas espécies bacterianas. Sem levar em conta a pluralidade da microbiota oral, e as condições obtidas *in vivo* como a própria película salivar, células hospedeiras e Ph oral quando se tratando

de estudos *in vivo* (BUSSCHER et al., 2010). A relação entre diferentes substratos e espécies bacterianas já foi apresentada na literatura e é importante ressaltar que a fase inicial de colonização bacteriana é altamente influenciada por uma rugosidade superficial acima de 0,22 μ m. Assim, pode-se dizer que a rugosidade de nossas amostras já entra em uma faixa a qual pode favorecer colonização bacteriana (QUIRYNEN; BOLLEN, 1995).

Em relação às imagens obtidas através da MEV, estas evidenciam diferenças superficiais entre os grupos estudados. Observa-se que as fibras características de *NASF* puro (Figura 6) são também visualizadas nas amostras de *NASF+SPEEK/DMSO* (Figura 7), bem como do compósito puro *PEEK/NASF* (Figura 8) e no compósito que recebeu tratamento superficial *PEEK/NASF+SPEEK/DMSO* (Figura 9). Ao compara-se a superfície de *NASF* antes (Figura 6) e após o tratamento com *SPEEK/DMSO* (Figura 7) não são observadas diferenças substanciais bem como nas imagens de *PEEK* (figura 10) e *PEEK+SPEEK/DMSO* (figura 11). Por outro lado, no compósito *PEEK/NASF* (Figura 3), o tratamento com *SPEEK/DMSO* parece conceder à superfície da amostra maior homogeneidade (Figura 4).

A distribuição das fibras naturais de sílica amorfa, por se tratarem de fibras curtas, tem diversos direcionamentos na matriz de *PEEK*, não obtendo um padrão de direcionamento apesar de sua homogeneidade na amostra. Além disso, parece que quando as fibras de *NASF* foram incorporadas à matriz de *PEEK*, o revestimento com *SPEEK* torna-se mais evidente, quando comparado ao polímero puro. Isso pode indicar que essas fibras atuam proporcionando maior adesividade do filme polimérico à superfície do material. Pode-se até mesmo presumir tal achado pelo grau de porosidade que as *NASF* concedem ao compósito, já que podem absorver mais o revestimento. Devido à baixa energia de superfície do *PEEK* e também seu comportamento físico-químico, essa melhora na absorção do revestimento de filmes poliméricos de *SPEEK* quando da presença das *NASF* era esperada. Na literatura têm-se exemplos de diferentes técnicas e materiais utilizados para que se obtenha a maior adesão entre o polímero e algum outro revestimento (DUPUIS et al., 2015; THARAJAK; PALATHAI; SOMBATSOMPOP, 2013).

Tal distribuição das fibras pode também interferir na rugosidade superficial uma vez que essa inserção irregular das fibras curtas chega até a superfície e implica em variadas texturas e relevos superficiais, aumentando a rugosidade superficial. Essas características fornecidas pela inserção de *NASF* podem justificar o fato de a rugosidade superficial do compósito ter tido o maior valor uma vez que o *PEEK* na forma de pó possui diversas partículas esféricas irregulares e com tamanhos similares o que o faria mais polido superficialmente que o

compósito puro. O fato de as amostras de *NASF* não serem as mais rugosas superficialmente pode ser presumido pela forte capacidade de compactação do material, pois a fibra em si, é lisa, e quando agrupadas, mesmo de forma irregular, a superfície do material não possui fibras com diversos direcionamentos. Nas micrografias pode se ver um compósito com inserção de fibras de forma bem homogênea na matriz orgânica de *PEEK*. Isso confirma uma boa mistura dos pós na etapa de moagem. Esse fato também é visto no estudo de Monich et al. (2017). Porém, o presente estudo não fez a atomização das fibras de *NASF*, o que nas micrografias não se mostrou relevante, entretanto, quando se trata da porosidade do material, bem como suas propriedades mecânicas, esse passo mostra uma melhora considerável. Quando se compara o compósito que teve fibras atomizadas daquele que não o teve, a taxa de porosidade reduz 1,2%. O processo de atomização tem o objetivo de melhorar a dispersão do conteúdo de carga na matriz polimérica e também para facilitar a etapa posterior de compactação dos pós. Além desse processo, o tratamento com ácido cítrico nas *NASF* também causou melhorias no compósito, inclusive maiores que quando comparadas com o processo de atomização, exceto ao que se refere ao módulo de elasticidade. O tratamento com ácido cítrico também gerou uma mudança que pode ser vista através das micrografias. Quando do tratamento de superfície, pequenas partículas puntiformes que se espelhavam pelas fibras eram removidas. Essas partículas, segundo análise química semi-quantitativa, possuíam a mesma composição química da fibra curta (MONICH et al., 2017).

É importante ressaltar as limitações e desafios encontrados nesse estudo. Principalmente nas etapas laboratoriais, bem como na métrica obtida para a confecção das amostras. A associação do *PEEK* com as *NASF* tem caráter inovador e recente nas pesquisas. Por isso, uma demanda específica para nortear a confecção dessas amostras existiu e configurou como um dos maiores obstáculos desse estudo. Além disso, o número de amostras produzidas é um limitante para as conclusões do estudo, bem como a não realização de testes mecânicos e biológicos.

Uma vez controlado o processo de obtenção das amostras, estudos futuros podem incluir outras análises que julgamos essenciais para que o material em questão seja avaliado de forma completa, como exemplo: *FTIR*, *EDX*, testes flexurais e de micro dureza, testes biológicos, entres outros. Além de aumentar o número de amostras a serem confeccionadas e analisadas. Portanto, cabe ressaltar as limitações do presente estudo, e da necessidade da realização de novos estudos para melhorar e aumentar a hipótese do uso do *PEEK* e de seu compósito *PEEK/NASF*.

Dessa forma, a utilização da sulfonação de *PEEK* para futura incorporação de agentes farmacológicos pode ultrapassar limitações inerentes às propriedades superfícies do material. Além disso, mais testes são necessários para que se confirme a osseointegração *in vitro*, formação de biofilme e adesividade dos filmes poliméricos à superfície de *PEEK* ou seu compósito.

Sendo assim, os materiais testados apresentaram características topográficas superficiais interessantes que devem ser mais investigadas em estudos futuros.

8 CONCLUSÃO

O presente estudo conclui que:

- A associação do polímero *PEEK* com as fibras curtas de *NASF* na forma de compósito, produz um resultado interessante do ponto de vista topográfico superficial, com alterações na matriz polimérica causadas pela presença das fibras.

- O uso do *SPEEK/DMSO* como revestimento em implantodontia pode ser muito interessante do ponto de vista antibacteriano, mas também do ponto de vista biológico e topográfico.

- As amostras de *PEEK/NASF+SPEEK/DMSO* obtiveram os resultados mais relevantes no que se refere ao ângulo de contato e rugosidade superficial. Isso porque o ângulo de contato está em um valor de transição ao que é hidrofílico e hidrofóbico e a rugosidade superficial teve seu maior valor nessas amostras.

REFERÊNCIAS

- ADELL, R. et al. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. **International journal of oral surgery**, v. 10, n. 6, p. 387–416, dez. 1981.
- AGUSTIN-PANADERO, R. et al. Mechanical behavior of provisional implant prosthetic abutments. **Medicina Oral Patología Oral y Cirugía Bucal**, p. e94–e102, 2015.
- AL-QURESHI, H. A. *Materiais compostos: análises e fabricação*. 1. ed ed. Florianópolis: UFSC/CEM, 2010.
- AL-RADHA, A. S. D. et al. Surface properties of titanium and zirconia dental implant materials and their effect on bacterial adhesion. **Journal of Dentistry**, v. 40, n. 2, p. 146–153, 1 fev. 2012.
- ALBREKTSSON, T. et al. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. **Acta orthopaedica Scandinavica**, v. 52, n. 2, p. 155–70, 1981.
- ALBREKTSSON, T. JOHANSSON, C. Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. **European Spine Journal**, v. 10, n. 0, p. S96–S101, 1 out. 2001.
- ALBREKTSSON, T.; SENNERBY, L. State of the art in oral implants. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 18, n. 6, p. 474–481, 1 jul. 1991.
- ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1--review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. **The International journal of prosthodontics**, v. 17, n. 5, p. 536–43, 2004.
- ANANTH, H. et al. A Review on Biomaterials in Dental Implantology. **International journal of biomedical science : IJBS**, v. 11, n. 3, p. 113–20, set. 2015.
- BAIER, R. E. et al. Surface properties determine bioadhesive outcomes: methods and results. **Journal of biomedical materials research**, v. 18, n. 4, p. 337–55, abr. 1984.
- BARKARMO, S. et al. Nano-hydroxyapatite-coated PEEK implants: A pilot study in rabbit bone. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 101A, n. 2, p. 465–471, fev. 2013.
- BARRA, G. M. O. et al. Properties of chemically treated natural amorphous silica fibers as polyurethane reinforcement. **Polymer Composites**, v. 27, n. 5, p. 582–590, 1 out. 2006.
- BATHALA, L. et al. The Role of Polyether Ether Ketone (Peek) in Dentistry - A Review. **Journal of medicine and life**, v. 12, n. 1, p. 5–9, 2019.

BERGLUNDH, T. et al. Morphogenesis of the peri-implant mucosa: an experimental study in dogs. **Clinical Oral Implants Research**, v. 18, n. 1, p. 1–8, fev. 2007a.

BERGLUNDH, T. et al. Spontaneous progression of ligature induced peri-implantitis at implants with different surface roughness: an experimental study in dogs. **Clinical Oral Implants Research**, v. 18, n. 5, p. 655–661, out. 2007b.

BINON, P.P. (2000) Implants and components: enter-ing the new millenium. **The International Journalof Oral & Maxillofacial Implants**, v15: 76–94.

BLOCK, M. S. Dental Implants: The Last 100 Years. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 76, n. 1, p. 11–26, jan. 2018.

BODIC, F. et al. Bone loss and teeth. **Joint, bone, spine : revue du rhumatisme**, v. 72, n. 3, p. 215–21, 2005.

BOLLEN, C. M.; LAMBRECHTS, P.; QUIRYNEN, M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**, v. 13, n. 4, p. 258–69, jul. 1997.

BOYAN, B. D. et al. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 137–46, jan. 1996.

BRANEMARK, P.-I. et al. Tissue-Integrated Prostheses. Osseointegration in Clinical Dentistry. **Plastic and Reconstructive Surgery**, v. 77, n. 3, p. 496–497, 1986.

BRIEM, D. et al. Response of primary fibroblasts and osteoblasts to plasma treated polyetheretherketone (PEEK) surfaces. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, n. 7, p. 671–677, jul. 2005.

BRUM, R. S. et al. Polymer coatings based on sulfonated-poly-ether-ether-ketone films for implant dentistry applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 29, n. 8, p. 132, 9 ago. 2018.

BRUM, R. S. et al. On the sulphonated PEEK for implant dentistry: Biological and physicochemical assessment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 542–547, 1 fev. 2019.

BUSSCHER, H. J. et al. Biofilm formation on dental restorative and implant materials. **Journal of Dental Research**, 2010;89(7):657–65.

CARCUAC, O. et al. Experimental periodontitis and peri-implantitis in dogs. **Clinical Oral Implants Research**, v. 24, n. 4, p. 363–371, abr. 2013.

CONCEIÇÃO, T. F. et al. Preparation and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 111–116, 2008.

- DA CRUZ, M. et al. Hard and Soft Tissue Cell Behavior on Polyetheretherketone, Zirconia, and Titanium Implant Materials. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 34, n. 1, p. 39–46, jan. 2019.
- DALAGO, H. R. et al. Risk indicators for Peri-implantitis. A cross-sectional study with 916 implants. **Clinical Oral Implants Research**, v. 28, n. 2, p. 144–150, fev. 2017.
- DAMIATI, L. et al. Impact of surface topography and coating on osteogenesis and bacterial attachment on titanium implants. **Journal of tissue engineering**, v. 9, n. eCollection 2018 Jan-Dec., p. 2;9:2041731418790694., 2018.
- DAUBERT, D. M. et al. Prevalence and Predictive Factors for Peri-Implant Disease and Implant Failure: A Cross-Sectional Analysis. **Journal of Periodontology**, v. 86, n. 3, p. 337–347, mar. 2015.
- DE AVILA, E. D. et al. Impact of Physical Chemical Characteristics of Abutment Implant Surfaces on Bacteria Adhesion. **The Journal of oral implantology**, v. 42, n. 2, p. 153–8, abr. 2016.
- DE BRUYN, H. et al. Patient's opinion and treatment outcome of fixed rehabilitation on Brinemark implants. A 3-year follow-up study in private dental practices. **Clinical Oral Implants Research**, v. 8, n. 4, p. 265–271, 1 ago. 1997.
- DE FREITAS, M. M. et al. Comparative analysis of microorganism species succession on three implant surfaces with different roughness: an in vivo study. **Implant dentistry**, v. 20, n. 2, p. e14-23, abr. 2011.
- DONADEL, K. et al. Effect of processing route on the properties of Ni-based catalytic filters obtained from natural amorphous silica fibers. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6243–6252, dez. 2012.
- DUPUIS, A. et al. Improving adhesion of powder coating on PEEK composite: Influence of atmospheric plasma parameters. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1196–1204, 1 dez. 2015.
- ERIKSSON, C.; NYGREN, H.; OHLSON, K. Implantation of hydrophilic and hydrophobic titanium discs in rat tibia: Cellular reactions on the surfaces during the first 3 weeks in bone. **Biomaterials**, v. 25, n. 19, p. 4759–4766, ago. 2004.
- ESCHBACH, L. Nonresorbable polymers in bone surgery. **Injury**, v. 31 Suppl 4, p. 22–7, dez. 2000.
- ESPER, J. A. M. M. Caracterização mineralógica de espongilito da região de João Pinheiro, MG. **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2000.
- FALDE, E. J. et al. Superhydrophobic materials for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 104, p. 87–103, out. 2016.

GITTENS, R. A. et al. The roles of titanium surface micro/nanotopography and wettability on the differential response of human osteoblast lineage cells. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 4, p. 6268–6277, abr. 2013.

GITTENS, R. A. et al. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. **Acta biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2907–18, jul. 2014.

GOUTAM, M. et al. Titanium allergy: a literature review. **Indian journal of dermatology**, v. 59, n. 6, p. 630, nov. 2014.

HARRIS, L. G. et al. Staphylococcus aureus adhesion to titanium oxide surfaces coated with non-functionalized and peptide-functionalized poly(l-lysine)-grafted-poly(ethylene glycol) copolymers. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4135–4148, 1 ago. 2004a.

HARRIS, L. G. et al. Staphylococcus aureus adhesion to titanium oxide surfaces coated with non-functionalized and peptide-functionalized poly(l-lysine)-grafted-poly(ethylene glycol) copolymers. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4135–4148, 1 ago. 2004b.

HEITZ-MAYFIELD, L. J. A.; LANG, N. P. Comparative biology of chronic and aggressive periodontitis vs. peri-implantitis. **Periodontology 2000**, v. 53, n. 1, p. 167–181, jun. 2010.

HEKIMOGLU, C.; ANIL, N.; CEHRELI, M. C. Analysis of strain around endosseous dental implants opposing natural teeth or implants. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 92, n. 5, p. 441–446, 1 nov. 2004.

HENRIQUE, G. et al. **MATRIZ COLÁGENA SUÍNA PARA O TRATAMENTO DE RETRAÇÕES GENGIVAIS Porcine collagen matrix for treatment of gingival retractions** **Braz J Periodontol.** [s.l: s.n.].

ISHIKAWA-NAGAI, S. et al. Optical phenomenon of peri-implant soft tissue. Part II. preferred implant neck color to improve soft tissue esthetics. **Clinical Oral Implants Research**, v. 18, n. 5, p. 575–580, 1 out. 2007.

JACOBS, R.; BOU SERHAL, C.; VAN STEENBERGHE, D. The stereognostic ability of natural dentitions versus implant-supported fixed prostheses or overdentures. **Clinical oral investigations**, v. 1, n. 2, p. 89–94, jun. 1997.

JEPSEN, S. et al. Primary prevention of peri-implantitis: Managing peri-implant mucositis. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 42, p. S152–S157, abr. 2015.

JUNG, H.-D. et al. Reinforcement of polyetheretherketone polymer with titanium for improved mechanical properties and *in vitro* biocompatibility. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 104, n. 1, p. 141–148, jan. 2016.

KAKINUMA, H. et al. Antibacterial polyetheretherketone implants immobilized with silver ions based on chelate-bonding ability of inositol phosphate: processing, material characterization, cytotoxicity, and antibacterial properties. **Journal of biomedical materials research. Part A**, v. 103, n. 1, p. 57–64, jan. 2015.

- KALAMBETTU, A.; DHARMALINGAM, S. Fabrication and in vitro evaluation of Sulphonated Polyether Ether Ketone/nano Hydroxyapatite composites as bone graft materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 1–2, p. 168–177, 15 set. 2014.
- KASEMO, B.; LAUSMAA, J. Biomaterial and implant surfaces: a surface science approach. **The International journal of oral & maxillofacial implants**, v. 3, n. 4, p. 247–59, 1988.
- KATZER, A. et al. Polyetheretherketone--cytotoxicity and mutagenicity in vitro. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1749–59, abr. 2002.
- KENNEDY, S. B. et al. Combinatorial screen of the effect of surface energy on fibronectin-mediated osteoblast adhesion, spreading and proliferation. **Biomaterials**, v. 27, n. 20, p. 3817–24, jul. 2006.
- KIM, I. Y. et al. Bioactive composites consisting of PEEK and calcium silicate powders. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 24, n. 2, p. 105–118, 2009.
- KOTSAKIS; G.A et al. Increased levels of dissolved titanium are associated with peri-implantitis - a cross-sectional study. **J Periodontol** 2017; 88(5):436-442.
- KOUTOUZIS, T.; RICHARDSON, J.; LUNDGREN, T. Comparative Soft and Hard Tissue Responses to Titanium and Polymer Healing Abutments. **Journal of Oral Implantology**, v. 37, n. sp1, p. 174–182, 3 mar. 2011.
- KULINETS, I. Biomaterials and their applications in medicine. In: **Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 1–10.
- KURTZ, S. M. **PEEK biomaterials handbook**. [s.l.] William Andrew, 2011.
- KURTZ, S. M.; DEVINE, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**, v. 28, n. 32, p. 4845–69, nov. 2007a.
- KURTZ, S. M.; DEVINE, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**, v. 28, n. 32, p. 4845–69, nov. 2007b.
- LAI, Y. H. et al. On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica. **Materials Science and Engineering A**, v. 458, n. 1–2, p. 158–169, 15 jun. 2007.
- LANG, N. P. et al. Early osseointegration to hydrophilic and hydrophobic implant surfaces in humans. **Clinical Oral Implants Research**, v. 22, n. 4, p. 349–356, abr. 2011.
- LANG, N. P.; BERGLUNDH, T. Periimplant diseases: where are we now? - Consensus of the Seventh European Workshop on Periodontology. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 38, p. 178–181, mar. 2011.
- LE GUÉHENNEC, L. et al. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, n. 7, p. 844–854, jul. 2007.

- LEE, J.-K. et al. Improved osseointegration of dental titanium implants by TiO₂ nanotube arrays with recombinant human bone morphogenetic protein-2: a pilot in vivo study. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 1145, 2015.
- LEE, J. H. et al. Interaction of Different Types of Cells on Polymer Surfaces with Wettability Gradient. **Journal of colloid and interface science**, v. 205, n. 2, p. 323–330, 15 set. 1998.
- LEE WT, KOAK JY, LIM YJ, et al: Stress shielding and fatiguelimits of poly-ether-ether-ketone dental implants. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater** 2012;100:1044-1052
- LEMONS, J. E. Dental implant biomaterials. **Journal of the American Dental Association** (1939), v. 121, n. 6, p. 716–9, dez. 1990.
- LICAUSI, M. P.; IGUAL MUÑOZ, A.; AMIGÓ BORRÁS, V. Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 20, p. 137–48, abr. 2013.
- LINDHE, J. et al. Experimental breakdown of peri-implant and periodontal tissues. A study in the beagle dog. **Clinical Oral Implants Research**, v. 3, n. 1, p. 9–16, mar. 1992.
- LINDHE, J.; MEYLE, J.; GROUP D OF EUROPEAN WORKSHOP ON PERIODONTOLOGY. Peri-implant diseases: Consensus Report of the Sixth European Workshop on Periodontology. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 35, n. 8 Suppl, p. 282–285, set. 2008.
- LIU, X. et al. Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering. **Dental Materials**, v. 33, n. 9, p. e348–e360, 1 set. 2017.
- LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621–39, set. 1998.
- MABBOUX, F. et al. Surface free energy and bacterial retention to saliva-coated dental implant materials—an in vitro study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 39, n. 4, p. 199–205, 25 dez. 2004.
- MARTINS, L. M. et al. Biomechanical behavior of dental ceramics: Review. **Ceramica**, v. 56, n. 338, p. 148–155, 2010.
- MARTINS, R. R. I. et al. Estudo da viabilidade de utilização de fibras naturais curtas em matrizes de resina epóxi. p. 605–610, 2008.
- MASSARO, C. et al. Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part I: Chemical composition. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, n. 6, p. 535–548, 2002.
- MELNIKOV, P. et al. Physicochemical properties and morphology of spongolite from Mato Grosso do Sul (Brazil). **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 835–839, 28 fev. 2003.

MONICH, P. R. et al. Physicochemical and biological assessment of PEEK composites embedding natural amorphous silica fibers for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p. 354–362, out. 2017.

MONTAZERIAN, M. et al. Bioactivity and cell proliferation in radiopaque gel-derived CaO-P2O5-SiO2-ZrO2 glass and glass-ceramic powders. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 55, p. 436–47, out. 2015.

MONTERO, J. F. D. et al. Chemical, microscopic, and microbiological analysis of a functionalized poly-ether-ether-ketone-embedding antibiofilm compounds. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 104, n. 12, p. 3015–3020, 1 dez. 2016.

NAGANO-TAKEBE, F. et al. Inhibition of initial bacterial adhesion on titanium surfaces by lactoferrin coating. **Biointerphases**, v. 9, n. 2, p. 029006, jun. 2014.

NAJEEB, S. et al. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 60, n. 1, p. 12–19, jan. 2016.

OSHIDA, Y. **Bioscience and bioengineering of titanium materials**. [s.l.: s.n.].

PARK, J. Y.; GEMMELL, C. H.; DAVIES, J. E. Platelet interactions with titanium: modulation of platelet activity by surface topography. **Biomaterials**, v. 22, n. 19, p. 2671–82, out. 2001.

PETROVIC, L. et al. Effect of β TCP filled polyetheretherketone on osteoblast cell proliferation in vitro. **Journal of Biomedical Science**, v. 13, n. 1, p. 41–46, jan. 2006.

PIERALLI, S. et al. Clinical Outcomes of Zirconia Dental Implants. **Journal of Dental Research**, v. 96, n. 1, p. 38–46, 2017.

QUIRYNEN, M. et al. Clinical relevance of the influence of surface free energy and roughness on the supragingival and subgingival plaque formation in man. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 2, n. 1–3, p. 25–31, 14 mar. 1994.

QUIRYNEN, M.; BOLLEN, C. M. The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. **Journal of clinical periodontology**, v. 22, n. 1, p. 1–14, jan. 1995.

QUIRYNEN, M.; DE SOETE, M.; VAN STEENBERGHE, D. Infectious risks for oral implants: a review of the literature. **Clinical oral implants research**, v. 13, n. 1, p. 1–19, fev. 2002.

RIBEIRO, M.; MONTEIRO, F. J.; FERRAZ, M. P. Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial-material interactions. **Biomatter**, v. 2, n. 4, p. 176–194, 27 out. 2012.

RIMONDINI, L. et al. Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study. **The International journal of oral & maxillofacial implants**, v. 17, n. 6, p. 793–8, 2002.

ROCHFORD, E. T. J. et al. Bacterial adhesion to orthopaedic implant materials and a novel oxygen plasma modified PEEK surface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 113, p. 213–222, jan. 2014.

RÖMLING, U.; BALSALOBRE, C. Biofilm infections, their resilience to therapy and innovative treatment strategies. **Journal of Internal Medicine**, v. 272, n. 6, p. 541–561, dez. 2012.

ROVIN, S.; COSTICH, E. R.; GORDON, H. A. The influence of bacteria and irritation in the initiation of periodontal disease in germfree and conventional rats. **Journal of periodontal research**, v. 1, n. 3, p. 193–204, 1966.

RUPP, F. et al. Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. **Biomaterials**, v. 25, n. 7–8, p. 1429–1438, 2004.

RUPP, F. et al. Wetting behavior of dental implants. **The International journal of oral & maxillofacial implants**, v. 26, n. 6, p. 1256–66, 2011.

RZATKI, F. D. et al. Efeito da modificação de superfície de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos a base de poli(tereftalato de butileno) reforçado por fibras naturais inorgânicas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 344–350, 18 fev. 2014.

SALIBA, C. C. et al. Effect of the incorporation of a novel natural inorganic short fiber on the properties of polyurethane composites. **Polymer Testing**, v. 24, n. 7, p. 819–824, 1 out. 2005.

SAROT, J. R. et al. Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 7, p. 2079–2085, 13 jul. 2010a.

SAROT, J. R. et al. Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 7, p. 2079–2085, 13 jul. 2010b.

SCARANO, A. et al. Bacteria adhesion on titanium nitride-coated and uncoated implants: an in vivo human study. **J Oral Implantol** 2003;29:80-5.

SCHÜNEMANN, F. H. et al. Zirconia surface modifications for implant dentistry. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 98, p. 1294–1305, maio 2019.

SCHWARZ, F. et al. Peri-implantitis. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 45, p. S246–S266, jun. 2018.

SILVA, J. L. G.; AL-QURESHI, H. A. Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92–93, p. 124–128, 30 ago. 1999.

SMEETS, R. et al. Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration. **BioMed Research International**, v. 2016, p. 1–16, 2016.

SOUZA, J. C. M et al. Functionalized polyetheretherketone inhibiting oral biofilm. **Conference of the European Federation of Periodontology (EuroPerio 8)**, v. 8th, n. (EuroPerio 8), p. P436-436, 2015a.

SOUZA, J. C. M. et al. Corrosion behaviour of titanium in the presence of *Streptococcus mutans*. **Journal of Dentistry**, v. 41, n. 6, p. 528–534, jun. 2013.

SOUZA, J. C. M. et al. Tribocorrosion Behavior of Ti6Al4V Coated with a Bio-absorbable Polymer for Biomedical Applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 1, n. 4, p. 27, 5 dez. 2015b.

STALLARD, C. P. et al. Evaluation of protein adsorption on atmospheric plasma deposited coatings exhibiting superhydrophilic to superhydrophobic properties. **Biointerphases**, v. 7, n. 1–4, p. 31, dez. 2012.

SWANSON, A. B. & FREEMAN, M. A. R. The tissue response to total joint replacement prostheses. **The scientific basis of joint replacement, Pitman Medical, Tunbridge Wells, England.**, 1977.

THARAJAK, J.; PALATHAI, T.; SOMBATSOMPOP, N. **Scratch resistance and adhesion properties of PEEK coating filled with h-BN nanoparticles**. *Advanced Materials Research. Anais...*2013

VOLKMER-RIBEIRO, C.; MOTTA, J. F. M.; CALLEGARO, V. L. M. Taxonomy and distribution of Brazilian Spongillites. **Y. Watanabe, N. Fusetani. Sponge Sciences- Multidisciplinary Perspectives, Ed. Springer Verlang**, p. 271–278, 1998.

VON RECUM, A. F.; LABERGE, M. Educational goals for biomaterials science and engineering: Prospective view. **Journal of Applied Biomaterials**, v. 6, n. 2, p. 137–144, 1995.

WANG, H. et al. Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated poly aryl-ether-ether-ketone. **Biomaterials**, v. 31, n. 32, p. 8181–8187, nov. 2010.

WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. **Effects of titanium surface topography on bone integration: A systematic review** *Clinical Oral Implants Research*, set. 2009.

WIESLI, M. G.; ÖZCAN, M. High-Performance Polymers and Their Potential Application as Medical and Oral Implant Materials. *Implant Dentistry*, p. 1, maio 2015.

XUEREBA, M.; CAMILLERI, J.; ATTARD, N. Systematic Review of Current Dental Implant Coating Materials and Novel Coating Techniques. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 28, n. 1, p. 51–59, jan. 2015.

YU, S. et al. In vitro apatite formation and its growth kinetics on hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites. **Biomaterials**, v. 26, n. 15, p. 2343–2352, maio 2005.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). . **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg: [s.n.]. p. 3–34.

ZHANG, X.; WANG, L.; LEVÄNEN, E. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. **RSC Advances**, v. 3, n. 30, p. 12003, 2013.

ZHOU, Z. R.; ZHENG, J. Tribology of dental materials: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 11, p. 113001, 7 jun. 2008.

ANEXO 1 – ATA DE APRESENTAÇÃO DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
CURSO DE ODONTOLOGIA
DISCIPLINA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE ODONTOLOGIA

ATA DE APRESENTAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

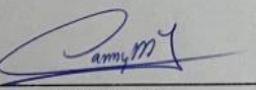
Aos 21 dias do mês de Outubro de 2019, às 12 horas, em sessão pública no (a) Audatório do Grad. desta Universidade, na presença da Banca Examinadora presidida pelo Professor Cláudio Angelo Maguero Tolpato e pelos examinadores:

- 1- César Augusto Magalhães Benfatti
- 2- Danny Angelo Miranda Marim

o aluno Pedro Paulo C. Nóbrega apresentou o Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação intitulado: Realização do arranjo de suspensões e ângulo de contato de compostos PEEK/NAS como requisito curricular indispensável à aprovação na Disciplina de Defesa do TCC e a integralização do Curso de Graduação em Odontologia. A Banca Examinadora, após reunião em sessão reservada, deliberou e decidiu pela aprovação do referido Trabalho de Conclusão do Curso, divulgando o resultado formalmente ao aluno e aos demais presentes, e eu, na qualidade de presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais componentes da Banca Examinadora e pelo aluno orientando.

Cláudio Angelo Maguero Tolpato
 Presidente da Banca Examinadora


 Examinador 1


 Examinador 2

Pedro Paulo C. Nóbrega
 Aluno