



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FUNCIONALIZAÇÃO DE LIGAS ORTODÔNTICAS COM REVESTIMENTOS DLC

Functionalization of Orthodontic Alloys with DLC Coatings

António Manuel Jacinto Fróis

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica com Especialização em Instrumentação Biomédica e Biomateriais, sob orientação da **Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos**.

Coimbra, Setembro de 2018

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been provided on the condition that anyone who consults it is due to recognize that its copyright rests with its author, and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

***“Since we cannot know all that there is
to be known about anything,
we ought to know a little about
everything.”***

– Blaise Pascal

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho deveu-se às contribuições de diversas pessoas em todos os estágios do seu desenvolvimento: docentes, investigadores, familiares, colegas, amigos. Mesmo correndo o risco de não mencionar alguém, a quem peço desde já desculpa, devo dirigir uma palavra de agradecimento a todos os que mais diretamente estiveram envolvidos no desenvolvimento deste projeto.

Em primeiro lugar, e não podendo ser de outra forma, agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Cristina Santos Louro, pelo voto de confiança e por todo o apoio ao longo destes meses. O seu acompanhamento, mesmo com dificuldades pessoais (e até em Agosto), foi crucial para conduzir o trabalho a bom porto. A si devo o despertar do meu interesse em investigação científica e o rigor que lhe está subjacente.

Ao Dr. João Paulo Dias e a toda a equipa do Instituto Pedro Nunes que me recebeu no LED&MAT, nomeadamente aos Engenheiros António Fonseca, Carlos Patacas, João Costa, Manuel Evaristo e Nelson Duarte que me ajudaram com grande parte do trabalho laboratorial, deposição dos filmes e sua caracterização, bem como de revisão. Foi de facto extraordinária a sua acessibilidade e o seu profissionalismo, inclusivamente parando o seu trabalho para discutir questões que iam surgindo.

À Prof.^a Dr.^a Sónia Alves, docente na Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, pela cedência dos componentes ortodônticos, novos e usados *in vivo*, bem como pelo seu trabalho de aplicação da cola ortodôntica.

À Prof.^a Dr.^a Ana Cristina Aguiar Santos, docente na Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, que gentilmente cedeu reagentes, formulou a saliva artificial utilizada neste estudo e se mostrou ainda sempre disponível para rever cientificamente termos e expressões relacionados com o ambiente oral.

À Dr.^a Sónia Heleno e à Eng.^a Ana Silva, da Farmalabor, que ajudaram um trabalho exterior à atividade da empresa, cedendo prontamente (diria em tempo record, dadas as circunstâncias) um reagente em falta.

À Dr.^a Ângela e ao Dr. João, do ITeCons, por todo o profissionalismo e todo o apoio demonstrado na quantificação de iões em solução, bem como na explicação da técnica utilizada e na revisão científica da sua descrição.

Ao Dr. Arménio Serra, do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, que prontamente cedeu o equipamento de medição de ângulos de contacto para livre utilização, e à Dr.^a Joana Góis que me explicou o funcionamento da técnica e do equipamento, auxiliando ainda na revisão científica da sua descrição.

Ao Dr. Pedro Serra, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, que conduziu o estudo da topografia dos filmes por AFM e que me auxiliou na descrição da técnica e na utilização do software de processamento dos dados.

Ao Dr. Carlos Miguel Leitão também do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, que me ajudou na utilização do microscópio ótico

Ao Dr. Pedro Silva, do Departamento de Física da Universidade de Coimbra, com quem me cruzei e incomodei para a revisão científica da descrição da técnica de SEM/EDS, mostrando-se espontânea e prontamente disponível.

À Alexandra Mendes e ao Bernardo Silva, “colegas de gabinete”. Com ambos troquei ideias que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço ainda à Ana Carvalho, colega de curso, que me cedeu um dos reagentes necessários.

Por fim, e não menos importante, quero agradecer à minha família. À minha mãe e ao meu pai e, como não poderia deixar de ser, aos meus padrinhos, que fizeram jus à designação – por motivos óbvios que dispensam qualquer explicação e transcendem qualquer agradecimento. Também à minha “prima-irmã” e à minha avó “azucrinante”. Ainda ao João Carlos e à Fátima, pelos incentivos e pelo apoio mesmo depois das “dez e meia”.

Termino por agradecer à minha namorada, Sara, pelo apoio e por toda a (im)paciência durante todo o tempo de trabalho. Roubou tempo e dedicação, mas decerto valeu a pena o esforço. Obrigado pelo teu sorriso que sempre ajudou!

A todos, os meus agradecimentos sinceros!

RESUMO

O recurso a componentes de base metálica na área ortodôntica é recorrente e importante, já que esta classe de materiais exhibe um conjunto de propriedades adequadas àquela aplicação. Contudo, existe uma crescente preocupação quanto aos efeitos dos íons metálicos libertados para o corpo humano, resultantes da corrosão *in vivo* destes materiais. Destaca-se a citotoxicidade do Ni e do Cr, em que tanto o Ni como os seus compostos são considerados carcinogénicas para humanos, de acordo com a IARC. Assim, torna-se necessário desenvolver e implementar novas estratégias que minimizem estes efeitos sem perda de biocompatibilidade.

O presente trabalho insere-se na área de *Ciência e Engenharia de Superfícies* e incide no desenvolvimento, por pulverização catódica magnetron, de filmes *Diamond-Like Carbon* como barreira à difusão de metais em ambiente oral.

Estudaram-se filmes DLC e aditivados com 10 %at. de W (DLC:W), melhorando a adesão ao substrato metálico pela deposição de uma intercamada de Cr. A resistência à corrosão foi avaliada em condições estáticas de imersão em saliva artificial a diferentes tempos e pHs. Foi ainda incluído neste trabalho o comportamento à corrosão de vários componentes constitutivos de um aparelho fixo ortodôntico.

A caracterização passou pela avaliação da concentração de íons por ICP-AES e pela análise química e morfológica das superfícies, por SEM/EDS e AFM. A molhabilidade foi avaliada pela medição de ângulo de contato com a superfície.

Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios e mostraram que a corrosão por picada, observada no aço que constitui o substrato, pode ser evitada pela funcionalização das suas superfícies com revestimentos estudados, principalmente em meio aquoso muito ácido. Mais, os revestimentos DLC parecem ser uma solução eficaz na libertação de metais provenientes das bioligas com aumento da biocompatibilidade. Todavia, o comportamento dos filmes DLC:W não correspondeu às expectativas iniciais, apesar das invariâncias morfológicas e químicas registadas em todas as condições de imersão.

Palavras-Chave: Ortodontia; Libertação de íons metálicos; Pulverização catódica; Revestimentos DLC.

ABSTRACT

Biometals stand out in orthodontics due to the excellent combination of mechanical-chemical-physical properties.

However, one of the most important considerations is their deterioration by intraoral corrosion, leading to metallic ions release with an inevitable harmful effect on human health and wellness. In fact, the cytotoxicity of Ni and Cr has been highlighted, and both Ni and its compounds are considered to be carcinogenic according to IARC. It is therefore imperative to develop and implement new strategies in order to minimize those effects without loss in biocompatibility.

The present work is related to the Surface Science and Engineering field, and the objective is the development of Diamond-Like Carbon coatings, by magnetron sputtering, as functional barriers to metal release from biomedical metallic alloys.

The corrosion resistance of single (DLC) and 10 at.% W-doped (DLC:W) films with Cr interlayer for adhesion improvement was studied. The static immersion tests were performed in artificial saliva solution by selecting two pH values and two bathing times. The corrosion behaviour of fixed orthodontic treatment components was also analysed.

The chemical and morphological characterization of the samples was performed by SEM/EDS and AFM, and the contact angles were also measured. The quantification of metallic ions released into the immersion solution baths was obtained by ICP-AES.

The results were very satisfactory. It was shown that pitting corrosion, which was detected on austenitic stainless steel of the metallic substrates, could be avoided by using DLC-based coatings, especially in highly acidic environment. Moreover, the best corrosion behaviour was observed for the single DLC coatings, being the biocompatibility an additive factor. However, the DLC:W coatings did not fulfil the primary expectations, despite of the unchanged chemical composition and morphology characteristics after salivary tests in any aqueous conditions.

Keywords: Orthodontics; Metal ion release; Sputtering; DLC coatings

ÍNDICE

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas	xv
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Ambiente Oral e Ortodontia	3
2.1.1. Saliva	4
2.1.2. Ortodontia	6
2.2. Biomateriais Metálicos Não-Implantáveis em Ortodontia	7
2.3. Corrosão	10
2.3.1. Tipos de Corrosão	10
2.3.2. Superfícies Metálicas com Passivação Espontânea	12
2.3.3. Corrosão em Ambiente Oral e Simulação <i>In Vitro</i>	14
2.4. Níquel	16
2.4.1. Impacto na Saúde Humana	17
2.5. Funcionalização de Superfícies de Biomateriais	22
2.5.1. Filmes de <i>Diamond-Like Carbon</i> (DLC)	22
3. Materiais e métodos	27
3.1. Materiais	27
3.1.1. Componentes ortodônticos	27
3.1.2. Filmes Finos	28
3.2. Imersão em saliva artificial	31
3.3. Técnicas de caracterização	34
3.3.1. Microscopia Ótica	34
3.3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) acoplada	35
3.3.3. Microscopia de Força Atómica (AFM)	36
3.3.4. Difração de Raios-X (XRD)	37
3.3.5. Goniometria de Ângulos de Contacto	39
3.3.6. Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES/ICP-AES)	40
4. Resultados e Discussão	43
4.1. Comportamento de componentes ortodônticos	43
4.2. Comportamento de filmes DLC	56
4.2.1. Filmes pós-deposição	56
4.2.2. Filmes pós-imersão	62
5. Conclusões e Trabalho Futuro	75
Referências Bibliográficas	77

ANEXO 1 – Testes de Corrosão de Ligas Metálicas Ortodônticas	89
ANEXO 2 – Pulverização Catódica	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação da cavidade oral. Adaptado de [2].	3
Figura 2.2: Exemplo de oclusão correta. Adaptado de [26].	6
Figura 2.3: Representação dos principais tipos de maloclusões que servem de base ao Índice de Estética Dentária (DAI): a) <i>overcrowding</i> ; b) <i>overjet</i> ; c) <i>overbite</i> ; d) <i>crossbite</i> ; e) <i>underbite</i> ; f) <i>spacing</i> ; g) <i>disatema</i> ; h) <i>impacted tooth</i> ; i) <i>missing tooth</i> ; j) <i>open bite</i> . Adaptado de [28].	7
Figura 2.4: Exemplos de aparelhos e componentes ortodônticos: a) e b) expansores; c) Herbst; e aparelhos de d) correção e de contenção e) removível e f) fixo. Os aparelhos de correção mais comuns (d) são normalmente constituídos pelos componentes em g) e h): 1) <i>bracket</i> ; 2) elástico (não metálico); 3) banda molar (com tubo); 4) tubo dentário; 5) fio ortodôntico; 6) ligadura metálica. Adaptado de [43]–[50].	9
Figura 2.5: Mecanismo de formação de uma camada de óxido numa superfície metálica em meio aquoso. Adaptado de [61].	13
Figura 2.6: Exemplos de reações alérgicas a iões de Ni libertados de aparelhos ortodônticos de base metálica: a) eczema e urticária facial; b) hiperplasia gengival; c) lesões eritematosas na zona dorsal da língua, agravado no terço anterior; d) máculas eritematosas na mucosa oral. Adaptado de [144], [146], [147].	21
Figura 2.7: Diagrama trifásico para a classificação de materiais à base de carbono. [158].	23
Figura 3.1: Exemplos representativos de material ortodôntico novo utilizado neste trabalho: a) <i>brackets</i> ; b) tubos; c) banda. Realça-se a zona de fixação dos <i>brackets</i> e tubos recoberta com cola de normal utilização em ortodontia. (*)	27
Figura 3.2: Difrátograma de XRD do aço inoxidável 310 (AISI), que constitui os substratos.	28
Figura 3.3: Equipamento utilizado para o polimento dos substratos.	29
Figura 3.4: a) Equipamento utilizado na produção dos filmes; b) interior da câmara de deposição e c) representação esquemática desta; d) e e) porta-amostras relativos a filmes DLC e DLC:W, respetivamente. Legenda de figura c): C: alvo de carbono; Cr: alvo de Crómio; C+W: alvo composto de Carbono + Tungsténio; A: Porta-amostras; s: <i>shutter</i> .	30
Figura 3.5: Representação esquemática em secção das amostras em estudo.	31
Figura 3.6: Frascos utilizados para os testes de imersão: a) dos componentes ortodônticos reais (caso de pH 6.8, similar para pH 2.3); e b) das amostras de SS 310 (AISI).	32
Figura 3.7: Microscópio ótico utilizado neste trabalho.	34

Figura 3.8: a) Principais fenômenos resultantes da interação do feixe de elétrons com a amostra de análise em SEM/EDS; adaptado de [191]. b) Equipamento SEM/EDS utilizado.....	35
Figura 3.9: a) Representação esquemática do funcionamento da técnica de AFM; b) interações envolvidas em cada modo. Adaptado de [192]–[194]	37
Figura 3.10: a) Esquema bidimensional do princípio de funcionamento da técnica XRD; b) equipamento utilizado neste trabalho.....	38
Figura 3.11: Representação de gota formada numa superfície, com indicação das tensões superficiais envolvidas na formação do ângulo de contacto θ	39
Figura 3.12: Equipamento utilizado para a medição de ângulos de contacto. 1) câmara de aquisição de imagem; 2) suporte para amostra; 3) seringa de Hamilton; 4) fonte de luz.....	40
Figura 3.13: a) Representação esquemática do funcionamento da técnica de ICP-OES, adaptado de [202]; b) Equipamento utilizado no presente trabalho.....	41
Figura 4.1: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície metálica dos <i>brackets</i> a) novo e b) após a imersão durante 30 dias em saliva artificial de pH 2,3.	44
Figura 4.2: Mapas de distribuição elementar, obtidos por SEM/EDS, de superfície do <i>bracket</i> após imersão durante 30 dias em saliva artificial de pH 2,3.....	45
Figura 4.3: Imagens, por microscopia ótica, de a) <i>bracket</i> novo e b) <i>bracket</i> usado <i>in vivo</i> durante 2 anos no decorrer de tratamento ortodôntico, exibindo este último b.1) sulcos de desgaste por contacto com fio ortodôntico, b.2) deformações plásticas; b.3) cavidades com matéria orgânica e b.4) sulcos de desgaste por contacto com ligaduras metálicas.	46
Figura 4.4: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície de <i>bracket</i> após 2 anos de tratamento ortodôntico: a) vista no centro e pormenor com matéria orgânica; b) cavidade de corrosão por <i>pitting</i> ; c) zona de contacto com o fim com matéria orgânica; d) superfície metálica e zonas recobertas.....	47
Figura 4.5: Células galvânicas geradas pela atividade de biofilme sobre a superfície por: a) zonas com diferente oxigenação; b) zonas com diferente concentração de iões metálicos; c) disrupção do biofilme ou da camada passiva sob este. (Reprodução de [55], não adaptadas por forma a não diminuir a sua qualidade visual.).....	48
Figura 4.6: Corrosão conjunta por fricção entre duas superfícies cobertas por biofilme e pela atividade deste, com aparecimento de células galvânicas. (Reprodução de [55] não adaptadas por forma a não diminuir a sua qualidade visual.)	50
Figura 4.7: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície de tubo dentário após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3 (à direita) e de morfologia encontrado sobre a superfície (à esquerda).	51
Figura 4.8: dentário após 2 anos tratamento ortodôntico; a) vista geral por microscopia ótica; e micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície de b) haste metálica com cavidade e c) zona de deformação plástica.....	51

Figura 4.9: Banda ortodôntica com componente, indicando-se as zonas analisadas no presente trabalho: a) zona da banda propriamente dita; b) componente anexo (tubo dentário).....	52
Figura 4.10: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície das bandas imersas durante 30 dias em saliva artificial de pH a) 6,8 e b) 2,3, referentes a zona a) da Figura 4.9.....	53
Figura 4.11: Micrografias por SEM da superfície do componente anexo à banda, zona b) da Figura 4.9, para a imersão em saliva artificial de pH 6,8 durante 30 dias. a) Vista geral sobre o orifício redondo; b) – e) pormenores de superfície.	53
Figura 4.12: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície do componente anexo à banda, zona b da Figura 4.9, para a imersão em saliva artificial de pH 2,3 durante 30 dias. a) vista geral sobre o orifício redondo e sequência de ampliações nas zonas indicadas; b) vista geral sobre o orifício retangular e aplicação de pormenor da soldadura.	54
Figura 4.13: Micrografia e análise elementar pontual por SEM/EDS da superfície do substrato e de diferentes morfologias encontradas sobre a superfície da banda após imersão durante 30 dias em saliva artificial de pH 2,3.	55
Figura 4.14: Micrografias e composição química por SEM/EDS da superfície dos filmes a) DLC e b) DLC:W depositados sobre substrato de silício.	57
Figura 4.15: a) Modelo de formação de defeitos cónicos nos filmes à base de DLC para incidência de iões normal à superfície, adaptado de [211]; b) micrografia SEM em secção transversal de defeitos cónicos em filme multicamada WC/C com intercamada de Cr, adaptado de [213].....	58
Figura 4.16: Representação tridimensional, por AFM (<i>direct mode</i>), da topografia de superfície dos revestimentos a) DLC e b) DLC:W pós deposição em substratos de aço inoxidável 310 (AISI).	59
Figura 4.17: Micrografias e mapas de distribuição elementar por SEM/EDS de secção transversal dos filmes a) DLC e b) DLC:W, depositados em substrato de silício.	60
Figura 4.18: Modelo para a morfologia em secção transversal para o revestimento DLC:W. (adaptado de [214])	61
Figura 4.19: Representação gráfica dos resultados de ICP-OES das concentrações de Ni, Cr, Fe e W decorrentes dos testes de imersão das amostras em estudo, apresentados na Tabela 4.2.	63
Figura 4.20: Representação gráfica dos valores obtidos para as taxas de libertação de Ni, Cr e Fe após aplicação da aproximação em estudo, apresentados na Tabela 4.3.....	65
Figura 4.21: Micrografias por SEM da superfície de amostras do grupo POL após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3.	66
Figura 4.22: Micrografias e composição química em área por SEM/EDS de superfícies dos filmes DLC após 30 dias de imersão em saliva artificial de a) e c) pH 6,8; e b) e d) pH 2,3.	67

Figura 4.23: Micrografias e composição química em área por SEM/EDS de superfícies dos filmes DLC:W após 30 dias de imersão em saliva artificial de a) e c) pH 6,8; e b) e d) pH 2,3.	68
Figura 4.24: Representação tridimensional, obtida por AFM (<i>direct mode</i>), da topografia dos revestimentos a) DLC e b) DLC:W após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3.	69
Figura 4.25: Valores obtidos para os ângulos de contacto (estáticos) entre gotas de água destilada de 10 μ L e a superfície dos filmes DLC e DLC:W em estudo imersos em saliva artificial com valores de pH a) 6,8 e b) 2,3, bem como para as amostras não imersas.	70
Figura 4.26: Valores obtidos para os ângulos de contacto (estáticos) entre gotas de 10 μ L de saliva artificial com valor de pH 2,3 e a superfície dos filmes DLC e DLC:W em estudo imersos em saliva artificial com o mesmo valor de pH, bem como para as amostras não imersas.	72
Figura A2.1: Representação esquemática do processo de pulverização catódica. Adaptado de [229].	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais funções atribuídas à saliva e seus constituintes [3], [4], [17], [19]. . 5	5
Tabela 2.2: Classes de ligas de normal utilização em componentes ortodônticos não implantáveis. [38]..... 9	9
Tabela 3.1: Composição química das ligas metálicas, fornecida pelos fabricantes. 27	27
Tabela 3.2: Composição química do aço inoxidável 310 (AISI). 28	28
Tabela 3.3: Propriedades típicas do aço inoxidável 310 (AISI)..... 29	29
Tabela 3.4: Principais condições de deposição dos filmes e da intercamada de Cr: <i>Bias</i> – polarização do substrato; P_{Cr} , P_C e P_{C+W} – potências aplicadas aos alvos de cromo, carbono e carbono+tungstênio, respetivamente; Φ_{Ar} e Φ_{CH_4} – fluxo de argon e metano, respetivamente. 31	31
Tabela 3.5: Composição da saliva artificial Fusayama-Meyer modificada utilizada..... 32	32
Tabela 3.6: Condições experimentais utilizadas para a imersão das amostras de aço inoxidável 310 (AISI). Os recipientes E, J, O e T (Branco) serviram de controlos (brancos)..... 33	33
Tabela 3.7: Condições experimentais utilizadas na imersão dos componentes ortodônticos. 33	33
Tabela 4.1: Caraterísticas dos filmes em estudo: espessura, composição química (SEM/EDS) e rugosidade média (AFM), S_a . (*contaminação por Ar: ~1,5%at.)56	56
Tabela 4.2: Resultados de ICP-OES das concentrações de Ni, Cr, Fe e W decorrentes dos testes de imersão das amostras em estudo (Δt : tempo de imersão). 62	62
Tabela 4.3: Valores obtidos para as taxas de libertação de Ni, Cr e Fe após aplicação da aproximação em estudo (Δt : tempo de imersão)..... 65	65
Tabela 4.4: Composição química dos filmes em estudo após 30 dias de imersão, obtida por análise por SEM/EDS em área, e rugosidade média (S_a) para os filmes DLC e DLC:W imersos em saliva artificial de pH 2,3. 69	69

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AIBILI	Associação para Investigação Biomédica em Luz e Imagem
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DAI	<i>Dental Aesthetic Index</i>
DEM	Departamento de Engenharia Mecânica da FCTUC
DLC	<i>Diamond-Like Carbon</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FCTUC	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP-AES/ ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic/Optical Emission Spectroscopy</i>
IPN	Instituto Pedro Nunes
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ITeCons	Instituto de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico para a Construção, Energia, Ambiente e Sustentabilidade
LED&MAT	Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais
ppb	Partes por bilião
ppm	Partes por milhão
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>

SS310 (AISI)	Substrato de aço inoxidável 310 (AISI)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
UE	União Europeia
WHO	<i>World Health Organization</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

1. INTRODUÇÃO

As ligas metálicas são os materiais de eleição no fabrico de componentes para ortodontia devido à combinação de propriedades mecânicas-químicas-físicas. De facto, o recurso a aços inoxidáveis, ligas de Co-Cr ou NiTi, por exemplo, é recorrente para a constituição dos componentes dos aparelhos fixos de correção ortodôntica. Podem enumerar-se como exemplos “clássicos”: brackets, bandas molares, tubos dentários, ligaduras e fios ortodônticos. Porém, o ambiente oral é extremamente agressivo do ponto de vista da corrosão, levando à degradação física, química e biológica dos materiais. Os produtos resultantes são, assim, libertados para a cavidade oral.

A utilização de pastas ou elixires dentífricos, aliada à escovagem mecânica e ao contacto entre os componentes metálicos durante o tratamento ortodôntico, potencia o processo de corrosão *in vivo*. Por outro lado, também uma deficiente higiene oral parece contribuir para este fenómeno, contributo da atividade da microflora oral sob a forma de biofilmes sobre as superfícies metálicas. Dada a natureza química das ligas ortodônticas mais comuns, esperam-se como produtos de corrosão elementos metálicos tipicamente sob a forma iónica, de entre os quais Ni, Cr, Fe, Co, Ti e V. Estes são considerados tóxicos, interagindo com macromoléculas e células, desencadeando respostas biológicas indesejadas.

De entre os iões libertados, destaca-se os de Ni e compostos que possam ser formados. Efetivamente, o Ni e os seus compostos são considerados como carcinogénicos para humanos de acordo com a IARC, *International Agency for Research on Cancer*, não parecendo contudo existir legislação que regule a utilização deste metal nesta área médica. Diversas propriedades mutagénicas, citotóxicas e carcinogénicas têm sido atribuídas ao Ni e aos seus compostos, sendo a indução de reações alérgicas por contacto a consequência mais comum associada ao ião deste metal.

São encontrados casos clínicos de hipersensibilidade retardada, com manifestações intra- e extra-orais, cujas causas são atribuídas à libertação de Ni de componentes ortodônticos. Alerta-se, também, para a possibilidade de os casos menos graves de alergia estarem ineficientemente diagnosticados. Tal pode dever-se ao facto de os sintomas serem extremamente subtis (fácil e erroneamente atribuídos a outras causas, como sejam atividade bacteriana ou deficiente higiene oral), a interações do Ni com outros iões metálicos de igual

proveniência (tais como de Co ou Cr) ou mesmo resultante da acumulação de íons por parte do biofilme em crescimento. Todos estes efeitos levam a que os componentes de base metálica utilizados em ortodontia não satisfaçam o requisito de biocompatibilidade. Este requisito básico é imposto pela própria definição de biomaterial, mesmo que seja de primeira geração cujo foco é a bioinatividade do material quando em contacto com fluidos biológicos. Como resultado, torna-se imperativo o desenvolvimento de soluções que previnam a corrosão destas ligas e a consequente libertação de íons para a cavidade oral.

A área de Ciência e Engenharia de Superfícies apresenta-se como uma via de melhorar as interações do material com um determinado ambiente, biológico ou não, sem modificar o *bulk* do material. Uma das estratégias para modelar as propriedades de superfície passa pelo seu revestimento com filmes finos de materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos ou compósitos. Revestimentos à base de DLC, *Diamond-Like Carbon*, contam já com várias aplicações de sucesso, mesmo em diversas áreas médicas. No entanto, a sua aplicabilidade à área ortodôntica parece não estar estabelecida, embora conte já com alguns estudos *in vitro* com resultados promissores.

No presente trabalho, modificaram-se as superfícies de substratos constituídos por aço inoxidável 310 (AISI) através da deposição por pulverização catódica de filmes DLC e DLC com 10 %at. em W, ambos com intercamada de Cr. O objetivo final residiu na diminuição da libertação de íons do substrato metálico, como consequência do fenómeno de corrosão, atuando como “barreira” à sua difusão, no sentido de aumentar a sua biocompatibilidade.

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos. A Introdução pretendeu indicar as razões principais que corroborem a importância deste estudo. No segundo capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica sobre diversos assuntos relacionados com este trabalho, tais como o ambiente oral, os materiais ortodônticos de base metálica, a corrosão, suas consequências e a estratégia proposta para a evitar. No terceiro capítulo desenvolve-se o procedimento experimental e, no quarto, apresentam-se os resultados, bem como a sua interpretação e discussão. No quinto e último capítulo, encontram-se as principais conclusões do trabalho. Podem ainda consultar-se dois Anexos, compilando a informação reunida acerca de testes de corrosão de ligas metálicas ortodônticas, Anexo 1, e expondo o princípio de funcionamento da deposição por Pulverização Catódica, Anexo 2.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ambiente Oral e Ortodontia

A cavidade oral, esquematizada na Figura 2.1 em vista superficial, desempenha funções associadas à receção e início da digestão de alimentos e bebidas, bem como na fonação e na dicção, e ao sistema respiratório. Apresenta como estruturas limítrofes os palatos mole e duro, os lábios e as bochechas, destacando-se estruturas como a língua e as arcadas dentárias maxilar e mandibular. A dentição humana na infância é constituída por 20 dentes distribuídos igualmente pelas duas arcadas dentárias, sendo que entre os 17 e 25 anos são substituídos por 32 dentes definitivos (em cada arcada: 4 incisivos, 2 caninos, 4 pré-molares e 6 molares). [1]

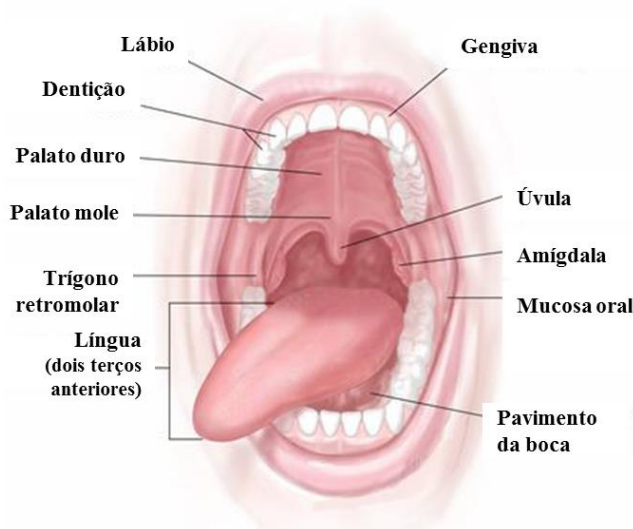


Figura 2.1: Representação da cavidade oral. Adaptado de [2].

O ambiente oral apresenta-se extremamente complexo e dinâmico, sendo a saliva o fluido que banha os tecidos moles e duros, com funções regulatórias importantes (temática abordada na próxima subsecção). Contudo, é possível encontrar variações bruscas e amplas de composição, temperatura e pH. [3], [4]

Moore *et al.* (1999) [5] investigaram a evolução da temperatura oral ao longo de 24 h em asiáticos e caucasianos, tendo obtido variações entre 5,6 e 58,5 °C (junto ao incisivo central direito do maxilar superior) e entre 7,9 a 54 °C (junto ao primeiro pré-molar do maxilar superior), apesar de a temperatura média diária se manter entre 33 e 37 °C. Existiram,

também, diminuições ou aumentos bruscos e acentuados de temperatura associados à ingestão de bebidas ou alimentos frios ou quentes, respetivamente. É referida a ocorrência de variações de 65°C em situações de ingestão de café imediatamente após um gelado. [6]

A ingestão de bebidas carbonatadas, doces e/ou ácidas levam a alterações no pH da saliva, acidificando-a significativamente (por vezes para valores de pH abaixo de 5,5), com possíveis consequências para o esmalte dentário. [7]–[9]

Também a presença de microrganismos orais, tais como bactérias e fungos, contribuem para modificações a nível da composição e do pH como resultado da sua atividade metabólica, nomeadamente aquando da formação de biofilmes (placa bacteriana), podendo ter consequências quer locais quer nas características da saliva. [3], [10] De facto, a sua atividade pode originar valores de pH locais inferiores a 5, propensos ao desenvolvimento de cáries. [11], [12] No entanto, a presença natural de microrganismos tem um impacto positivo na saúde oral, quer contra agentes patogénicos, quer na proteção química e física do esmalte dentário. [3]

A higiene oral, sob a forma de escovagem mecânica com utilização de pastas dentífricas e soluções de elixires orais, leva a alterações de pH e à diminuição do número de bactérias nesta cavidade, como tem sido reportado recentemente em artigos científicos. [13] O flúor presente neste tipo de pastas dentífricas e elixires também contribui para a manutenção e melhoramento do esmalte dentário, tornando-o mais resistente à desmineralização e dissolução. [4]

A própria ação de mastigação dos alimentos, que em indivíduos saudáveis pode atingir valores na ordem dos 750 N na zona posterior da cavidade oral [6], tem influência não só nos tecidos biológicos como também em quaisquer materiais, ou suportados ou implantados, nas arcadas dentárias.

Perante estas variações, como previamente referido, a saliva tem um papel homeostático preponderante, pelo que é necessário posicionar o seu papel.

2.1.1. Saliva

A saliva é uma solução extremamente diluída composta por cerca de 99 % de água. É maioritariamente produzida pelas glândulas submandibulares, mas as glândulas parótidas, sublinguais e salivares menores também a sintetizam embora com diferenças de composição. A saliva apresenta diversos componentes, nomeadamente iões inorgânicos (principalmente

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, F⁻, bicarbonato e fosfatos), imunoglobulinas, fatores antimicrobianos, enzimas, mucinas e produtos azotados (como ureia e amônia), ácidos gordos, glucose, albumina, hormonas, entre outros. [3], [4], [14]–[18]

Na Tabela 2.1 apresenta-se um resumo das principais funções que, direta ou indiretamente, são atribuídas à saliva.

Tabela 2.1: Principais funções atribuídas à saliva e seus constituintes [3], [4], [17], [19].

Função	Descrição	Agentes
Lubrificação, reparação e proteção dos tecidos	Atua como um “banho” seromucoso para os tecidos orais; Barreira contra agentes irritantes; Lubrificação de tecidos (moles e duros) e próteses; Ajuda na deglutição e mastigação, bem como na fonação e dicção, como lubrificante; Modula a atividade dos microrganismos orais não-patogénicos, nomeadamente o metabolismo da placa bacteriana (aparecimento de cáries); Existem evidências de que a duração de uma hemorragia nos tecidos orais é menor do que nos outros tecidos devido à ação da saliva.	Mucinas e outras proteínas.
Depuração salivar e manutenção do pH	Neutraliza ácidos, por exemplo através do tampão bicarbonato; Torna básico o pH da placa bacteriana através da metabolização da ureia pela flora microbiana e fúngica constitutiva; Modula o pH de modo a evitar a formação de condições ótimas à colonização por agente patogénicos.	Bicarbonato, fosfato, ureia, proteínas anfotéricas e enzimas.
Manutenção da integridade dentária	Controla a progressão de cáries e danificação do esmalte (pela modulação da atividade de agentes patogénicos); Mantém o equilíbrio de mineralização/desmineralização do esmalte dentário; A presença de flúor na saliva leva à formação de um revestimento semelhante à fluoroapatite, mais resistente a cáries do que a estrutura dentária nativa.	Ca ²⁺ , fosfato, flúor e proteínas diversas.
Atividade antibacteriana	Ação seletiva de agentes imunológicos e não imunológicos de base proteica, permitindo o crescimento de microflora não-carcinogénica. Entre outros mecanismos, a ação não-imunológica passa pela inibição da adesão bacteriana, viral e fúngica aos tecidos orais, nomeadamente pela agregação (<i>clumping</i>) de bactérias, controlando a colonização viral, bacteriana e fúngica.	Imunoglobulinas, enzimas e outras proteínas.
Digestão e paladar	Para além do efeito lubrificante sobre os alimentos, inicia a digestão química, nomeadamente pela ação (inicial) da enzima α -amilase sobre os glúcidos; Potencia o paladar, em especial pela sua hipotonicidade (baixos níveis de sódio, glucose, bicarbonato e ureia) e presença de diversas proteínas	α -amilase, lipases e outras proteínas.

Os valores das concentrações dos componentes da saliva estimulada e não estimulada, bem como o valor de pH, dependem de diversos fatores, tais como o tipo de alimentos ingeridos [16], [20], eventuais hábitos tabágicos [21], ingestão de bebidas alcoólicas, idade e medicação [4], género e mesmo a altura do dia (por associação a ritmos circadianos) [22]. Por exemplo, o pH de saliva não estimulada – isto é, sem ingestão de comida ou outros estímulos externos que induzam a sua produção – varia de acordo com a

taxa de produção de saliva entre 5,3 (taxa baixa) e 7,8 (pico de produção), embora permaneça normalmente apenas entre 6 e 7. [3] No entanto, como anteriormente mencionado, valores inferiores a 5,5 podem ocorrer aquando da ingestão de, por exemplo, bebidas ácidas. [7]

Esta breve apresentação das características e funções da saliva refletem a sua complexidade, a qual é ainda aumentada pelos fatores referidos nesta secção. Torna-se, portanto, infazível recriar esta miríade de condições em ambiente laboratorial, sendo necessário uma mimetização simplificada, eliminando o máximo de variáveis possível.

2.1.2. Ortodontia

A ortodontia é o ramo da medicina dentária que tem como objetivos diagnosticar, prevenir e conduzir um tratamento adequado a irregularidades faciais ou dentárias. Um destes problemas é o campo das maloclusões dentárias, pretendendo proporcionar uma oclusão funcional ótima, bem como uma harmoniosa anatomia facial e dentária em termos estéticos.

A oclusão pode ser genericamente definida como a correta relação entre todos os componentes envolvidos na mastigação, nomeadamente entre as arcadas dentárias maxilar e mandibular quando em contacto (oclusão estática dentária). [23], [24] Na Figura 2.2 apresenta-se um exemplo de oclusão “normal” (i.e., correta do ponto de vista estético e funcional). Portanto, uma maloclusão dentária consiste nos desvios considerados “normais”, estética ou funcionalmente, associado normalmente à ausência de encaixe perfeito entre os dois arcos dentários (ou, na gíria, “dentes tortos”). Podem existir várias complicações, por exemplo a nível ósseo e/ou articular, com repercussões na fala, postura, respiração e deglutição. [24], [25]



Figura 2.2: Exemplo de oclusão correta. Adaptado de [26].

Na Figura 2.3 apresentam-se esquematizados os principais tipos de maloclusões dentárias, não mutuamente exclusivas, constituindo os dez parâmetros de oclusão que servem de base ao Índice de Estética Dentária (DAI, do inglês *Dental Aesthetic Index*). Este é um dos sistemas de avaliação de maloclusões utilizados. [27].

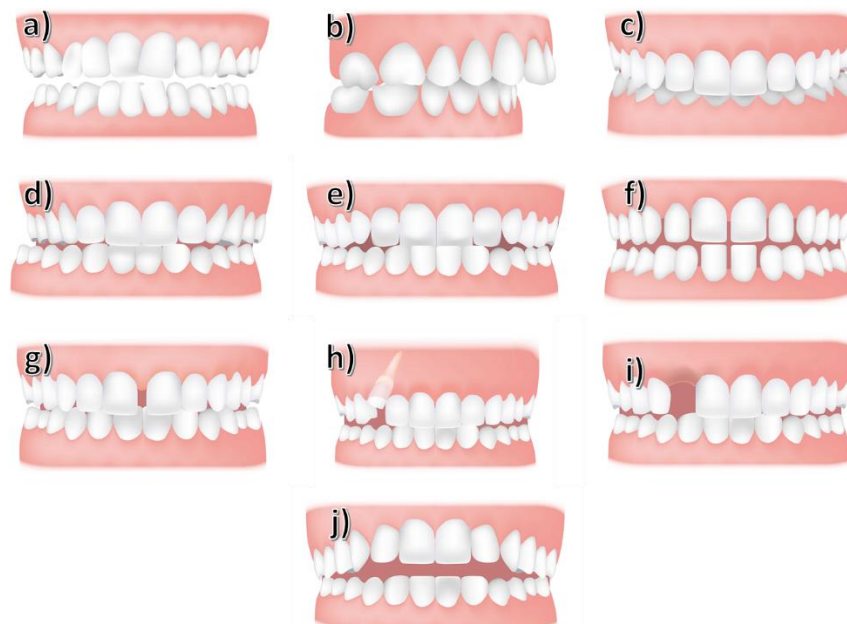


Figura 2.3: Representação dos principais tipos de maloclusões que servem de base ao Índice de Estética Dentária (DAI): a) *overcrowding*; b) *overjet*; c) *overbite*; d) *crossbite*; e) *underbite*; f) *spacing*; g) *diastema*; h) *impacted tooth*; i) *missing tooth*; j) *open bite*. Adaptado de [28].

A correção de maloclusões dentárias realiza-se geralmente à custa de aparelhos ortodônticos (removíveis e/ou fixos), frequentemente constituídos por componentes de base metálica não implantáveis, com ou sem cirurgia complementar, a fim de atingir um alinhamento harmonioso das arcadas dentárias por aplicação de tensões. Uma vez que existem materiais em contacto com um fluido biológico (saliva) e tecidos, num ambiente extremamente complexo e dinâmico, é imprescindível investigar como se comportam, entrando-se assim no campo dos biomateriais.

2.2. Biomateriais Metálicos Não-Implantáveis em Ortodontia

O termo “biomaterial” tem tido diferentes significados ao longo do tempo, desde a sua mais antiga utilização de que existe registo, no Antigo Egito há cerca de 4000 anos, embora ainda não exista atualmente apenas uma definição. [29]–[32] Todavia, e dada a corrente multiplicidade de aplicações, talvez uma suficientemente genérica seja a seguinte: “*dispositivos que entram em contacto com sistemas biológicos (incluindo fluídos biológicos), com aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas, podendo ser constituídos de compostos de origem sintética ou natural, assim como de materiais naturais quimicamente modificados, tanto na forma de sólidos quanto de géis, pastas ou mesmo*”

líquidos, não sendo necessariamente fabricados (...)”. [31] Desta forma, são contemplados quer os biomateriais implantados ou não, permanentes, temporários e/ou reabsorvíveis, bem como todos aqueles que não estão diretamente em contacto com o corpo humano, como sejam sacos de sangue ou recipientes de amostras clínicas.

A razão da não convergência numa única definição deve-se à própria coexistência de biomateriais de diversas aplicações e características específicas que cada uma requer, agrupando-se em quatro gerações distintas. A primeira geração de biomateriais, que se iniciou durante as décadas de 60 e 70 do século XX, centra-se na bioinatividade do material quando em contacto com os fluídos biológicos, não sendo desejável uma resposta de qualquer tipo do sistema biológico, mas antes a mimetização das propriedades físicas de um tecido e o substituir com o mínimo de toxicidade para o hospedeiro. Por outro lado, a segunda geração passa a contemplar a modulação da resposta do sistema biológico para atingir a sua incorporação ou absorção pelos tecidos, conferindo-lhes bioatividade ou tornando-os bioabsorvíveis, respetivamente. Com a emergência do campo multidisciplinar da Engenharia de Tecidos, foi necessário conceber biomateriais com ambas as propriedades – isto é, bioatividade e bioabsorção – levando inevitavelmente a uma quarta geração. Nesta, destaca-se o biomimetismo da matriz extracelular e das características dos tecidos biológicos, com interação a nível celular, participando o biomaterial no processo regenerativo de um tecido danificado levando à sua total recuperação da estrutura e função, por exemplo. [31], [33]–[35]

Como se entende, os biomateriais com aplicabilidade biomédica de base metálica são, na sua clara maioria, de primeira geração. [36], [37] No caso específico de materiais ortodônticos não implantáveis, as ligas metálicas ocupam uma posição central [38], com uma variedade de funções que se reflete nos diferentes tipos de componentes existentes, Figura 2.4. A título de exemplo, podem indicar-se *brackets*, fios, bandas, tubos dentários, ligaduras, aparelhos de contenção (fixos ou removíveis) ou expansores. Estes componentes excedem claramente alternativas não metálicas devido às suas propriedades físicas e mecânicas indispensáveis a esta área médica. [39]–[41]

Existem quatro grandes classes principais de ligas metálicas com aplicabilidade em componentes ortodônticos não implantáveis: aços inoxidáveis, ligas de Cobalto-Crómio, ligas de Ni-Ti e ligas de Titânio (β -Ti e outras com elevado teor em Ti), como apresentado na Tabela 2.2. Nos componentes de aparelhos fixos de correção “tradicionais”, os *brackets*

são vulgarmente constituídos por ligas de aço inoxidável, assim como os tubos bucais e as bandas molares. Já o fio ortodôntico, fixo aos *brackets*, tubos e/ou bandas por elásticos (não metálicos) ou ligaduras metálicas (por exemplo de aço inoxidável), pode variar consoante a fase do tratamento em que se encontra o paciente, sendo NiTi (liga com efeito de memória de forma) e aço inoxidável as ligas mais usadas. Não obstante, a composição dos componentes pode variar. [38], [42]

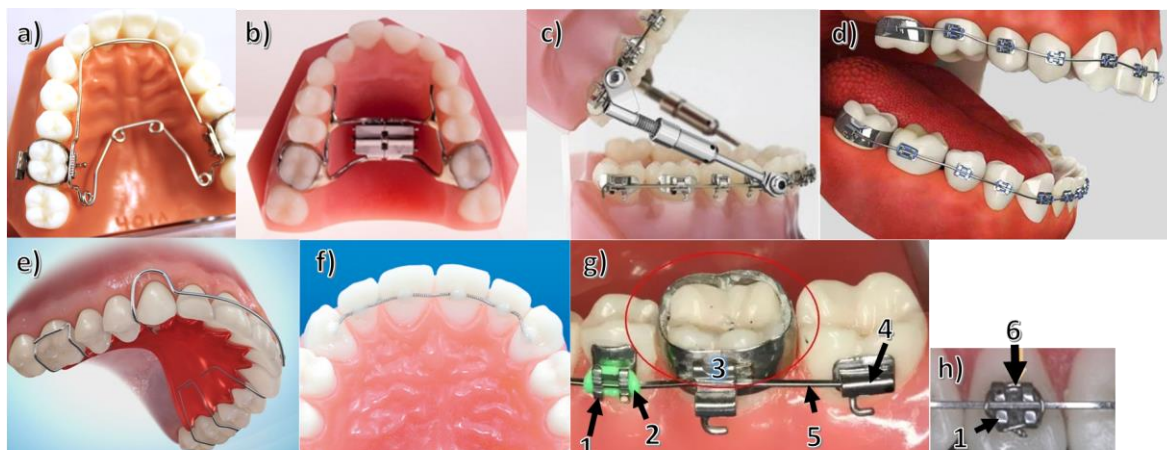


Figura 2.4: Exemplos de aparelhos e componentes ortodônticos: a) e b) expansores; c) Herbst; e aparelhos de d) correção e de contenção e) removível e f) fixo. Os aparelhos de correção mais comuns (d) são normalmente constituídos pelos componentes em g) e h): 1) *bracket*; 2) elástico (não metálico); 3) banda molar (com tubo); 4) tubo dentário; 5) fio ortodôntico; 6) ligadura metálica. Adaptado de [43]–[50].

Tabela 2.2: Classes de ligas de normal utilização em componentes ortodônticos não implantáveis. [38]

Liga	Exemplos
Aço inoxidável	AISI 303; 304; 304L; 316; 316L; 317; 630/17-4PH; 631/17-7-PH; 2205 duplex
Cobalto-Crômio	Co-Cr-Fe-Ni
Níquel-Titânio	Ni-Ti; Ni-Ti-Co-Cr
β -Titânio e outras	Ti-Mo-Sn-Zr; Ti-Al-V

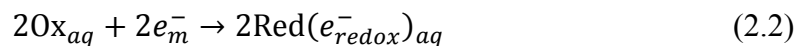
Apesar de as propriedades físicas e mecânicas das ligas metálicas utilizadas nestas aplicações serem, de uma forma geral, adequadas ao solicitado, a principal desvantagem reside na sua superfície. Apesar de classificadas como de primeira geração – o que, conceptual e idealmente, as define como inertes *in vivo* –, todas estas ligas são suscetíveis, com maior ou menor velocidade, ao fenómeno de corrosão, com consequências fisiológicas resultantes da libertação de iões com toxicidade apreciável para a cavidade oral, mesmo com modificações químicas, físicas e/ou térmicas de superfícies que por vezes são efetuadas. Por este motivo, a sua biocompatibilidade tem sido questionada. [39], [51], [52]

O fenômeno de corrosão de biomateriais metálicos em ortodontia, bem como aspetos relacionados com a toxicidade dos seus produtos, serão alvo de análise ao longo das próximas secções.

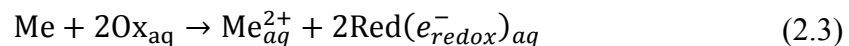
2.3. Corrosão

A norma ISO 8044:2015 (EN) define o fenómeno da corrosão como a modificação das propriedades de um metal como resultado da interação físico-química (geralmente de natureza eletroquímica) entre este e o ambiente onde se encontra, podendo dar origem a uma deterioração significativa da função do metal, do ambiente ou do sistema do qual fazem parte. [53] Embora este seja um conceito amplo e complexo, apenas irá ser abordado o caso particular de corrosão em meio aquoso, sem considerações termodinâmicas.

A corrosão de um metal em meio aquoso é um processo eletroquímico que ocorre na interface metal/solução e que compreende a “dissolução anódica” do metal, Me, (oxidação, Equação 2.1) e “redução catódica” de um oxidante (redução, Equação 2.2), $Ox_{aq} \rightarrow Red(e_{redox}^-)_{aq}$, presente em solução [54].



O mecanismo geral, para um metal ou liga que dê origem a iões bivalentes, Me^{2+} , pode ser representado pela Equação 2.3. Trata-se, portanto, de um processo de transferência de cargas entre os vários intervenientes, culminando na libertação de iões metálicos para a solução.



2.3.1. Tipos de Corrosão

O fenómeno de corrosão pode ocorrer sob várias formas, originando designações diferentes. No entanto, restringe-se a apresentação seguinte àquelas que podem efetivamente ocorrer em ambiente oral. [6] De realçar que, apesar desta classificação, existe frequentemente associação de dois ou mais tipos de corrosão. O caso particular da

biocorrosão é um bom exemplo, já que a atividade biológica pode induzir uma ou mais formas de corrosão, nomeadamente galvânica. [55]

Corrosão uniforme

Forma mais simples de corrosão, ocorrendo aproximadamente à mesma velocidade na generalidade da superfície ativa do metal ou liga, de forma mais ou menos homogénea. [53]

Corrosão intergranular

Forma de corrosão localizada que consiste no ataque preferencial nas fronteiras de grão do metal ou liga, ou em zonas adjacentes, mas não no grão em si (ou em muito menor intensidade). [53], [56]

Corrosão galvânica

Forma de corrosão como resultado da presença de dois materiais metálicos diferentes num eletrólito, em contacto ou suficientemente próximos, de tal modo que existe uma diferença de potencial elétrico capaz de induzir a corrosão preferencial do metal menos nobre (de acordo com a Série Galvânica). O eletrólito atua como meio de migração de iões, já que um dos metais atua como ânodo e o outro como cátodo. [53], [56]

Corrosão por fenda (crevice)

Forma localizada de corrosão de uma superfície metálica associada, adjacente ou numa abertura ou fenda estreita formada por essa superfície metálica e uma outra superfície (metálica ou não). [53], [57]

Corrosão por picada (pitting)

Forma extremamente localizada de corrosão que leva à formação de orifícios no metal, com a forma de “poços” (*pits*), desde a superfície do metal até ao seu interior. [53] Está muitas vezes associada a outras formas de corrosão. [56]

Corrosão por erosão

Processo conjunto pelo qual a erosão de uma superfície metálica que conduz a um aumento do fenómeno de corrosão, nomeadamente pelo aumento da taxa de corrosão eletroquímica, podendo suceder pelo fluxo de uma solução pela superfície ou por abrasão mecânica, por exemplo. [53], [56]

Corrosão sob tensão (stress corrosion cracking)

Fragilização de um metal por corrosão quando este se encontra sobre tensão num ambiente corrosivo, levando à formação de fendas. Esta pode estar associada a outros tipos de corrosão e facilitar a sua iniciação e desenvolvimento, como sejam o *pitting* ou a *crevice*, e acontece frequentemente na presença de haletos. [53], [58]

Corrosão seletiva

Corrosão de uma liga metálica em que os seus componentes reagem em proporções diferentes das quais estão presentes na liga. [53] Este fenómeno leva a que existam elementos preferencialmente libertados para o eletrólito, isto é, uma dissolução preferencial. [58], [59]

Biocorrosão

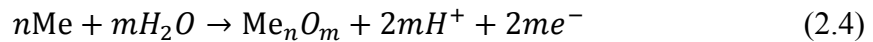
Forma de corrosão causada pela atividade direta ou indireta de microrganismos presentes no sistema, nomeadamente pela modificação das propriedades e composição do eletrólito. [56]

2.3.2. Superfícies Metálicas com Passivação Espontânea

Vários metais e ligas têm a capacidade de formarem espontaneamente uma camada extremamente fina de óxido (de apenas alguns nanómetros) à superfície quando em contacto com soluções aquosas. Esta camada externa, se atuar como barreira impermeável ao movimento de iões e eletrões, pode impedir a libertação de iões para o meio aquoso e proteger o substrato contra a corrosão eletroquímica, denominando-se camada passiva. [39], [60] Este processo, denominado de passivação, consiste num equilíbrio espontâneo de precipitação/dissolução de iões, com superfícies ativas e passivas em contacto com o eletrólito. [59]

Encontram-se descritos na bibliografia [61] possíveis mecanismos de formação, os quais não serão extensamente abordados. No entanto, e para melhor compreensão, é relevante a apresentação da sua dinâmica básica. [58] A formação de um filme passivo típico, representada na Figura 2.5, ocorre à custa de iões do metal (substrato) e de iões óxido provenientes da solução aquosa que se posicionam e combinam na interface metal/eletrólito (mecanismos A e B) após a hidroxilação da superfície. Os eletrões produzidos são consumidos por reações de redução (mecanismo C), bem como os que são gerados no

mecanismo corrosivo em superfícies ativas. De uma forma genérica, a formação de filme passivo de óxido assenta na reação de oxidação representada por:



sendo Me_nO_m o seu constituinte (óxido do metal Me). [61]

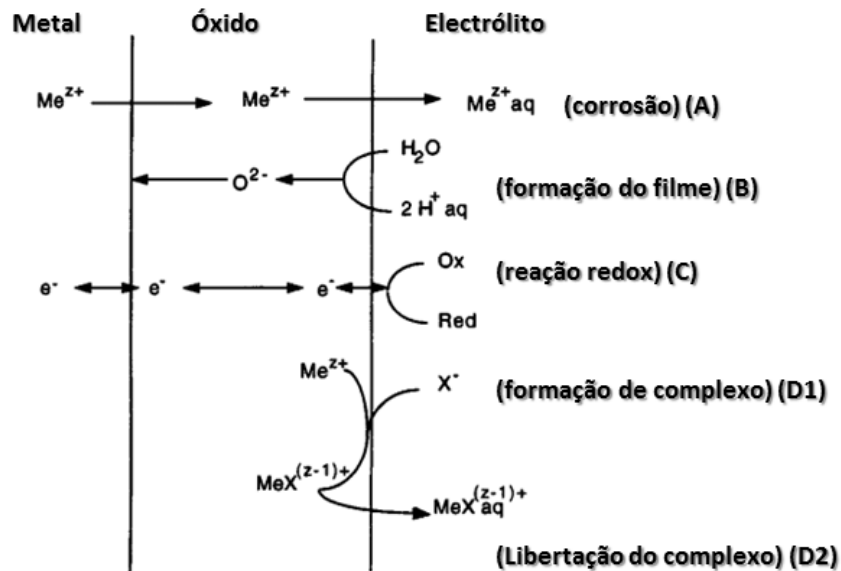


Figura 2.5: Mecanismo de formação de uma camada de óxido numa superfície metálica em meio aquoso. Adaptado de [61].

Como se entende, a composição do meio envolvente pode alterar o equilíbrio descrito, promovendo a dissolução do filme passivo. [61] Se a taxa de dissolução é maior do que a taxa de formação da camada passiva, são libertados iões do substrato para o eletrólito. Caso contrário, continuará a aumentar de espessura, até que a sua semi-condutividade permita a migração de eletrões e iões. [58], [59]

A presença em solução de aniões capazes de formarem complexos com iões metálicos do filme (mecanismo D1 da Figura 2.5), por exemplo, também promove a sua dissolução e possível exposição da superfície metálica e sua corrosão. Estes complexos abandonam mais facilmente a matriz de óxido, atuando como intermediários na migração dos iões metálicos. (mecanismo D2) [58], [62] Existem, ainda, outros fatores que afetam a composição e a espessura da camada passiva, tais como as características microestruturais (composição dos grãos) e o acabamento final (rugosidade da superfície presença de defeitos ou impurezas no filme) [63]

Os defeitos e impurezas presentes na camada passiva podem atuar como iniciadores de formas de corrosão localizada, nomeadamente por *pitting*. Esta é extremamente importante quando a superfície metálica se apresenta passivada dado que é desta forma que

a superfície metálica é exposta ao eletrólito e, portanto, ocorrer uma libertação significativa de iões metálicos. [58], [59] Também a abrasão mecânica e a atividade de microrganismos (como biofilmes) pode contribuir para o “rompimento” do filme passivo, bem como a presença de iões “agressivos” (por exemplo de cloro ou flúor). [59], [64]

2.3.3. Corrosão em Ambiente Oral e Simulação *In Vitro*

A corrosão de metais e ligas em contacto com fluídos biológicos é expectável dada a complexidade e agressividade do sistema em contacto com as suas superfícies. Parâmetros como a temperatura, o pH, a atividade de biofilmes, a presença de defeitos de acabamento superficiais e o tipo de cargas aplicadas são fatores a ter em atenção quando se projeta um qualquer biomaterial, para além da composição química do meio. Espécies como iões de hidrogénio (H^+), cloreto (Cl^-), compostos sulfídicos (S_2^-), oxigénio dissolvido e seus radicais livres, (O_2 , O^-) e proteínas carregadas, por exemplo, comumente encontradas em fluídos biológicos, têm um grande impacto no processo corrosivo. [37], [59], [62], [65]

Os produtos de corrosão são alvo de preocupação, nomeadamente a libertação de metais pesados como Cr, Fe, Ni, Co, V e Ti, tipicamente sob a forma iónica. A sua toxicidade reside usualmente na sua reatividade perante biomoléculas, como proteínas, e, em última análise, a nível celular, desencadeando respostas biológicas indesejáveis. [37], [59] O ião Cr^{4+} , por exemplo, é conhecido pelo seu efeito carcinogénico após ser reduzido e entrar para o interior de células sob a forma Cr^{3+} , interagindo com o ADN. [66] Já elevadas concentrações de Fe no sangue conduzem a alterações de biomoléculas, como lípidos, proteínas e mesmo o ADN, bem como componentes celulares. [37] Porém, os iões de Ni libertados são aqueles que merecem mais destaque dadas as suas propriedades citotóxicas, mutagénicas e hipersensitivas [6], entre outras, como abordado na secção 2.4.

As superfícies das ligas ortodônticas são submetidas a escovagem mecânica, fricção causada pela mastigação, diferenças acentuadas de temperatura, pH e composição química, atividade bacteriana com alteração local de pH e exposição a iões agressivos, como F^- , de dentífricos e elixires. Também a presença de defeitos de acabamento (como inclusões ou fendas) podem potenciar a degradação destas ligas *in vivo*. Todos estes fatores levam a que possa ocorrer, com maior ou menor probabilidade consoante o tipo de material, todos os tipos de corrosão mencionados anteriormente. A agressividade do meio poderá conduzir, também, à rotura da camada passiva e dificultar a sua regeneração. Qualquer que seja a forma

de corrosão, esta conduz sempre à libertação de iões para a cavidade oral, em maior ou menor extensão, independentemente do tipo de liga metálica. [6], [37], [59], [67]–[70]

É imprescindível, portanto, o estudo destes fenómenos e conceber estratégias que os previnam. Contudo, a simplificação *in vitro* e eliminação de variáveis é inevitável dada a complexidade ambiental *in vivo*, inclusivamente fatores não exaustivamente estudados na literatura que ainda assim podem influenciar a libertação de iões, como o uso de telemóveis. [71]

Com o intuito de simular o ambiente oral e estudar o a corrosão de metais e ligas com aplicabilidade em ortodontia, têm sido usadas e desenvolvidas diversas condições experimentais: pH, temperatura, aplicação de tensões e fricção, solução de imersão, entre outras. O fluido de imersão utilizado é um dos parâmetros que merece mais destaque, sendo maioritariamente responsável pela corrosão devido à sua formulação, a qual deve mimetizar as características da saliva natural. [18]

Para a condução de testes de imersão estática de corrosão de materiais metálicos para aplicações dentárias, a norma ISO 1027:2001 [72] (*Dental metallic materials – corrosion test methods*) indica a utilização de uma solução de 10g/L de ácido láctico + 5,85 g/L de NaCl a pH 2,30 e temperatura de 37 °C. No entanto, também refere a possível utilização de salivas artificiais, como a desenvolvida por Leung e Darvell (1991). [73] Porém, é possível concluir-se que existem outras soluções utilizadas para simulação *in vitro*, nomeadamente as soluções de Hank (0,8g/L NaCl; 0,4g/L HCl; 0,35g/L NaHCO₃; 0,25g/L NaH₂PO₄•H₂O; 0,06g/L Na₂HPO₄•2H₂O; 0,19g/L CaCl₂•2H₂O; 0,19g/L MgCl₂; 0,06g/L MgSO₄•7H₂O; 1,0 g/L glicose; pH6,9) e de Ringer (8,69g/L NaCl; 0,30g/L KCl; 0,48g/L CaCl₂; pH 6,4) [74], bem como a simples solução salina de NaCl. [70], [75]

Da consulta bibliográfica efetuada, compilada na forma tabular no ANEXO 1, verifica-se que a maioria das salivas sintéticas recorrentemente utilizadas *in vitro* são, genericamente, bastante semelhantes entre si, na sua maioria modificações das soluções reportadas em Fusayama *et al.* (1963) [76] e Meyer *et al.* (1975) [77], frequentemente apelidadas de Salivas Artificiais de Fusayama-Meyer Modificadas (ou designação similar). Parece existir uma maior frequência por este tipo de soluções relativamente aos substitutos de saliva como os referenciados [37], possivelmente devido à complexidade da formulação destas.

No que concerne ao fator temperatura, é maioritariamente selecionado o valor 37°C, facilmente obtido por colocação das amostras em ambiente controlado (estufa).

Já no caso do pH da saliva artificial, pode afirmar-se que a maioria dos estudos *in vitro* é conduzida em condições ácidas ($\text{pH} < 7$). Dos estudos compilados, apenas dois [78], [79] referem que são levam a cabo testes de corrosão eletroquímica em ambiente básico. É de realçar que a saliva de um indivíduo saudável apresenta, embora com variações, um valor de pH compreendido entre 6 e 7. [3] Porém, é inevitável recorrer a valores inferiores a 5,5 [79]–[83], simulando assim uma das consequências da atividade de biofilmes e a ingestão de alimentos ou bebidas com baixos valores de pH, por exemplo. [7]–[9], [12] Já a adição de flúor [82], presente nos produtos de higiene oral (como elixires), prende-se com a agressividade que este elemento apresenta do ponto de vista de corrosão para com os materiais metálicos utilizados em ortodontia.

Quanto aos estudos em que existe a quantificação dos iões libertados, estes variam, embora esteja sempre presente a procura por iões de Ni, refletindo a preocupação existente para com a libertação deste elemento em aplicações relacionadas com a ortodontia. Com bastante frequência pode referir-se também a avaliação da presença de iões de Cr e Fe. [80], [81], [84]–[90]

2.4. Níquel

O Níquel é o 28º elemento da tabela periódica e forma 0,008% da crosta terrestre (24º mais abundante). O estado de oxidação mais frequente é +2, sendo também, o mais importante em sistemas biológicos pela sua estabilidade em sais simples e elevada solubilidade em meio aquoso. No entanto, são também conhecidos outros estados de oxidação (de -1 a +4). É um metal dúctil e maleável com aparência branca/prateada, resistente à corrosão por água, ar ou bases, mas lentamente atacado por ácidos diluídos (por exemplo ácido hidrolórico ou sulfúrico) e rapidamente corroído por ácido nítrico. [91], [92]

O Ni é um metal presente em baixos teores (*trace metal*) em água potável, no ar, nos solos e em sistemas biológicos, sendo importante na atividade de diversas enzimas. As principais fontes naturais de libertação atmosférica e aquática de Ni compreendem a erosão de rochas, a erupções vulcânicas, os fogos florestais e ainda à atividade da própria flora. No

entanto, a libertação antropogénica associada a lixeiras e/ou inceneração, queima de combustíveis fósseis e atividades indústrias estima-se cinco vezes superior à natural.

O uso quotidiano de Ni está principalmente relacionado com a obtenção de ligas metálicas caracterizadas pela excelente relação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão e/ou temperatura passíveis de serem atingidas. Este metal também pode ser encontrado na composição de algumas tintas e revestimentos. Das várias aplicações comerciais e industriais que utilizam ou contêm Ni podem ser referidos os exemplos das moedas, joias, *piercings*, armamento diverso, pigmentos, arcos metálicos de relógios, componentes metálicos de telemóveis, partes metálicas de cintos ou soutiens, válvulas, baterias e equipamentos elétricos e eletrónicos, diversos utensílios domésticos, permutadores de calor e ainda utensílios médicos.[91], [93]–[99]

Em aplicações biomédicas, este metal de transição faz parte da formulação de maioria das bioligas metálicas (implantáveis ou não) nas áreas de ortopedia, cardiovascular e ortodontia, das quais se destacam as ligas de memória de forma NiTi (nome comercial Nitinol). [100]

2.4.1. Impacto na Saúde Humana

Em 1985, Earl Frieden [101] classificou o Ni como um metal ultra-vestigial no corpo humano e provavelmente essencial, embora já fosse levantada a questão anteriormente por F. Nielson em 1974 a partir de evidências retiradas de modelos animais. [102] Está naturalmente presente em tecidos humanos em baixas concentrações, sendo estimado um valor total de Ni não superior a 0,5 mg. Este não deve ser excedido, sob pena de acumulação em vários órgãos, como os pulmões e as glândulas suprarrenais. [103] Também está presente no cabelo, nos dentes e no leite materno, atravessando a placenta. [95], [104]–[109]

Apesar de as funções biológicas do Ni não serem totalmente claras no organismo humano, parece ser aceite por alguns autores como essencial, sendo sugeridas ou especuladas funções como a absorção intestinal de Fe, eritropoiese ou lactação. [99], [110]–[114] No entanto, esta discussão não é consensual, dando muito mais relevo à toxicidade do Ni para o organismo humano [114], [115] e não têm sido reportados efeitos da deficiência de Ni em humanos. [94], [110], [116]

Efetivamente, há muito tempo que o Ni e seus derivados são conhecidos como importantes agentes tóxicos, originando uma panóplia de efeitos patológicos na saúde humana.

A toxicidade do Ni e os seus efeitos no corpo humano dependem da forma como está presente, isto é, sob a forma de ião ou composto, e ainda do fator solubilidade. Se considerarmos que vivemos atualmente na Era dos NanoMateriais, o fator tamanho não pode ser descorado, *the size really matter*.

A IARC, *International Agency for Research on Cancer*, da Organização Mundial de Saúde (WHO) classificou, com base em dados de exposição e com especial foco em inalação em ambiente profissional, este elemento metálico, bem como todos os compostos em Ni, como **carcinogénicos para humanos**. [117]

De facto, têm sido atribuídas ao Ni propriedades mutagénicas, citotóxicas, carcinogénicas e hipersensitivas [114], [118]–[121], interferindo inclusivamente a nível do sistema reprodutor humano. [122]–[124] Existem evidências de que iões Ni²⁺ mimetizam uma situação de hipoxia, induzindo alterações na expressão génica e no metabolismo celular, sugerindo uma ligação entre este fenómeno e a toxicidade reprodutiva do metal. [122], [125]

Dos vários iões e compostos metálicos que podem ser libertados das ligas com aplicabilidade em ortodontia, os de Ni parecem levantar maiores preocupações. Como exemplo destes produtos de corrosão podem ser apontados carbonilo ou sulfito de Ni. [6]

Iões Ni (II) têm a capacidade de induzir apoptose das células epiteliais da mucosa oral em indivíduos saudáveis após uma semana de tratamento ortodôntico. [126], [127] Já tinham sido anteriormente reportadas *in vitro* alterações morfológicas em fibroblastos gengivais humanos por ação da toxicidade de iões Ni (II), nomeadamente a nível nuclear. [128] Também foi verificada a toxicidade de iões Ni (II) *in vitro* para com osteoblastos humanos num contexto de tratamento ortodôntico. [129]

Um outro efeito patológico comumente associado ao Ni é a reação alérgica por contacto. O Ni, de entre todos os metais, é o mais importante. [130] As manifestações clínicas são bem conhecidas [131] e podem incluir eritema da mucosa, estomatite, inchaço dos lábios com exantema perioral, urticária, hiperplasia gengival, descamação labial, queilite angular, eritema multiforme, periodontite e sensação de queimadura, entre outras.

Estima-se que mais de 20% da população humana seja hipersensível a este metal [114], embora com maior incidência em indivíduos do sexo feminino. [131]–[135] Os iões libertados constituem potentes alergénicos (ou haptenos), penetrando na pele e induzindo inflamação dérmica.

A exposição cutânea ao Ni acontece essencialmente por contacto com objetos, normalmente metálicos, que contêm esse elemento na sua composição ou no seu revestimento (por exemplo niquelagem - *nickel-plating*), nomeadamente joalharia, e moedas. Apesar de mínima, a absorção por esta via pode ser clinicamente importante. [94], [95]

Por este motivo, a União Europeia (UE) classifica as ligas metálicas contendo Ni na sua composição como sensibilizantes dérmicas, quando a taxa de libertação deste metal excede $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$. [136]. Ao conhecimento do autor há atualmente legislação devidamente implantada e regulada no que concerne a composições admissíveis em Ni em objetos comercializáveis, excetuando os que visam aplicabilidade médica, como seja por exemplo os *brackets* ou os fios ortodônticos [137], destacando-se:

- Hastes inseridas em partes perfuradas do corpo humano: máxima taxa de libertação de $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$;
- Bijuteria diversa, relógios de pulso, peças metálicas de vestuário e outros destinados a contacto direto e prolongado com a pele: $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$;
- Em produtos do tipo bijuteria com um revestimento sem Ni: $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ durante uma utilização.

A título de exemplo, e de acordo com a Imprensa Nacional Casa da Moeda, uma moeda de 2€, é constituída por um núcleo composto por níquel revestido com latão niquelado (teor de Ni 5%) e uma coroa de cuproníquel (teor de Ni 25%). [98] Um estudo levado a cabo por Forunier e Govers (2003) [138], num exercício de contagem de 58 moedas de 1€ e 2€, determinou que a quantidade média de Ni transferida de uma moeda para três dedos foi de $0,23 \mu\text{g}$, $0,26 \mu\text{g}$ e $0,012 \mu\text{g}$ para moedas não lavadas, lavadas e polidas, respetivamente. Isnardo *et al.* (2015) [139] também investigaram a transferência de Ni dos dedos para a face por contacto com moedas, verificando valores muito superiores do que os controlos do estudo ($14,67$ a $58,64$ ppm e $1,28$ a $8,52$ ppm, respetivamente).

Apesar do mecanismo molecular exato da reação alérgica ao Ni ainda não ser claramente conhecido – embora alvo de estudo [120], [140] –, a hipersensibilidade é uma

resposta imunitária do Tipo IV, mediada por células (ativação de linfócitos T) e tardia (dado ser necessário tempo para que a população específica de linfócitos T prolifere e produza as citocinas responsáveis pela resposta hipersensitiva). Compreende uma fase de sensibilização, em que ocorre o primeiro contacto do alergénio por entrada no corpo e consequente preparação do sistema imunitário, e uma segunda fase em que ocorre a exagerada reação alérgica. Este mecanismo pode explicar a maior incidência em indivíduos do sexo feminino, dado o maior uso de bijuteria com este metal na sua composição, como brincos ou colares. [135], [141], [142]

No que diz respeito aos tratamentos ortodônticos, e ao conhecimento do autor, não parece existir um valor de concentração de Ni referenciado a partir do qual se possa afirmar que será induzida uma reação alérgica. Porém, os produtos de corrosão, em particular os iões de Ni, podem originar inflamação dos tecidos. Estas reações podem ser sistémicas e as células sensibilizadas podem produzir uma hipersensibilidade retardada, sendo apontadas manifestações intra- e extra-orais em diversos trabalhos. [135], [143]–[147]

Um caso clínico extremo é encontrado na literatura [146], em que uma mulher de 27 anos foi intervencionada no sentido de expor os caninos do maxilar superior recorrendo a cirurgia e tratamento ortodôntico. Sem precedentes clínicos, foi-lhe colocado um aparelho ortodôntico metálico, incluindo um fio de NiTi, durante 4 meses até à cirurgia, tempo decorrido sem quaisquer manifestações clínicas. No entanto, 15 dias após a cirurgia a paciente deslocou-se ao consultório, apresentando sinais típicos de eczema e urticária na face, Figura 2.6a, e na cavidade oral. Estes sintomas melhoraram ligeiramente após terem sido removidas todas as partes metálicas e foi sujeita a um tratamento dermatológico. Efetivamente tratou-se de uma reação alérgica ao Ni despoletada pela cirurgia, que facilitou o contacto com o Ni libertado, tendo sido necessário interromper o tratamento ortodôntico durante 7 meses e recorrer a *brackets* cerâmicos e fios de NiTi revestidos (não especificado).

Outros dois casos clínicos peculiares [135], ambos em indivíduos do sexo feminino, alertam para o facto de por vezes os sintomas de hipersensibilidade serem subtis ou ausentes. Num primeiro caso, após a colocação de dois fios ortodônticos de NiTi, a paciente apresentou lábios inchados, facto bem visível e sem outros sintomas, que ficou resolvido 5 horas após a troca por fios de aço inoxidável. No segundo caso não existiram alterações da mucosa oral, mas sensação de forte desconforto, queimadura e “comichão” orofaríngea durante seis meses com episódios especialmente dolorosos de até uma hora. Duas semanas

após a troca dos fios ortodônticos de NiTi por outros de aço inoxidável, os sintomas melhoraram visivelmente, desaparecendo após dois meses.

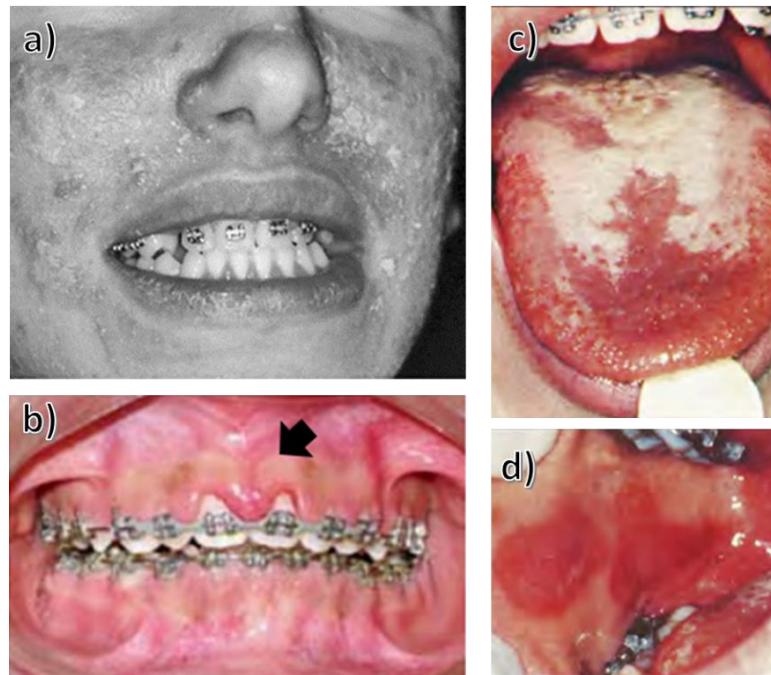


Figura 2.6: Exemplos de reações alérgicas a íons de Ni libertados de aparelhos ortodônticos de base metálica: a) eczema e urticária facial; b) hiperplasia gengival; c) lesões eritematosas na zona dorsal da língua, agravado no terço anterior; d) máculas eritematosas na mucosa oral. Adaptado de [144], [146], [147].

De realçar que os casos de reação alérgica, derivada de tratamento ortodôntico com componentes de base metálica, podem estar ineficientemente diagnosticados. Por um lado, podem ser extremamente subtis e, por outro, facilmente confundíveis com sintomas semelhantes mas de origem diferente, como a inflamação gengival causada por atividade bacteriana, como ilustrado na Figura 2.6b. Também a ação de outros metais como Cr ou Co pode induzir reações alérgicas ou potenciar a ação do Ni, o que pode explicar a ocorrência deste tipo de reações mesmo em concentrações muito baixas na cavidade oral. [144] Por outro lado, também a acumulação de íons de Ni no biofilme sobre os componentes ortodônticos metálicos [148], aumentando com a maturidade deste, pode influenciar a forma como esses íons interagem com os tecidos biológicos.

Num estudo anterior, datado de 1989 [147], uma adolescente de 14 anos relatou uma sensação de queimadura na mucosa oral alguns dias após a colocação de fios de NiTi, tendo-lhe sido prescrita medicação apropriada analgésica e anestésica, mas com a perda de 7 libras (aproximadamente 3 Kg) durante um mês devido às dores e dificuldade em comer. Verificaram-se grandes lesões nas mucosas oral e palatina, bem como na língua, e com

menor extensão na mucosa labial. Estes efeitos podem ser visualizados nas imagens da Figura 2.6c+d. Quatro dias após a remoção dos fios ortodônticos, todas as feridas sararam por completo. Este quadro clínico está de acordo com uma situação de estomatite alérgica de contacto, em especial dado o seu historial de alergia a brincos e com base nas alterações histopatológicas.

2.5. Funcionalização de Superfícies de Biomateriais

Para uma bioaplicação particular, é difícil conceber um material que reúna em si todas as propriedades requeridas. [149] Assim, a Ciência e Engenharia de Superfícies fornece soluções no sentido da alteração das propriedades de uma superfície sem modificar as propriedades do material em si (*bulk*), obtendo uma resposta desejada quando este interage com determinado ambiente. Um dos grandes focos é efetivamente o aumento da resistência à corrosão. [150], [151]

Existem variadas técnicas de modificação de superfície de biomateriais conseguidas pela modificação da sua morfologia e/ou características químicas, como ataques químicos, erosão física, modificação por plasma, entre outros. [152], [153] Uma outra via de modular as propriedades de uma superfície passa pelo seu revestimento, nomeadamente com a função de impedir o contacto direto entre a superfície e o ambiente, existindo vários materiais – poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos. [151], [154], [155] O biomimetismo, em emergência, também tem aplicado conhecimento adquirido pelo estudo das superfícies naturais ao campo dos biomateriais, com ênfase no desenho de superfícies superhidrofóbicas para biomateriais de base metálica. [156], [157]

2.5.1. Filmes de *Diamond-Like Carbon* (DLC)

Diamond-Like Carbon, DLC, engloba um conjunto de materiais constituídos por carbono metastável com mistura de ligações sp^2 e sp^3 . Estes podem aparecer, também, sob a forma hidrogenada, sendo o H um estabilizador da hibridização sp^3 e, conseqüentemente, da estrutura diamante. [158] A classificação aceite pela comunidade científica e técnica, baseada no conteúdo em H e no tipo de ligação sp^2/sp^3 , é apresentada no diagrama da Figura 2.7.

Os DLC sob a forma de filmes finos são especialmente apelativos em diversas áreas, devido ao conjunto de propriedades que se conseguem reunir, destacando-se a elevada

resistência à corrosão química e por desgaste, baixo coeficiente de atrito e baixa condutividade elétrica. Existem atualmente diversas aplicações deste tipo de filmes nas indústrias automóvel, têxtil, eletrotécnica, petrolífera (e de derivados), aeroespacial, alimentar, militar e do papel [159]–[162], bem como na área médica pela sua biocompatibilidade. [163], [164]

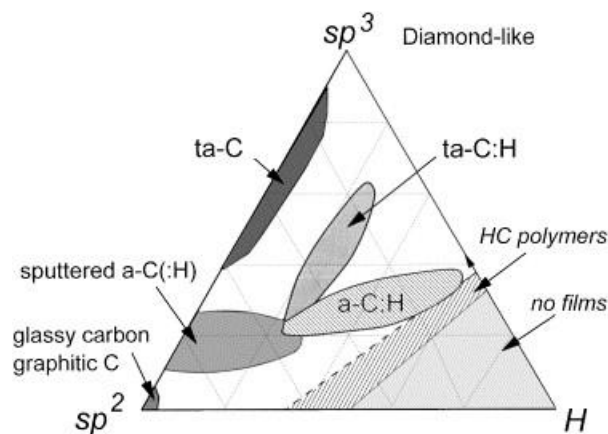


Figura 2.7: Diagrama trifásico para a classificação de materiais à base de carbono. [158].

As principais desvantagens destes revestimentos prendem-se com a baixa estabilidade térmica e a falta de adesão a substratos metálicos. Para colmatar este segundo fator, é usual a deposição de intercadas. [165]–[168] Também neste trabalho se recorreu à deposição de Cr para melhorar a adesão dos revestimentos DLC produzidos por Pulverização Catódica.

Para além da possibilidade de controlar as propriedades dos filmes pela modificação da proporção das fases sp^2 e sp^3 e da percentagem de H, é relativamente simples dopar um DLC com diferentes elementos (Si, Ti, Ag, S, N, F, Al, N, W), permitindo alcançar características mecânicas, tribológicas e químicas favoráveis à aplicação em vista. [163], [164], [166], [167], [169]–[175]

De uma forma geral, os métodos de produção de revestimentos de DLC dividem-se em dois grupos: CVD (*Chemical Vapor Deposition*, em que o precursor de carbono é um gás, geralmente um hidrocarboneto como o metano) e PVD (*Physical Vapor Deposition*, que utiliza um sólido – grafite – como precursor de carbono). Estes dois grupos subdividem-se em diversos métodos, podendo também ser combinados, resultando em materiais com características físicas, químicas e mecânicas distintas. [176]

Aplicabilidade biomédica

Os DLC são classificados como materiais biocompatíveis [163], [164], destacando-se como materiais promissores na área médica como a ortopedia, a cardiovascular, a oftalmologia e no próprio fabrico de instrumentos cirúrgicos. De facto, o revestimento de próteses ortopédicas sujeitas a elevado desgaste por movimentação relativa de partes constituintes, como em próteses de anca, apresenta-se como uma área de eleição devido ao compromisso de propriedades mecânicas, dureza-coeficiente de atrito, e químicas, elevada resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Também a hemocompatibilidade de filmes à base de DLC fazem destes materiais elegíveis para o contacto prolongado com o sangue em *stents* vasculares e válvulas cardíacas, prevenindo fenómenos como a adesão proteica e a trombogénese. [161], [163], [164], [177], [178]

No caso particular da ortodontia, e face ao apurado na bibliografia consultada no decurso deste trabalho, parece existir um menor número de estudos cujo foco seja a proteção e/ou funcionalização do material metálico base. [179]–[186] Porém, é de realçar que na última década os trabalhos nesta área têm vindo a aumentar. Existe uma expectativa elevada por parte dos investigadores quanto ao desempenho dos DLC, motivada pelos resultados positivos a nível de corrosão química e comportamento mecânico ao desgaste.

O substrato mais investigado parece ser a liga NiTi, utilizado no fabrico de fios ortodônticos. [179]–[182], [184] Tendo como objetivo a minimização da libertação de Ni da bioliga, já que o teor molar em Ni é aproximadamente igual ao de Ti, podem referir-se reduções de ~ 80% face a fios não revestidos [180], [181]. Os trabalhos destacam diferentes fatores influentes, como sejam o simples contacto com saliva artificial [180], a recriação *in vitro* do uso de dentífricos contendo flúor [184] e o efeito da escovagem durante a higiene oral. [179], [181] É ainda possível encontrar estudos do efeito citotóxico dos produtos de corrosão, onde a funcionalização da superfície do NiTi por revestimentos DLC inibe/retarda o efeito negativo do contacto da liga no crescimento de células em cultura, particularmente dos iões de Ni libertados. [180], [181] Em adição, os investigadores relatam um aumento na biocompatibilidade global substrato/revestimento.

Quanto às propriedades mecânicas dos filmes DLC, destaque-se a redução significativa do coeficiente de atrito entre fios revestidos, comparativamente a não revestidos, no contacto com *brackets* de aço inoxidável em saliva artificial, podendo atingir valores da ordem dos 70%. [184] Relativamente à adesão ao substrato, um dos principais

problemas na formação de filmes DLC, é referenciado o uso de SiC como intercamada [179]. A adesão substrato/filme é mantida mesmo após escovagem mecânica [181] e em condições de desgaste com *brackets* de aço inoxidável [184]. Já num outro trabalho relativo a filmes DLC contendo W, produzidos por RF-CVD [182], estes sofreram destacamento após 10% de deformação do fio ortodôntico, sem a utilização de intercamadas.

É ainda possível encontrar estudos sobre *brackets* de aço inoxidável funcionalizados com DLC [183], [185], [186]. O objetivo principal restringe-se à avaliação das propriedades mecânicas, nomeadamente o coeficiente de atrito entre aqueles componentes e os fios ortodônticos. Alguns estudos utilizam condições experimentais bastante similares às *in vivo*.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Como foi anteriormente mencionado, o presente estudo recai sobre 2 tipos de materiais; peças típicas constitutivas de um aparelho ortodôntico fixo e substratos em aço inoxidável revestidos com filmes do tipo DLC.

3.1.1. Componentes ortodônticos

Para o estudo da resistência à corrosão de um aparelho fixo ortodôntico, foram utilizadas vários componentes fabricados com diferentes tipos de aço inoxidável, fornecidos por gentileza pela Professora Doutora Sônia Alves em Clínica Privada. Os diferentes componentes constitutivos do aparelho fixo estão ilustrados na Figura 3.1 e a respetiva composição química encontra-se compilada na Tabela 3.1.

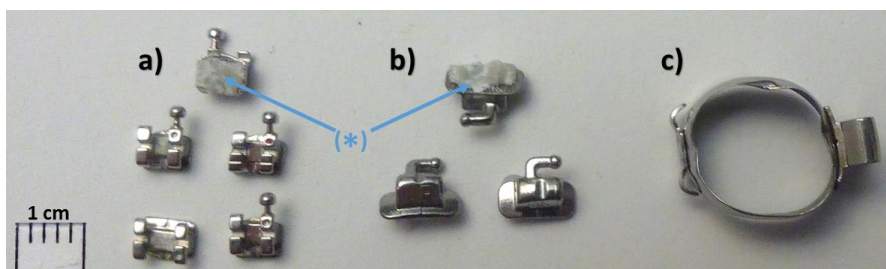


Figura 3.1: Exemplos representativos de material ortodôntico novo utilizado neste trabalho: a) *brackets*; b) tubos; c) banda. Realça-se a zona de fixação dos *brackets* e tubos recoberta com cola de normal utilização em ortodontia. (*).

Tabela 3.1: Composição química das ligas metálicas, fornecida pelos fabricantes.

Liga	Peças	Fornecedor		Cr	Ni	C	Mn	Si	Cu	Fe	Outros
SS303SE (AISI)	<i>Brackets</i>	Ormco™	Min	17,0	8,0						
			Max	19,0	10,0	0,12	2,0	1,0		Bal.	
SS305 (AISI)	<i>Bandas</i>	Ormco™	Min	17,0	8,0						
			Max	19,0	10,0	0,15	2,0	1,0		Bal.	
SS630 (AISI)	<i>Tubos</i>	Morelli®	Min	15,0	3,0				3,0		
			Max	17,5	5,0	0,07	1,5	0,7	5,0	Bal.	Nb+Ta: 0,15-0,45

O comportamento *in vitro* dos tubos e dos *brackets* foi, ainda, comparado com o *in vivo* após término de tratamento ortodôntico (2 anos). As peças fornecidas foram limpas

sequencialmente em álcool (20 min) e acetona (20 min) em banho de ultrassons antes da sua análise.

3.1.2. Filmes Finos

Substratos

O material selecionado como substrato foi o aço inoxidável AISI 310, cuja composição típica se encontra na Tabela 3.2. Embora não seja uma bioliga ortodôntica, a sua seleção deveu-se a dois fatores:

i) trata-se de um aço austenítico, como se pode concluir da análise do difratograma de XRD, Figura 3.2, referente à fase γ -Fe (ficha ICDD 31-0619), estrutura típica dos aços mencionados anteriormente;

ii) possui um teor em Ni superior ao utilizado nestas aplicações (Tabela 3.1).

A ideia foi a de aferir se os revestimentos DLC constituem ou não uma barreira à difusão de metais, principalmente ao mais preocupante, o Ni.

A Tabela 3.3 reúne algumas das principais propriedades mecânicas e físicas deste aço.

Tabela 3.2: Composição química do aço inoxidável 310 (AISI).

	<i>Composição Química (%pd.)</i>							
	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>
<i>Min.</i>	24,0	19,0						<i>Bal.</i>
<i>Max.</i>	26,0	22,0	0,25	2,0	0,045	0,030	1,50	

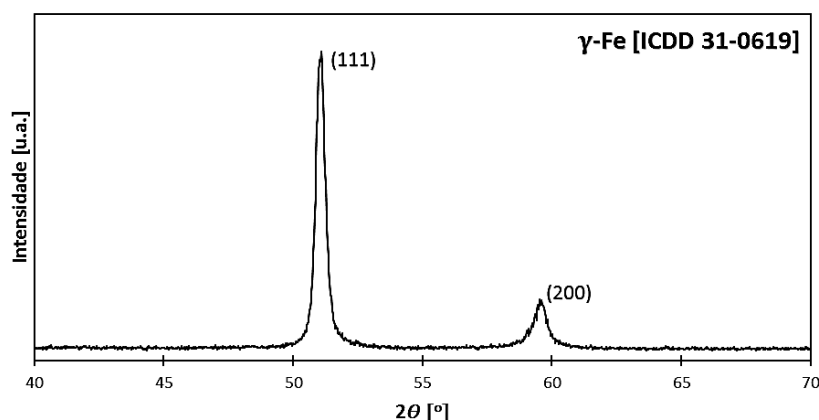


Figura 3.2: Difratograma de XRD do aço inoxidável 310 (AISI), que constitui os substratos.

Tabela 3.3: Propriedades típicas do aço inoxidável 310 (AISI).

Propriedade Mecânica/Física	Unidade	Valor
Densidade	kg/m^3	7750
Dureza (max.)	HRB	95
Módulo de Young	GPa	200
Coefficiente de Expansão Térmica (0-100°C)	$\mu m/m/^\circ C$	15.9

Os substratos utilizados no processo de deposição, de dimensões típicas de aproximadamente 9,86x9,86x1,47 mm, foram sujeitos a polimento mecânico utilizando o equipamento da Figura 3.3, modelo RotoPol-25 da marca Struers, (em modo manual) existente no Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais (LED&MAT) do Instituto Pedro Nunes (IPN). Utilizaram-se uma série de lixas de SiC de granulometria sucessivamente mais fina (240 a 2000) e, por fim, um pano de polimento com suspensão de diamante de 6 μm .

**Figura 3.3:** Equipamento utilizado para o polimento dos substratos.

Imediatamente antes da colocação dos substratos na câmara de deposição, estes foram limpos em acetona e álcool durante certa de 20 minutos, utilizando uma máquina de ultrassons. Depois de secos com corrente de ar quente foram colados no porta-amostras utilizando cola de prata.

Revestimentos

Para este estudo foram sintetizados dois tipos de revestimentos: filmes à base de carbono, a-C:H, designados por DLC, e filmes à base de carbono com adição de tungsténio, a-C:H+W, designados por DLC:W.

Para tal recorreu-se à pulverização catódica em modo magnetron reativo utilizando um equipamento TEER Coating Ltd. Pertencente ao IPN, Figura 3.4, a partir de dois alvos de C, e, no caso dos filmes DLC:W, a fonte de W foi um alvo composto de C+W com dimensões 380x175x10 mm³. A deposição incluiu ainda a utilização de um alvo de Cr (purezas > 99.9%) na produção de intercamada para ambos os revestimentos, de modo a melhorar a adesão. Na Figura 3.4c esquematiza-se o interior da câmara de deposição do

equipamento. Já na Tabela 3.4 resumem-se as principais condições de deposição utilizadas neste estudo.

A duração total do processo, com as suas várias etapas, foi de 150 min para cada um dos revestimentos, para uma pressão de trabalho de $3,2 \times 10^{-3}$ mbar. O fluxo de gás Ar, Φ_{Ar} , foi de 46 SCCM. Selecionou-se 20 rpm para rotação do substrato, que foram sujeitos a processo de limpeza em Ar com polarização negativa de -650 V. Simultaneamente ocorreu também a limpeza dos alvos, primeiramente os de C (20 min) e por fim os de C+W e Cr (20 min) recorrendo à rotação de 90° dos shutters.

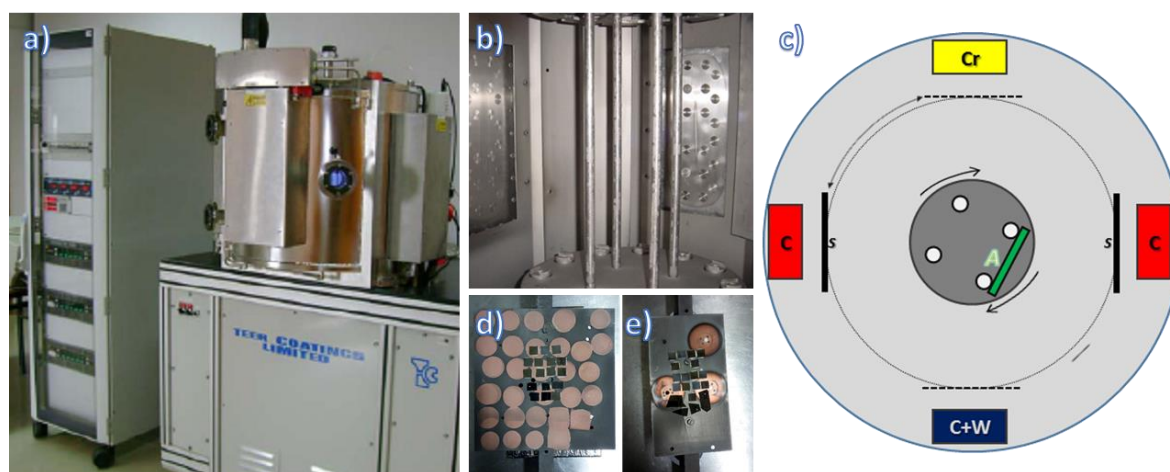


Figura 3.4: a) Equipamento utilizado na produção dos filmes; b) interior da câmara de deposição e c) representação esquemática desta; d) e e) porta-amostras relativos a filmes DLC e DLC:W, respetivamente. Legenda de figura c): C: alvo de carbono; Cr: alvo de Crómio; C+W: alvo composto de Carbono + Tungsténio; A: Porta-amostras; s: shutter.

Após a o processo de limpeza, seguiu-se a deposição propriamente dita com a formação da intercamada de Cr, com polarização do substrato de -50 V e durante 10 min, recorrendo a nova rotação dos *shutters* de forma a expor o alvo de Cr (com uma potência aplicada de 2000W, estando os restantes com este parâmetro nulo). Por último, e após a alteração gradual da potência dos alvos (10 min) e rotação dos *shutters*, foram depositados os revestimentos. Em ambos os casos, o fluxo de CH_4 , Φ_{CH_4} , foi de 10 SCCM, os substratos mantiveram a polarização de -50 V e a potência dos alvos de C selecionada foi de 1750 W. Na deposição do revestimento DLC, todos os alvos restantes apresentaram uma potência aplicada nula; já no caso do revestimento DLC:W, a potência do alvo composto C+W foi de 4000 W.

Tabela 3.4: Principais condições de deposição dos filmes e da intercâmara de Cr: *Bias* – polarização do substrato; P_{Cr} , P_C e P_{C+W} – potências aplicadas aos alvos de crómio, carbono e carbono+tungsténio, respetivamente; Φ_{Ar} e Φ_{CH_4} – fluxo de árgon e metano, respetivamente.

	Bias (V)	P_{Cr} (W)	P_C (W)	P_{C+W} (W)	Φ_{Ar} (SCCM)	Φ_{CH_4} (SCCM)
Intercâmara Cr	-50	2000	0	0	46	---
DLC	-50	0	2000	0	46	10
DLC:W	-50	0	2000	4000	46	10

Terminadas as deposições, as amostras foram então retiradas do porta-amostras, Figura 3.4d+e, e limpas duas vezes e alternadamente em acetona (20 min) e álcool (20 min) em banho de ultrassons para remoção da cola de Ag. Por fim, foram secas com corrente de ar quente e pesadas numa balança de precisão.

Na Figura 3.5 encontram-se esquematizados, em secção transversal, os tipos de amostras em estudo, isto é: RAW para as amostra em aço não polidas e não revestidas, POL respeitante às amostras em aço com uma das faces polida, DLC para as amostras com uma das face revestida com DLC e intercâmara de Cr e, finalmente, DLC:W referentes às amostras em aço com uma das face revestida de DLC:W e intercâmara de Cr.

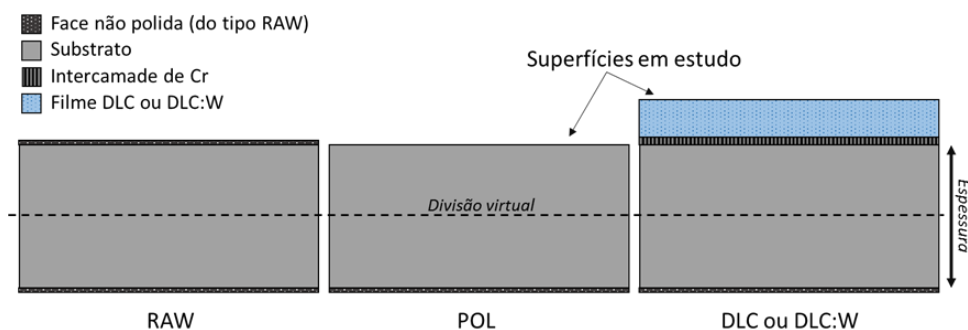


Figura 3.5: Representação esquemática em secção das amostras em estudo.

3.2. Imersão em saliva artificial

A saliva artificial utilizada neste estudo foi formulada no centro AIBILI, Associação para Investigação Biomédica em Luz e Imagem, em Coimbra. A composição utilizada, Tabela 3.5, é semelhante às comumente utilizadas em testes de imersão. Foram ainda selecionados dois pHs diferentes, a 6,8, valor próximo do pH fisiológico normal da cavidade oral referido na literatura, e pH 2,3, dando cumprimento à norma ISO 10271:2001 [72]. Este último meio permitiu, também, ser uma situação extrema, simulando condições de acidez

local que se formam como resultado da ingestão de alguns tipos de alimentos ou bebidas, atividade bacteriana, etc.

Tabela 3.5: Composição da saliva artificial Fusayama-Meyer modificada utilizada.

Concentração (g/L de água desionizada)						
NaCl	KCl	CaCl ₂ · 2H ₂ O	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ S · 9H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	HCl [1M]
0,4	0,4	0,795	0,78	0,05	1	Até pH 6,8 ou 2,3

O fator temperatura não foi controlado, mas os testes de imersão foram conduzidos à temperatura ambiente e no escuro, em frascos de polipropileno, como se ilustra na Figura 3.6



Figura 3.6: Frascos utilizados para os testes de imersão: a) dos componentes ortodônticos reais (caso de pH 6,8, similar para pH 2,3); e b) das amostras de SS 310 (AISI).

Importa referir que as amostras imersas foram agitadas uma vez por dia, de modo a evitar a formação de sedimentos, condição propícia na solução de pH 6,8, tal como foi reportado por Al-Hity et al. (2007) [81].

Um total de 35 amostras de aço inoxidável 310 (AISI), com e sem revestimento, foram imersas em saliva artificial (16 frascos, Figura 3.6b). Selecionou-se um volume mínimo de solução de 50 mL, Tabela 3.6, bem uma razão de 1 cm² de amostra por 10 mL de solução, em conformidade com outros autores [187]. O processo de imersão compreendeu dois tempos distintos, 7 e 30 dias.

Este conjunto de amostras compreende 8 do grupo RAW, 8 do grupo POL, 10 do grupo DLC e 9 do grupo DLC:W. Como referência, utilizaram-se as soluções de saliva artificial como preparadas, denominadas neste trabalho de ensaios brancos.

No final do tempo de imersão respectivo, as amostras foram limpas em álcool (5 min) em banho de ultrassons, secas em corrente de ar quente e pesadas em balança de precisão.

Tabela 3.6: Condições experimentais utilizadas para a imersão das amostras de aço inoxidável 310 (AISI). Os recipientes E, J, O e T (Branco) serviram de controlos (brancos).

Recipiente	Tempo (dias)	pH	Amostra	Quantidade	Área (cm ²)	V _{solução} (mL)
A	7	2,3	DLC:W	2	5,00	50,0
B			RAW	2	5,04	50,4
C			POL	2	5,03	50,3
D			DLC	2	5,00	50,0
E			Branco			50,0
F		6,8	DLC:W	2	5,00	50,0
G			RAW	2	5,05	50,5
H			POL	2	5,00	50,0
I			DLC	3	7,35	73,5
J			Branco			50,0
K	30	6,8	DLC:W	2	5,00	50,0
L			RAW	2	5,04	50,4
M			POL	2	5,02	50,2
N			DLC	2	5,00	50,0
O			Branco			50,0
P		2,3	DLC:W	3	7,42	74,2
Q			RAW	2	5,05	50,5
R			POL	2	5,02	50,2
S			DLC	3	7,46	74,6
T			Branco			50,0

Nota: incerteza na área assumida como $\pm 0,01 \text{ cm}^2$ e no volume de saliva, V_{saliva} , de $\pm 0,1 \text{ mL}$.

Os *brackets* (10), as bandas (2) e os tubos (8) foram limpas em álcool (10 min) em banho de ultrassons, secos com corrente de ar quente, pesados e igualmente imersos em saliva artificial no interior dos frascos de polipropileno, Figura 3.6a, tal como indicado na Tabela 3.7, e respeitando um rácio de cerca de 0,02 g de componente por cada mL de saliva artificial.

Tabela 3.7: Condições experimentais utilizadas na imersão dos componentes ortodônticos.

Recipiente	Tempo (dias)	pH	Peças imersas	Quantidade	m (g)	V _{saliva} (mL)
1A	30	2,3	<i>Brackets</i>	5	0,3567	15
1C			Banda	1	0,4117	17
1E			Fio	1	0,2191	35
2A		6,8	<i>Brackets</i>	5	0,3607	15
2C			Banda	1	0,4165	17
2E			Fio	1	0,2167	35

Nota: incertezas na massa, m , assumida como $\pm 0,0001 \text{ g}$ e no volume de saliva, V_{saliva} , de $\pm 1 \text{ mL}$.

A zona dos *brackets* e dos tubos que serve de zona de fixação aos dentes foram recobertas com cola usada para esse fim *in vivo* por forma a minimizar a libertação de iões por essa superfície e, assim, existir uma aproximação à realidade intraoral; já no caso das bandas, esse efeito não foi simulado devido ao facto de a área em contacto variar significativamente de paciente para paciente. [88]

Cada conjunto de peças foi submerso nas duas soluções durante 30 dias. Finalizado este tempo, foram novamente limpas em álcool (5 min) em banho de ultrassons, secas com corrente de ar quente e pesadas em balança de precisão.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Microscopia Ótica

A microscopia ótica recorre à luz visível e a um sistema de lentes por forma a construir uma imagem aumentada do objeto em análise. [188]

Muito resumidamente, o conjunto de lentes que forma a objetiva recolhe a luz que provém da amostra (incidida sobre esta, no caso do presente trabalho) produz uma imagem real e aumentada do objeto que a ocular (outro conjunto de lentes) amplia, fornecendo uma imagem virtual a ser recebida pelo olho humano ou pelo sistema de aquisição de imagem.

O equipamento utilizado neste trabalho, Figura 3.7, encontra-se no Laboratório de Tecnologia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, sendo o modelo *DM 4000 M LED* da marca *Leica Microsystems* com *software* de aquisição e processamento de imagem *LAS (Leica Application Suite) V4.5*.

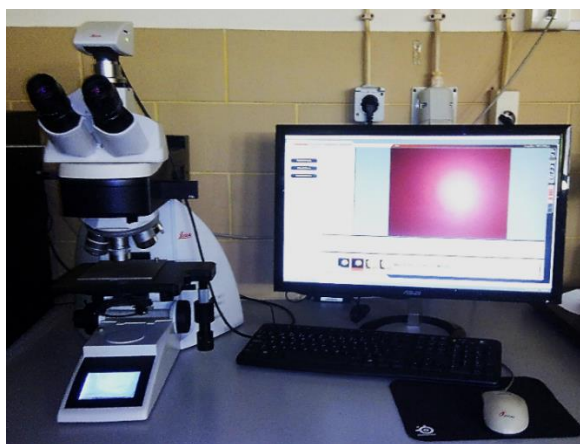


Figura 3.7: Microscópio ótico utilizado neste trabalho.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) acoplada

A Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) permite a obtenção de imagens com uma gama de ampliações muito mais elevada do que na microscopia ótica (geralmente de 10x a 1000000x). [189], [190]

O princípio de funcionamento prende-se com o bombardeamento em vácuo da amostra a analisar com feixe de eletrões – emitidos por aquecimento termo-iónico de um filamento, acelerados por diferença de potencial na ordem dos kV e direcionados por lentes eletromagnéticas – que “varre” a superfície sequencialmente. Ocorre então interação do feixe com zonas superficiais da amostra (geralmente até cerca de 30 nm) e emissão de vários tipos de radiação, apresentando-se na Figura 3.8a os principais fenómenos. Os eletrões secundários e retrodifundidos são então detetados, fornecendo informação que, processada por software, permite a visualização de uma imagem topográfica.

Os eletrões secundários, resultantes de interações inelásticas entre eletrões de alta energia com eletrões de baixa energia de ligação nos átomos da amostra, são aqueles que apresentam maior interesse para análise morfológica, dado que a profundidade onde são emitidos é relativamente reduzida (apenas algumas dezenas de nanómetros).

Os eletrões retrodifundidos são produzidos por interações elásticas de eletrões do feixe com núcleos dos átomos na amostra e têm elevada energia e uma grande profundidade de escape. A intensidade dos eletrões retrodifundidos aumenta com número atómico Z dos átomos presentes, o que permite visualizar o contraste químico entre elementos leves e pesados.

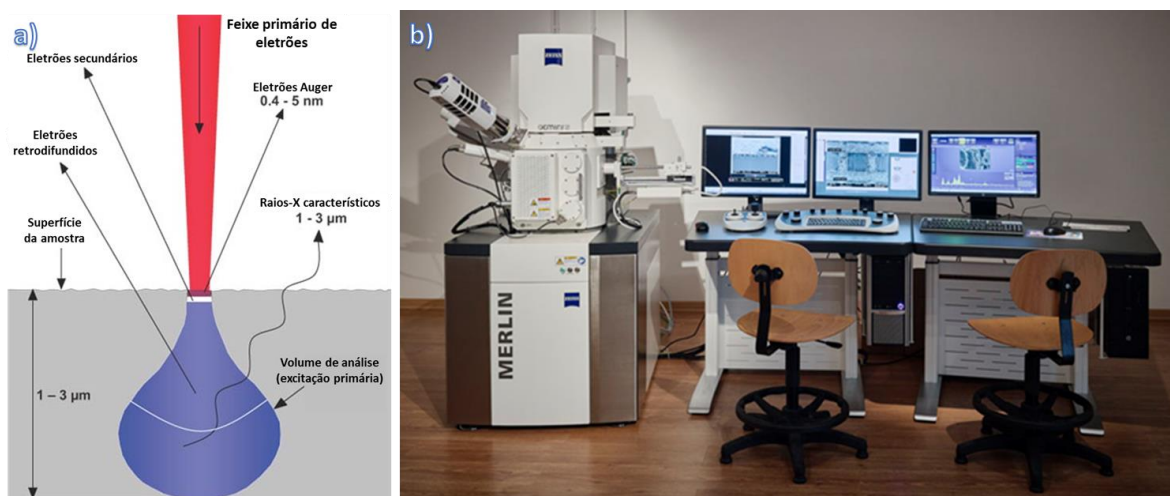


Figura 3.8: a) Principais fenómenos resultantes da interação do feixe de eletrões com a amostra de análise em SEM/EDS; adaptado de [191]. b) Equipamento SEM/EDS utilizado.

É também possível efetuar a análise de secções transversais cortando ou fraturando previamente a amostra, permitindo assim a caracterização de filmes (como no presente trabalho). Acoplando a técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) torna-se possível a detecção de raios-X característicos de átomos presentes na amostra a analisar, emitidos como resultado da remoção de elétrons de orbitais próximas dos núcleos por colisão e consequente desexcitação. Por conseguinte, permite a análise semi-quantitativa da superfície, podendo obter-se espectros de energia e mapas de composição elementar da área considerada.

No presente trabalho utilizou-se um microscópio ZEISS Merlin de alta resolução com acoplamento de sistema de EDS da Oxford Instruments, Figura 3.8b. Este equipamento pertence ao LED&MAT, IPN.

3.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O princípio do funcionamento da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) encontra-se esquematizado na Figura 3.9a. O cantilever, possuindo na extremidade inferior a ponta, compreende um movimento de varrimento sobre a superfície da amostra nas coordenadas x e y, recorrendo à aplicação de diferenças de potencial um conjunto de piezoelétricos, bem como o ajuste da coordenada z, com um outro piezoelétrico por *feedback*. Este mecanismo rege-se pela reflexão de um feixe LASER na extremidade superior do cantilever e posterior detecção e análise do feixe num detetor fotodíodo e eletrónica associada, respetivamente. Permite, assim, quantificar deflexões do cantilever por interação com a superfície e a sua topografia.

As interações medidas pelo equipamento consistem em forças de diferente natureza, como mostrado na Figura 3.9b. Partindo de uma posição afastada, e à medida que se aproxima da superfície, a ponta interage com a superfície através de forças predominantemente atrativas (Van der Waals). No entanto, continuando a aproximação à superfície – até à ordem dos Å – predominam as forças de repulsão geradas entre as orbitais eletrónicas dos átomos da superfície e da ponta. Existem três tipos básicos de funcionamento: modo de contacto (predominantemente forças repulsivas); modo de não contacto (forças atrativas); e intermitente ou *tapping* (regime misto de forças).

No modo intermitente, o cantilever é colocado a oscilar perto da sua frequência de vibração livre (ressonância), sendo que a ponta toca momentaneamente na superfície da

amostra em cada ciclo oscilatório e distanciando-se o suficiente por forma a predominarem ciclicamente forças repulsivas e atrativas, respetivamente. É possível obter mapas topográficos e de fase, sendo os primeiros devidos à variação de alturas dada pelo mecanismo de *feedback* de controlo da coordenada z, e os segundos pelo registo da variação da frequência de oscilação do cantilever derivados à presença de heterogeneidades a nível de composição química ou outras propriedades, nomeadamente cristalinidade.

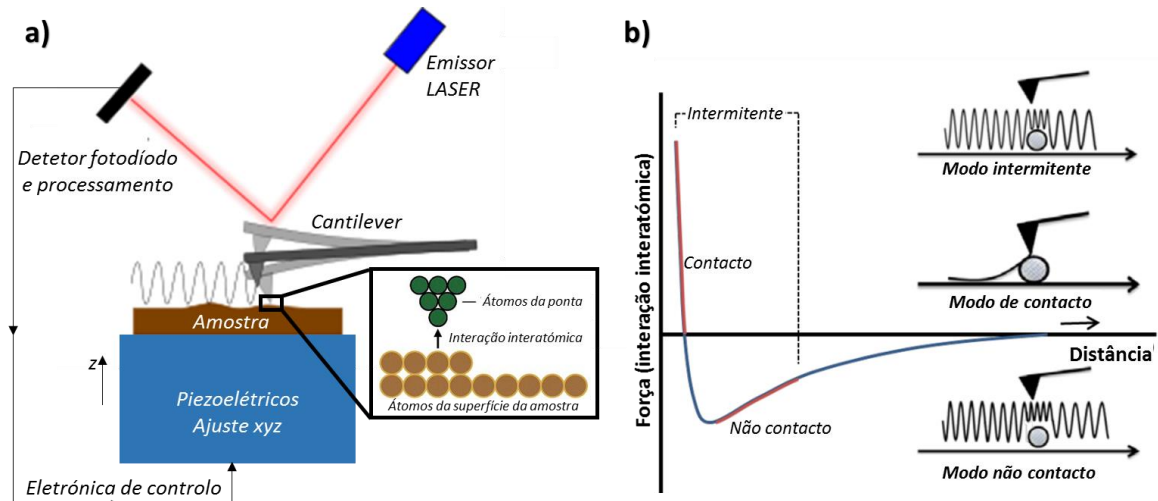


Figura 3.9: a) Representação esquemática do funcionamento da técnica de AFM; b) interações envolvidas em cada modo. Adaptado de [192]–[194]

No presente trabalho, recorreu-se ao microscópio Veeco diInnova, com cantilever de Si com revestimento de Al na sua parte superior para maximizar a reflexão do feixe LASER, frequência de vibração 200-400 kHz e ponta de raio inferior a 10 nm, em modo intermitente. Utilizou-se o Software *Gwyddion* para o processamento dos dados.

3.3.4. Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de Difração de Raios-X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*) permite a avaliação não destrutiva da estrutura atômica dos materiais, nomeadamente a nível da estrutura cristalina e da composição fásica. [195], [196] Para tal, é feito incidir um feixe de radiação eletromagnética na zona espectral de raios-X, com comprimentos de onda conhecido e da mesma ordem de grandeza das dimensões atômicas e das distâncias interatômicas – em particular das distâncias interplanares numa rede cristalina. Um detetor recolhe a intensidade da radiação com a montagem esquematizada na Figura 3.10a.

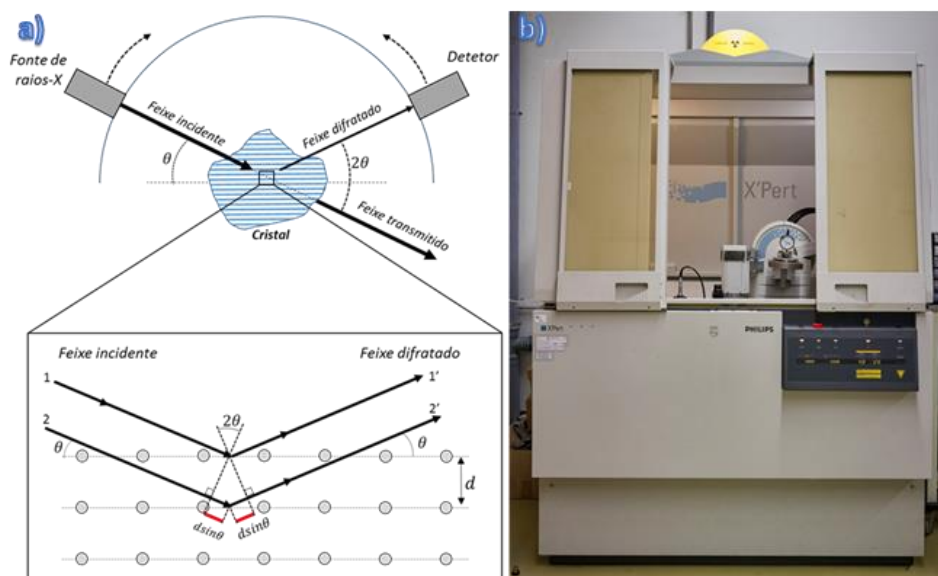


Figura 3.10: a) Esquema bidimensional do princípio de funcionamento da técnica XRD; b) equipamento utilizado neste trabalho.

Quando a radiação monocromática incide numa estrutura cristalina ocorrem reflexões parciais das ondas nos planos atômicos que os constituem, interferindo entre si e constituindo o feixe difratado. Esta interferência pode ser construtiva quando ocorre em direções bem definidas e obedece à chamada Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

onde $n\lambda$ representa um múltiplo inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$) do comprimento de onda λ da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar definida pelos índices de Miller (hkl) e θ o ângulo difração, isto é, aquele que é formado entre o plano de incidência e a direção do feixe refletido (ou incidente). Esta lei representa-se esquematicamente na Figura 3.10a. O raio refratado $2'$ percorreu um caminho óptico superior ao do $1'$, sendo essa diferença expressa por $2d_{hkl}\sin\theta$, Equação 3.1, e correspondendo à diferença de fase entre os dois. A Lei de Bragg define que existe interferência construtiva quando o caminho óptico percorrido (ou seja, a diferença de fase introduzida), para a mesma direção, é um múltiplo inteiro de λ . Não sendo satisfeita esta relação, o feixe difratado terá intensidade muito baixa como resultado de uma interferência não construtiva.

Os difratogramas de XRD foram obtidos por recurso ao difratômetro X'Pert MPD da marca Philips disponível no IPN, Figura 3.10b, com radiação de Co ($K_{\alpha 1} = 1,78896\text{\AA}$ e $K_{\alpha 2} = 1,79285\text{\AA}$), tensão de 40 kV, intensidade de corrente de 35 mA e intervalo de difração de $35^\circ < 2\theta < 75^\circ$.

3.3.5. Goniometria de Ângulos de Contacto

O ângulo de contacto entre um líquido e uma superfície sólida está relacionado com o fenómeno de molhabilidade, ou seja, o quão bem o líquido é capaz de molhar essa superfície, resultado do equilíbrio entre forças de coesão das moléculas de líquido e a adesão líquido/sólido. Por outras palavras, estes dois conceitos indicam a afinidade que existe (ou não) entre o líquido e a superfície quando em contacto. [197]

Quando uma gota de líquido se encontra sobre uma superfície, Figura 3.11, existe um equilíbrio entre as tensões superficiais nas interfaces líquido/sólido, líquido/gás e sólido/gás, mantendo a sua forma. O ângulo de contacto, θ , é aquele que a tangente à superfície da gota faz no ponto em que esta contacta com a superfície sólida e o seu valor pode ser calculado de acordo com a equação de Young, Equação 3.2, sendo $\sigma_{s/g}$, $\sigma_{s/l}$ e $\sigma_{l/g}$ as tensões superficiais sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás, respetivamente. [197]–[199] A composição química e a rugosidade da superfície, bem como as características do líquido, definem estes parâmetros. Quanto maior o valor de θ , mais hidrofóbica é a superfície e, de uma forma geral, menor a sua apetência para sofrer corrosão. [200], [201]

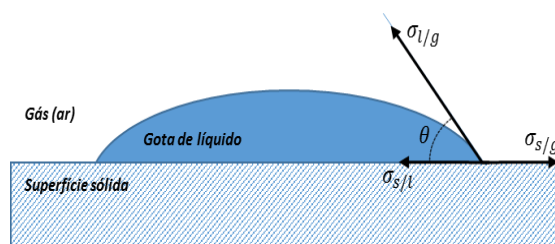


Figura 3.11: Representação de gota formada numa superfície, com indicação das tensões superficiais envolvidas na formação do ângulo de contacto θ .

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{s/g} - \sigma_{s/l}}{\sigma_{l/g}} \quad (3.2)$$

No presente trabalho foi utilizado o equipamento *Contact Angle System OCA* da *dataphysics*, com a versão de *software SCA20 2.05 English* (2002), disponível no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra e apresentado na Figura 3.12, a fim de avaliar o ângulo de contacto em condições estáticas. Para as medições, de ângulo de contacto encheu-se a seringa de Hamilton com água destilada ou saliva artificial de pH 2,3 (a saliva artificial de pH 6,8 não foi testada dado sedimentar). No caso da água como líquido de teste, recorreu-se a pelo menos duas amostras com um total de pelo menos cinco valores adquiridos de cada tipo de superfície (dos grupos DLC e DLC:W, sujeitas ou não a imersão em saliva artificial). Já no caso das medições usando saliva artificial de pH

2,3 para solução de teste, não se efetuou a aquisição nas amostras que estiveram imersas em saliva artificial de pH 6,8.

Para a medição, foi colocada uma amostra da superfície a analisar, entre a câmara e a fonte de luz, sob a seringa de Hamilton, Figura 3.12, deixou-se cair uma gota de 10 μ L do líquido de teste e procedeu-se à aquisição de uma fotografia. Após definir a linha de base, é possível, por algoritmos de processamento de imagem intrínsecos ao *software*, calcular o ângulo de contacto entre o líquido e a superfície, bem como o erro associado.

De referir que, devido às dimensões de cada amostra, apenas foi possível formar uma gota sobre a superfície e fazer uma medição de ângulo de contacto, tendo por isso sido necessária a reutilização das amostras. Assim, antes de qualquer medição as amostras foram lavadas com álcool em banho de ultrassons durante cerca de 1 minuto e secas com corrente de ar quente.

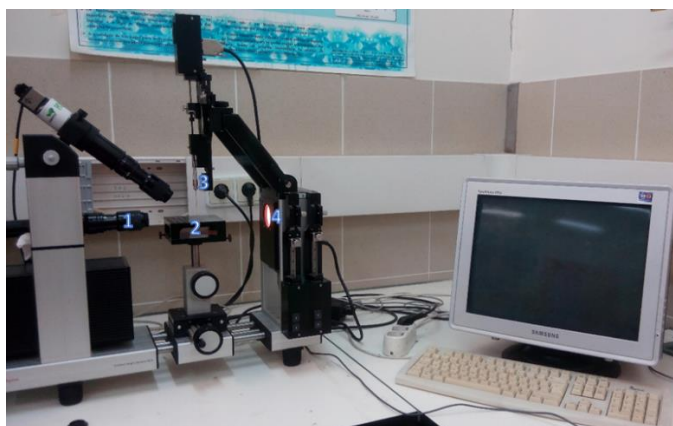


Figura 3.12: Equipamento utilizado para a medição de ângulos de contacto. 1) câmara de aquisição de imagem; 2) suporte para amostra; 3) seringa de Hamilton; 4) fonte de luz.

3.3.6. Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES/ICP-AES)

A técnica de Espectrometria de Emissão Ótica (ou Atómica) por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES ou ICP-AES, do inglês *Inductively Coupled Plasma – Optical/Atomic Emission Spectroscopy*) permite quantificar elementos em diversos tipos de amostras com concentrações da ordem de partes por bilião (ppb). [202], [203]

O funcionamento genérico desta técnica encontra-se esquematizado na Figura 3.13a. A amostra, na forma líquida, entra no nebulizador onde é convertida em aerossol com recurso a um fluxo de Ar, seleccionando-se na câmara de nebulização apenas gotas de dimensões analiticamente úteis, sendo as restantes eliminadas através do dreno. Este passo é de extrema importância para que os processos seguintes sejam eficientes, nomeadamente ao nível da

estabilidade do plasma (produzido por passagem de Ar por uma série de tubos de quartzo concêntricos e aplicação de um campo radiofrequência gerado por bobinas de indução).

Quando em contacto com o plasma, as gotas que constituem o aerossol sofrem um conjunto de processos devido às altas temperaturas atingidas pelo plasma (aproximadamente 10000 K na zona mais quente): remoção do solvente, vaporização (decomposição de partículas de sais), atomização (dissociação em átomos) e excitação atômica ou iônica por transição de elétrons para níveis energéticos mais elevados – ou mesmo remoção – devido a processos de absorção e colisão. Finalmente, existe desexcitação eletrônica com emissão de radiação característica dos níveis energéticos atômicos ou iônicos envolvidos.

A detecção dos fotões emitidos e processamento dessa informação permite identificar os elementos presentes na amostra, já que o comprimento de onda associado às emissões é característico do elemento, podendo ser consideradas diferentes linhas espectrais. Por outro lado, a quantificação é levada a cabo com curvas de calibração previamente obtidas com recurso a soluções-padrão de concentrações conhecidas do(s) elemento(s) de interesse.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento da marca *PerkinElmer*, modelo *Optima 8000 Series*, pertencentes ao ITeCons, Figura 3.13b. As amostras líquidas – soluções de saliva artificial – sofreram um processo de preparação (antes da determinação elementar dos metais) em que se adicionou de 1 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3 a 65%) por cada 5 mL de solução. Posteriormente fez-se diluição para um volume final de 10 mL com HNO_3 a 0,5 %. As amostras foram, assim, diluídas no mínimo duas vezes. A determinação das concentrações recaiu sobre Fe, Cr e Ni, em simultâneo, tendo sido também determinada a concentração de W separadamente.

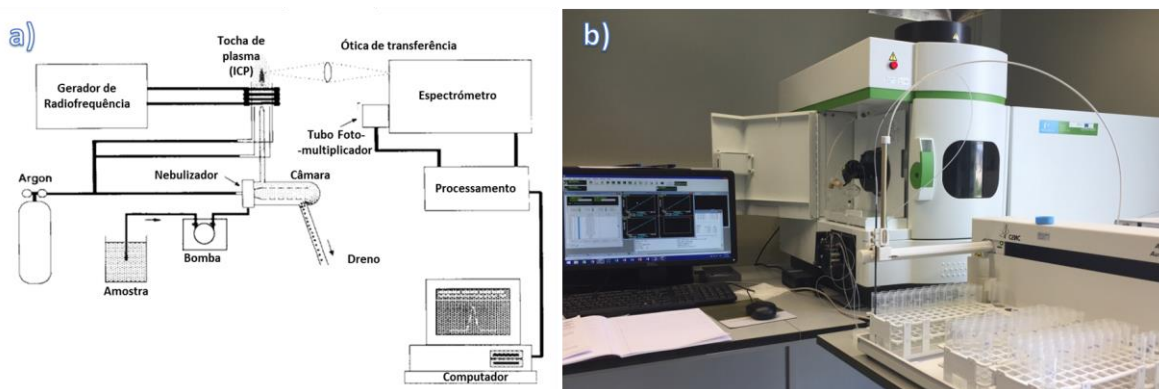


Figura 3.13: a) Representação esquemática do funcionamento da técnica de ICP-OES, adaptado de [202]; b) Equipamento utilizado no presente trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e é feita a respetiva interpretação e discussão. O objetivo principal deste trabalho é avaliar se a deposição de filmes DLC, por pulverização catódica, constitui um modo eficaz à retenção de iões metálicos provenientes da corrosão de bioligas utilizadas em componentes de aparelho fixo ortodôntico.

Assim, o capítulo inicia-se pelo estudo do comportamento das várias peças constitutivas de um aparelho fixo em saliva sintética e após tratamento clínico, e, posteriormente, são apresentados os resultados relativos ao comportamento de revestimentos DLC em condições similares à da implementação de um material na cavidade oral.

4.1. Comportamento de componentes ortodônticos

Como foi mencionado anteriormente no capítulo 3, após seleção de diferentes componentes do aparelho fixo, brackets, bandas e tubos dentários, estes foram imersos durante 30 dias em duas soluções de saliva sintética de Fusayama-Meyer a pHs diferentes, à temperatura ambiente e no escuro.

Brackets

A composição química de um *bracket* no estado como fornecido, obtida por EDS, Figura 4.1a, é similar à indicada pelo fornecedor (ver Tabela 3.1). Refira-se a contaminação pelos elementos leves (C+O = 6%), a presença de cobre (Cu ~ 2%) e o menor teor em Ni, 4% relativamente a 8-10% como fornecido.

Após 30 dias de imersão, os *brackets* imersos em saliva artificial de pH 6,8 não apresentaram alterações morfológicas superficiais relevantes, comparativamente à sua condição não imersa. O mesmo não foi observado após 30 dias em solução a pH 2,3. Como se pode concluir da análise das micrografias SEM mostradas na Figura 4.1b, existe claramente a formação de uma camada externa que, devido às áreas de descolamento existentes, parece ter pouca adesão ao *bracket*.

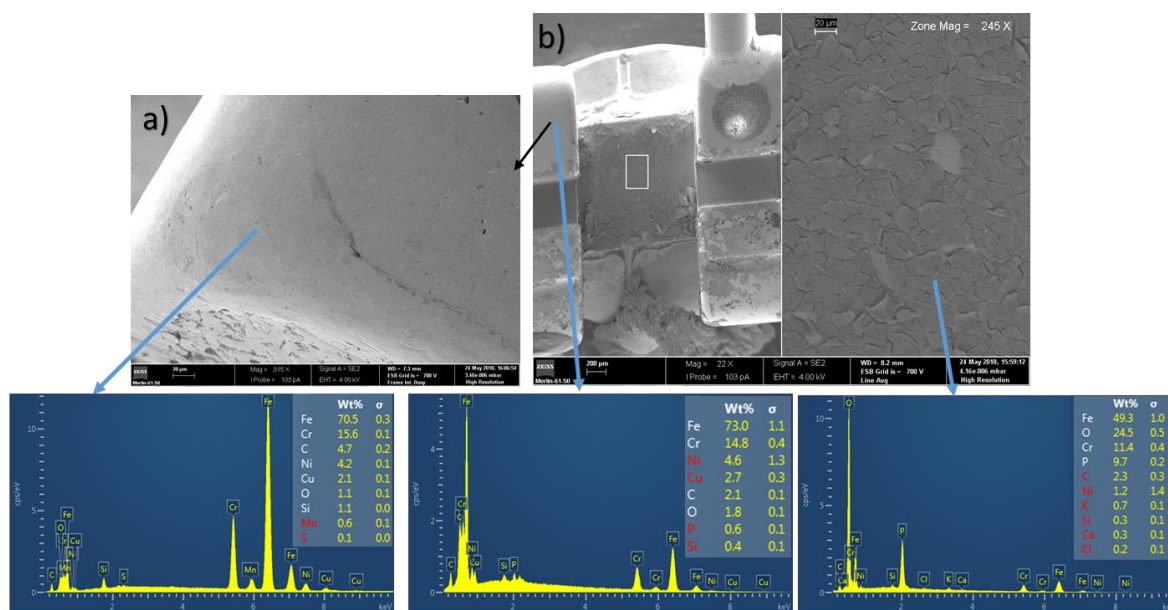


Figura 4.1: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície metálica dos *brackets* a) novo e b) após a imersão durante 30 dias em saliva artificial de pH 2,3.

A quantificação elementar por microanálise por raios-X a esta camada, Figura 4.1b, revelou que o pico mais intenso corresponde ao O, seguido pelo P (~10 %pd.) e em menor concentração outros elementos constitutivos da saliva, Ca, Cl e K (< 1 %pd). No que concerne os metais provenientes do aço, Fe, Cr e Ni, também se podem observar os respectivos picos.

A comparação das distribuições elementares, Figura 4.2, associada a cada cor, é compreensível. Trata-se pois de um filme rico em P, O e Cr, e a distribuição de Ni e Fe é mais intensa à superfície do braquete, em zonas sem qualquer camada.

Pela observação conjunta das Figuras 4.1b e 4.2, pode concluir-se que os diferentes fragmentos se ajustam mutuamente (tipo puzzle). Deste modo, é possível que o procedimento de limpeza e secagem com corrente de ar quente, após imersão, tenha sido o responsável pela perda de plasticidade, resultando em fratura e descolamento. Comportamento similar foi reportado num trabalho anterior em revestimentos à base de W, depositados sobre aço, após imersão em saliva artificial. [204]

De acordo com a bibliografia consultada, a composição de uma camada de óxido típica de aços decorrente do mecanismo de passivação em condições fisiológicas simuladas consiste maioritariamente em óxidos de Fe e Cr, com algum teor em Ni (tipicamente na zona mais interna da camada), podendo ainda existir óxidos de Mo e Mn, dependendo da composição do aço. No caso da camada encontrada no *bracket* em estudo, os mapas de distribuição elementar revelam menor teor em Fe na sua composição relativamente ao

substrato metálico (Figura 4.2). Tal pode dever-se ao pH mais ácido (pH 2,3) da solução de imersão comparativamente à solução com pH similar ao salivar (pH 6,8). Soluções muito ácidas parecem favorecer o aumento de teor em Cr nos produtos de corrosão comparativamente ao teor em Fe, devido à difusão preferencial do Cr para a superfície. Por outro lado, também é referido na literatura a presença de P, sob a forma de fosfatos, em camadas passivas de óxidos de diversas ligas, nomeadamente do aço inoxidável 316L em solução de Hanks. [205], [206]

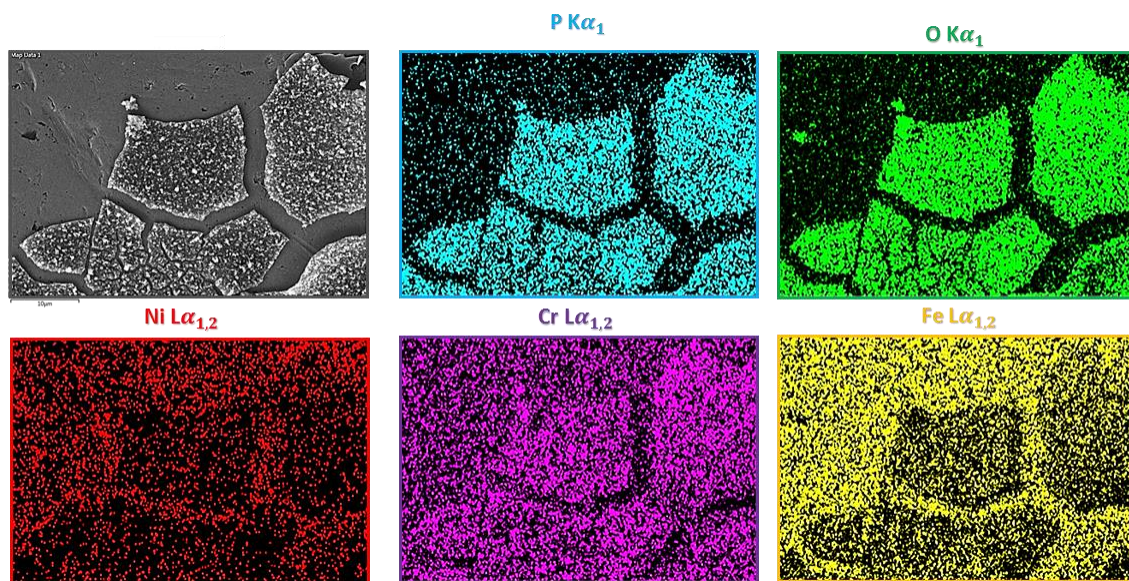


Figura 4.2: Mapas de distribuição elementar, obtidos por SEM/EDS, de superfície do *bracket* após imersão durante 30 dias em saliva artificial de pH 2,3.

Assim, a imersão em saliva sintética muito ácida de *brackets* utilizados em tratamento com aparelhos fixos promove a formação de uma camada de óxido decorrente do processo de passivação da liga.

O estudo recaiu, também, sobre a caracterização morfológica de *brackets* após tratamento ortodôntico durante dois anos. A Figura 4.3 mostra as imagens obtidas por microscopia ótica comparativamente a um *bracket* novo. Como se pode concluir da análise desta figura, o componente usado mostra nitidamente sinais de desgaste por fricção (sulcos), provenientes do contacto com o fio ortodôntico (Figura 4.3b.1) e/ou dos processos de deformação plásticas decorrentes do tratamento pelo profissional de saúde (Figura 4.3b.2). O centro do *bracket* exhibe também sinais de corrosão localizada, Figura 4.3b.3, tipo *pitting*, sendo pontos preferenciais de acumulação matéria orgânica (não removida apesar do processo de limpeza por ultrassons).

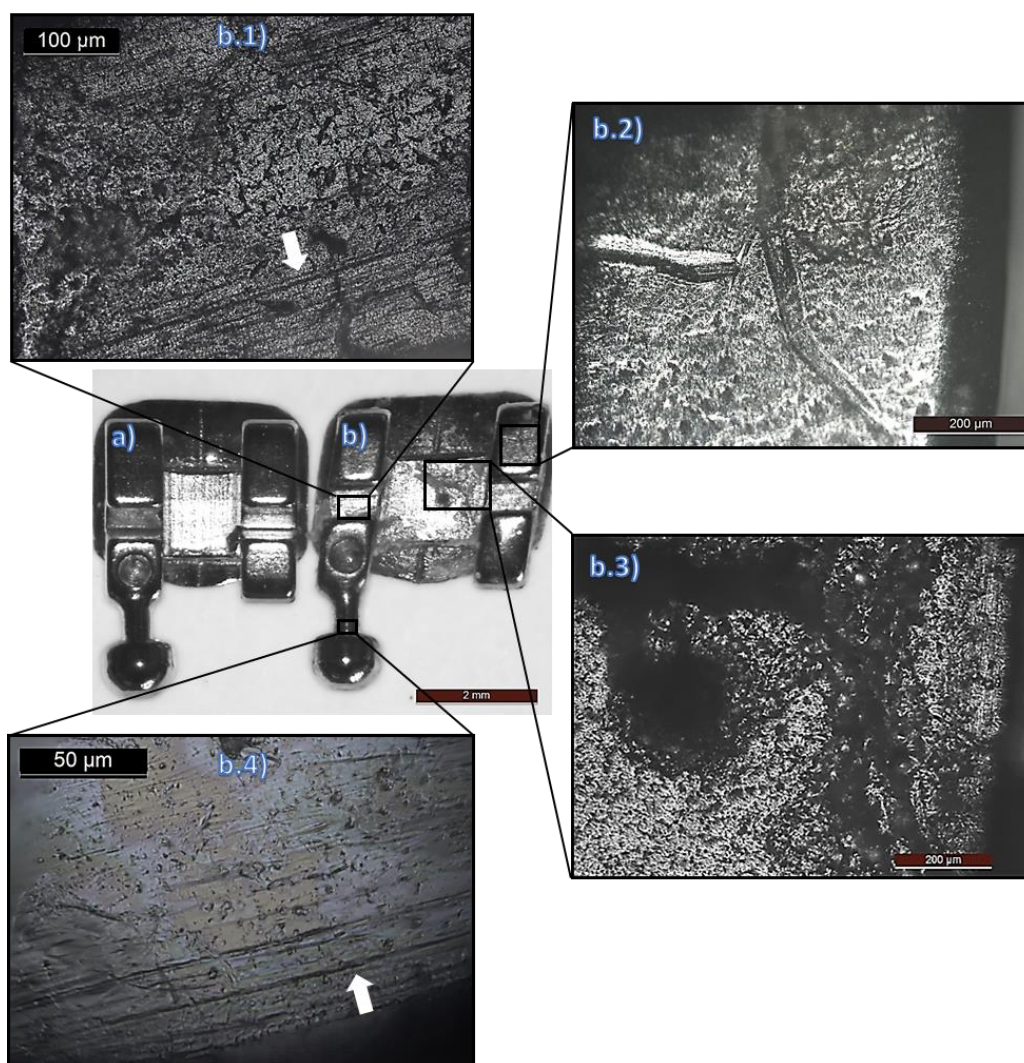


Figura 4.3: Imagens, por microscopia ótica, de a) *bracket* novo e b) *bracket* usado *in vivo* durante 2 anos no decorrer de tratamento ortodôntico, exibindo este último b.1) sulcos de desgaste por contacto com fio ortodôntico, b.2) deformações plásticas; b.3) cavidades com matéria orgânica e b.4) sulcos de desgaste por contacto com ligaduras metálicas.

Uma vez que existe espaçamento entre o fio e o centro do *bracket*, é expectável a acumulação de matéria orgânica, com conseqüente formação de biofilme. Não é possível, assim, extrair na totalidade estes resíduos durante o tratamento considerando que o paciente efetua a normal higiene oral. Desta forma, a corrosão por ação de microrganismos orais, designada biocorrosão, não pode descartada. Finalmente, outro aspeto relevante reside na haste do *bracket* (Figura 4.3b.4), junto ao pino onde podem ser fixos elásticos ou, no caso do paciente, ligaduras metálicas para fixação do fio ao *bracket* e aplicação de cargas. Estas podem originar defeitos dos do tipo apresentados (sulcos de desgaste) à semelhança do contacto entre o fio e o *bracket*, tal como se mostra na Figura 4.3b.1.

A análise por SEM/EDS deste componente, Figura 4.4, confirma os resultados anteriores. Note-se a evidente diferença entre a camada de óxido formada *in vitro* no centro do *bracket*, Figura 4.1b, e o biofilme na localização homóloga, Figura 4.4a.

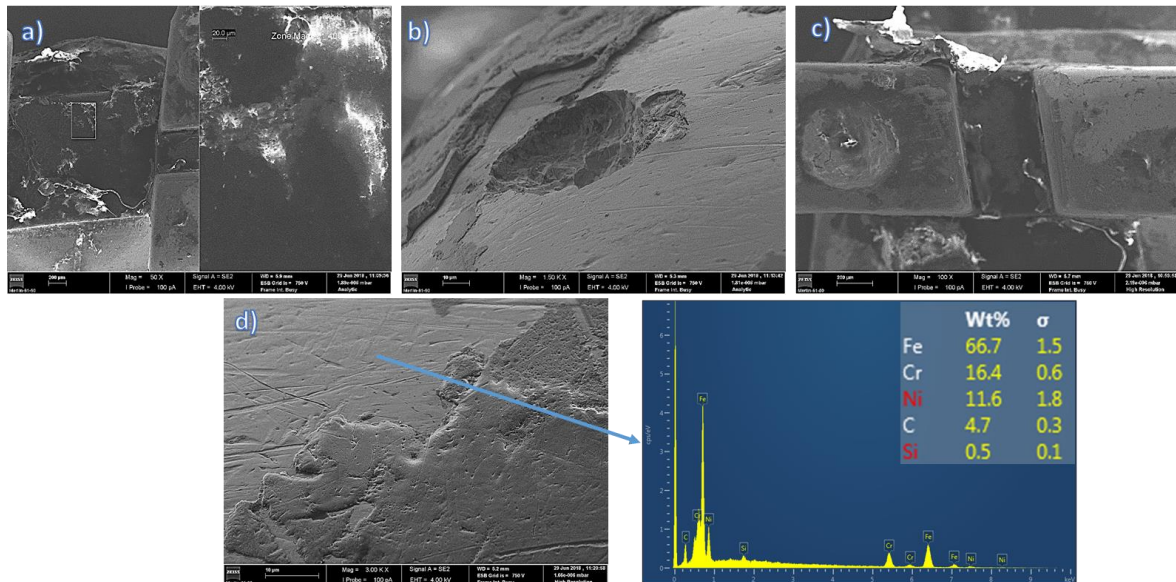


Figura 4.4: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície de *bracket* após 2 anos de tratamento ortodôntico: a) vista no centro e pormenor com matéria orgânica; b) cavidade de corrosão por *pitting*; c) zona de contacto com o fim com matéria orgânica; d) superfície metálica e zonas recobertas.

Também outros autores [207] identificaram a formação de biofilme em *brackets* usados *in vivo* durante 12 e 24 meses. Esta ocorreu mais pronunciadamente na zona central do componente, à semelhança do observado neste estudo, Figura 4.4a, apesar de terem utilizado jatos de água e banho de ultrassons como processo de limpeza. Depreende-se, assim, que esta camada de biofilme apresenta uma adesão elevada a ligas metálicas.

É ainda possível confirmar a presença de corrosão por *pitting*, Figura 4.4b, em zonas isentas de biofilme. Esta camada orgânica revestia grandes zonas à superfície do *bracket*, como se ilustra nas Figura 4.4d e Figura 4.4c.

Num trabalho recente de revisão [55] são descritos e propostos mecanismos para a biocorrosão de ligas metálicas na cavidade oral, segundo uma perspetiva da aceleração da corrosão dos metais devido à presença de biofilmes nas suas superfícies. Refere-se que a indução de células (ou microcélulas) galvânicas na superfície de um mesmo metal (isto é, regiões anódicas e catódicas), pode ocorrer de três formas principais, como se mostra na Figura 4.5, ou seja, a) zonas com teores diferentes em oxigénio; b) zonas com concentração variável de metais; e ainda c) a presença de falhas na camada passiva ou biofilme.

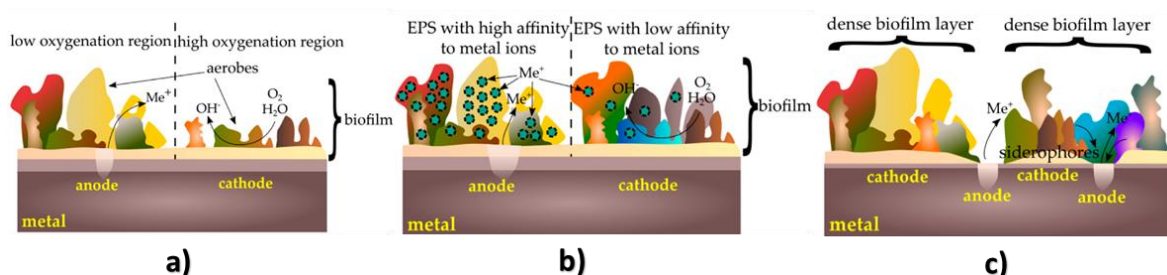


Figura 4.5: Células galvânicas geradas pela atividade de biofilme sobre a superfície por: a) zonas com diferente oxigenação; b) zonas com diferente concentração de íons metálicos; c) ruptura do biofilme ou da camada passiva sob este. (Reprodução de [55], não adaptadas por forma a não diminuir a sua qualidade visual.)

Num primeiro caso, pode ser apontada a heterogeneidade na oxigenação da superfície metálica (Figura 4.5a) causada pela distribuição não uniforme de microrganismos aeróbicos e/ou a sua presença simultânea com anaeróbios, como por exemplo diferenças de espessura do biofilme ou densidade variável de precipitados de produtos de metabolismo. Por outro lado, diferentes colónias de microrganismos produzem matrizes extracelulares de base polimérica (polissacarídeos) que contém grupos funcionais com afinidades variáveis para com íons metálicos. Portanto, na interface com a superfície metálica podem ser gerados cátodos e ânodos – respetivamente em regiões em que os constituintes matriciais têm baixa e alta afinidades para com esses íons (Figura 4.5b). Por último, a rotura local do biofilme com exposição da liga ao eletrólito induz, também, a formação de zonas ativas e passivas (anódicas e catódicas, respetivamente), bem como a dissolução da camada passiva do metal sob o biofilme devido a produtos secretados pelos microrganismos (Figura 4.5c). Qualquer que seja o mecanismo a operar no processo de corrosão, o ânodo é corroído com libertação de íons metálicos para o meio biológico envolvente.

É ainda apresentado um exemplo relevante na área ortodôntica. A atividade de bactérias anaeróbicas redutoras de íons sulfato (SO_4^{2-}) parece ser responsável pela formação local de intensas regiões catódicas (relativamente a zonas sem atividade bacteriana intensa) devido aos produtos metabólicos libertados para a matriz extracelular, nomeadamente íons sulfureto, que intensificam a corrosão (em especial por *pitting*). A reação entre os íons S^{2-} libertados com íons metálicos divalentes decorrentes do processo corrosivo, por exemplo Fe^{2+} , originam a formação de sulfuretos de metais, como o sulfureto de Fe, aumentando a suscetibilidade do metal à corrosão por enfraquecimento da capacidade protetora da camada passiva. [55] Por outro lado, se a liga metálica possui na sua composição o metal Ni, não

será descabida a formação de sulfito de níquel, produto extremamente tóxico a nível celular, sendo-lhe atribuído um papel carcinogénico [6], tal como referido na secção 2.3.

Face a estes mecanismos, é compreensível a ocorrência de corrosão por pitting em *brackets* durante os tratamentos com aparelho fixo do tipo b), Figura 4.5b. No que concerne aos imersos em saliva artificial, o ambiente de exposição será naturalmente menos agressivo. Será ainda expectável encontrar mais sinais de corrosão sobre a camada de matéria orgânica nos *brackets*, embora não tenha sido avaliado no presente trabalho. Também na Figura 4.3b.3, onde se observa a zona central do *bracket*, as picadas encontradas podem ter sido formadas por este tipo de mecanismos, uma vez que se apresenta como local de acumulação de alimentos e, assim, de proliferação de microrganismos, como bactérias ou fungos, que formam o biofilme.

Importa, contudo, comparar a duração dos testes *in vitro* com a do tratamento ortodôntico dos quais provieram os *brackets* analisados, isto é, 30 dias *versus* 2 anos, respetivamente. Evidentemente que uma comparação direta dos resultados torna-se excessivamente simplista, sobretudo dadas as diferentes condições a que estiveram expostas as ligas metálicas. No entanto, esta simplificação é necessária para restringir o número de variáveis, não sendo exequível recrear a complexidade em termos físicos, químicos e mecânicos que existe na cavidade oral.

A formação de biofilme na superfície do esmalte dentário, juntamente com a ação lubrificante da saliva, pode beneficemente levar a uma redução significativa da fricção e do desgaste da coroa dentária. Em condições ideais, isto é, numa superfície uniformemente coberta por biofilme, tal também poderia ser verdade para um biomaterial localizado na cavidade oral. No entanto, vários fenómenos como o fluxo de saliva sobre os biofilmes, a mastigação, a escovagem mecânica e a movimentação relativa de superfícies em contacto (como *bracket*/fio ortodôntico), em simultâneo com os mecanismos anteriormente propostos (Figura 4.5) tornam os biofilmes extremamente vulneráveis a roturas locais e, conseqüentemente, à corrosão por células galvânicas, Figura 4.6. Mais ainda, o aumento da rugosidade das superfícies propicia a corrosão por fricção quando existe movimento relativo de superfícies em contacto. [55]

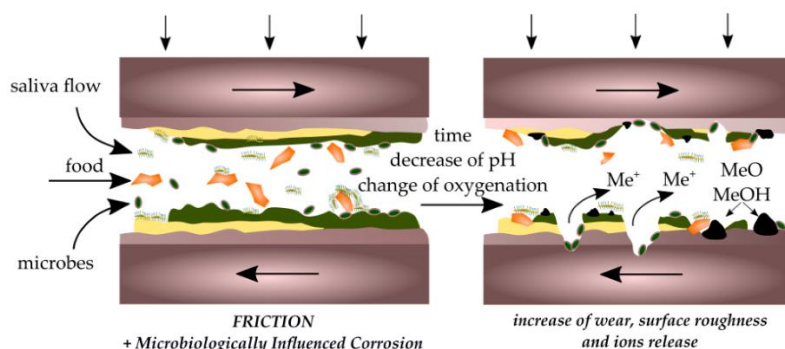


Figura 4.6: Corrosão conjunta por fricção entre duas superfícies cobertas por biofilme e pela atividade deste, com aparecimento de células galvânicas. (Reprodução de [55] não adaptadas por forma a não diminuir a sua qualidade visual.)

A corrosão por fricção entre duas superfícies, Figura 4.6, é particularmente importante, como se depreende, nas zonas de contacto *bracket*/fio ortodôntico e *bracket*/ligadura metálica (ver Figura 4.3b.1+4), contribuindo para o agravamento deste fenómeno deletério com a consequente libertação iónica para a cavidade oral.

Tubos

Os tubos dentários não apresentaram sinais visíveis de corrosão. Também não foram detetadas grandes extensões de camadas de óxidos, como no caso dos *brackets*. Todavia, após imersão em saliva sintética a pH 2,3, a análise por SEM revelou a presença de pequenas zonas com características morfológicas distintas, tal como se ilustra na Figura 4.7. Estas mostraram possuir baixa adesão ao aço e a sua composição química, por EDS, revelou a presença de P e O como picos mais intensos. Não foi identificado Ni, apenas Fe e Cr provenientes no aço. Á semelhança do analisado anteriormente para os *brackets*, também neste caso poderá ter havido formação de produtos de corrosão à superfície do tubo e a sua subsequente rotura e descolamento pela fraca adesão ao substrato.

A análise efetuada a um tubo idêntico ao anterior, mas após tratamento ortodôntico de 2 anos, é ilustrada na Figura 4.8, a qual reúne micrografias por SEM, imagem por microscopia ótica e ainda análise elementar por EDS. Na Figura 4.8b, relativa à haste do tubo, sitio que permite fixar o fio ortodôntico, observa-se que a cavidade apresenta biofilme, validada pelas medições de EDS relativas apenas a elementos leves, C, O e N e ainda P e S em baixos teores (< 1 %pd.). Quanto à composição do aço obtida, verifica-se que é diferente relativamente à do tubo dentário após o teste de corrosão *in vivo*, tendo sido identificado Mo mas não Cu.

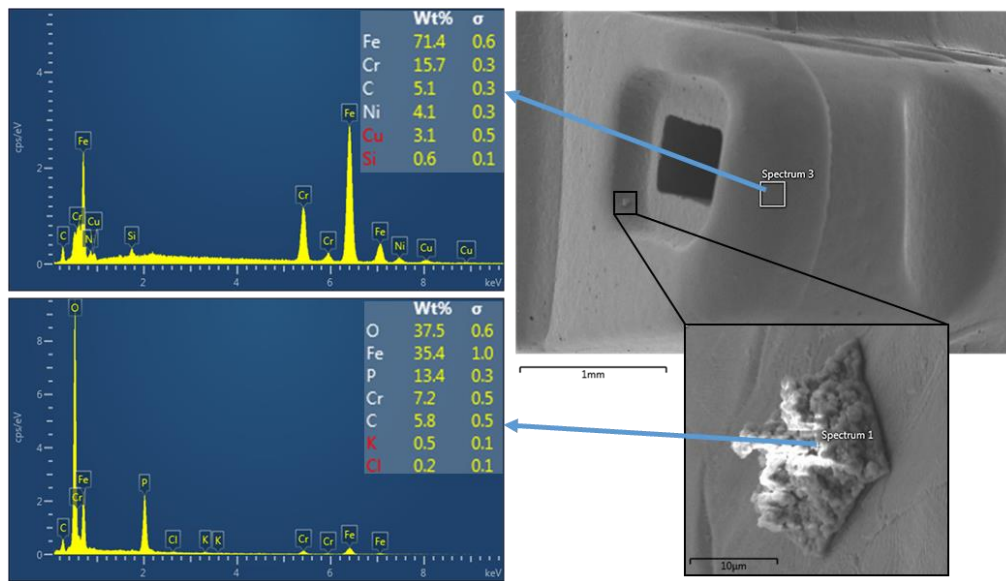


Figura 4.7: Micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície de tubo dentário após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3 (à direita) e de morfologia encontrado sobre a superfície (à esquerda).

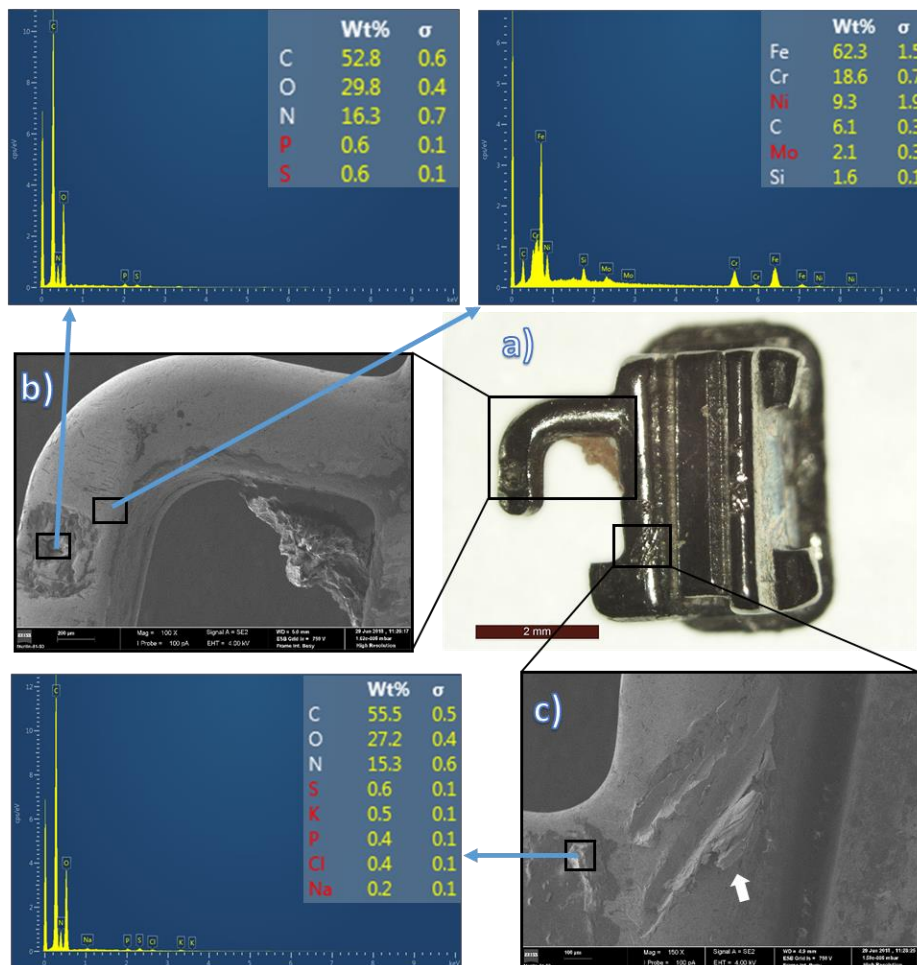


Figura 4.8: dentário após 2 anos tratamento ortodôntico; a) vista geral por microscopia ótica; e micrografias e análise elementar por SEM/EDS da superfície de b) haste metálica com cavidade e c) zona de deformação plástica.

A presença de deformação plástica da superfície deste tipo de componentes ortodônticos pode ser causada pela manipulação de pinças e aplicação de ligaduras metálicas no decorrer do tratamento ortodôntico e, principalmente, pelo contacto com o fio metálico. Este tipo de deformações pode mesmo originar arrancamentos de material, como evidenciado na Figura 4.8c. Estes defeitos, associados à ruptura de camada passiva são, consequentemente, pontos facilitadores da libertação de metais para a cavidade oral.

Bandas

Como referido na capítulo 3, as bandas dentárias, além do arco metálico que encaixa no dente pode conter ainda um fixador do tipo tubo. As zonas analisadas no presente trabalho nas bandas pós-imersão a 30 dias em saliva artificial com pHs de 2,3 e 6,8 encontram-se identificadas na Figura 4.9, relativas a a) zona da banda propriamente dita; e b) anexo em tubo com um orifício redondo e dois retangulares.

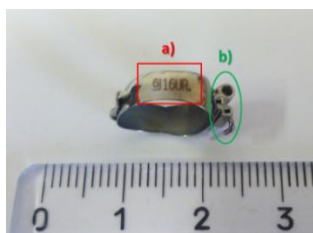


Figura 4.9: Banda ortodôntica com componente, indicando-se as zonas analisadas no presente trabalho: a) zona da banda propriamente dita; b) componente anexo (tubo dentário).

De uma forma geral, a análise por SEM/EDS em superfície não revelou a existência de produtos de corrosão na banda propriamente dita (Figura 4.9, zona a) para ambos os valores de pH da solução. Este resultado está em conformidade com a medição feita por EDS, Figura 4.10, onde o teor em O se situa na gama 1- 3 %pd. A deteção de elementos como P e Ca (~ 0,4 e 0,5 %pd.) sugere contaminação da superfície proveniente da saliva artificial. Quanto à composição do aço, os resultados em área por EDS aproximam-se dos fornecidos pelo fornecedor (ver Tabela 3.1), embora não seja declarada a presença de Al e Mo.

Uma observação mais pormenorizada ao tubo anexo à banda, Figura 4.11, revela locais com alterações morfológicas significativas. Este componente após imersão durante 30 dias em saliva com pH de 6,8, mostrou, junto ao orifício redondo, zonas mais “brilhantes”, o que sugeria a presença de elementos leves à superfície (Figura 4.11c).

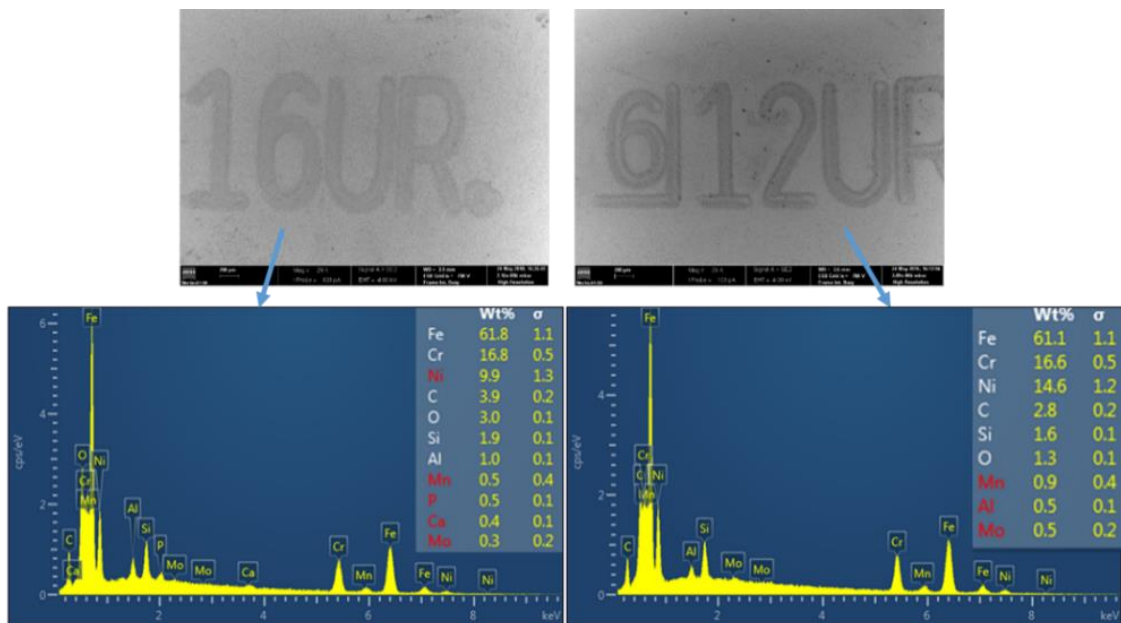


Figura 4.10: Micrografias e análise elemental por SEM/EDS da superfície das bandas imersas durante 30 dias em saliva artificial de pH a) 6,8 e b) 2,3, referentes a zona a) da Figura 4.9.

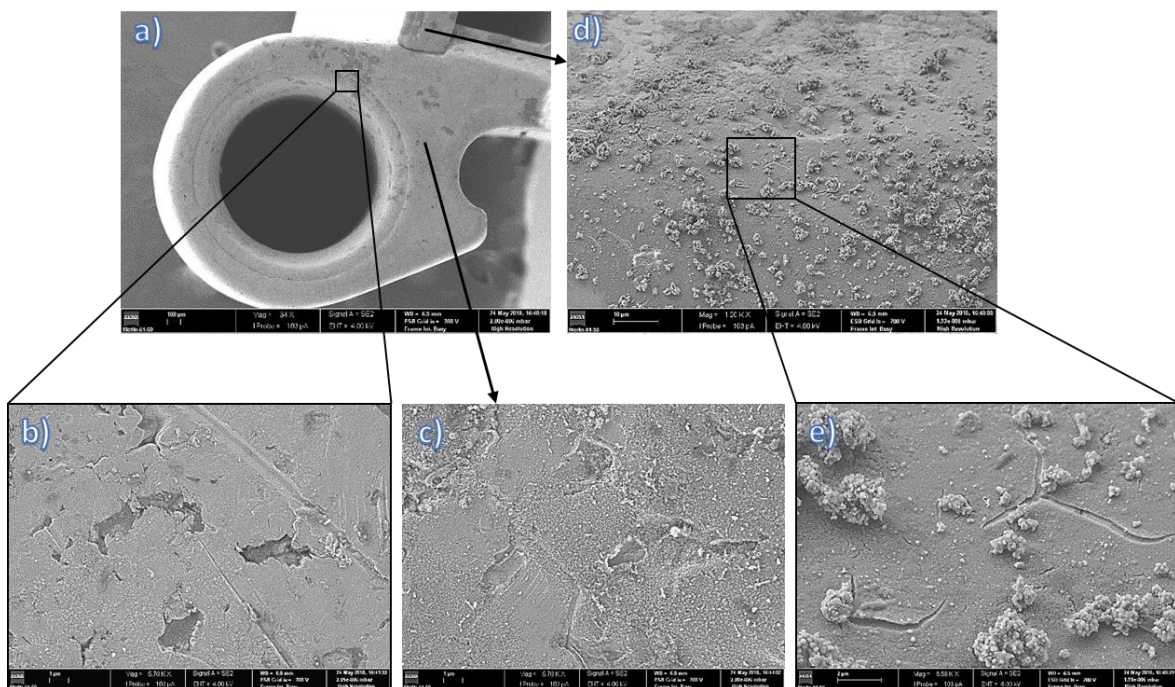


Figura 4.11: Micrografias por SEM da superfície do componente anexo à banda, zona b) da Figura 4.9, para a imersão em saliva artificial de pH 6,8 durante 30 dias. a) Vista geral sobre o orifício redondo; b) – e) pormenores de superfície.

Também junto ao orifício retangular (mais próximo do redondo) se pode apontar a formação de uma camada, devido à presença de algumas fissuras, Figuras 4.11d+e. Observaram-se ainda sobre esta camada a presença de partículas soltas com morfologia flocular, provavelmente originárias da reação com a saliva artificial. No que concerne às

alterações morfológicas para imersão a pH 2,3 (seguir a sequência mostrada na Figura 4.12a), a presença de fissuras pode ser um indicativo da presença de passivação.

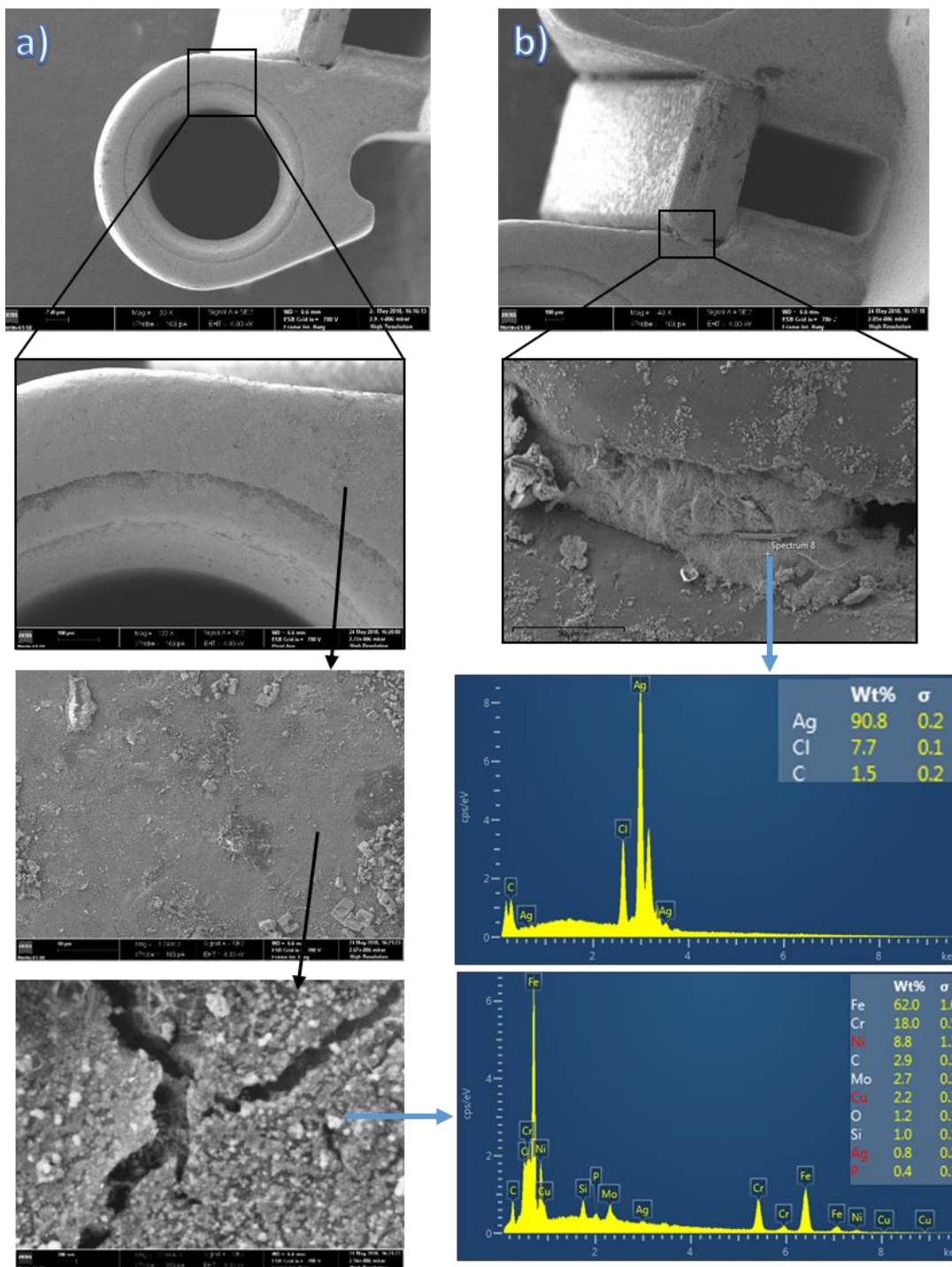


Figura 4.12: Micrografias e análise elemental por SEM/EDS da superfície do componente anexo à banda, zona b da Figura 4.9, para a imersão em saliva artificial de pH 2,3 durante 30 dias. a) vista geral sobre o orifício redondo e sequência de ampliações nas zonas indicadas; b) vista geral sobre o orifício retangular e aplicação de pormenor da soldadura.

No entanto, o teor quantificado para o O é muito baixo, ~1,2%. Tal pode indicar que a camada de óxido pode ter sido parcialmente removida durante o processo de limpeza das amostras ou que 30 dias de imersão não seja tempo suficiente para a formação de uma camada contínua e uniforme. A detecção de Cu (~2%), proveniente do substrato, revela que o aço deste anexo é diferente do utilizado no fabrico da banda. Por outro lado, a identificação de Ag conduziu a que fosse necessário encontrar a fonte deste elemento, uma vez que não é passível de ser encontrado na composição química típica de aços inoxidáveis. O orifício retangular deste tubo é de facto construído por soldadura de uma estrutura paralelepípedica, Figura 4.12b, sendo o material de soldadura à base de Ag, como se pode concluir pela análise elementar pontual mostrada. É referido na bibliografia que este tipo de processo de soldadura é comumente utilizado em ortodontia para ligar componentes, permitindo assim obter configurações adequadas ao tratamento ortodôntico. [208] Embora também tenham sido encontrados Cl e C, é expectável que a proveniência do primeiro seja da saliva e, do segundo, do manuseamento da peça aquando da montagem no suporte para a técnica de SEM/EDS (carbono de contaminação).

Além das partículas floculares dispersas, foram ainda identificadas outras que exibiam formas semelhantes a sólidos geométricos. Estas estavam localizadas preferencialmente junto às fissuras. Na Figura 4.13 são mostrados alguns exemplos destes cristais e ainda a avaliação elementar obtida por SEM/EDS.

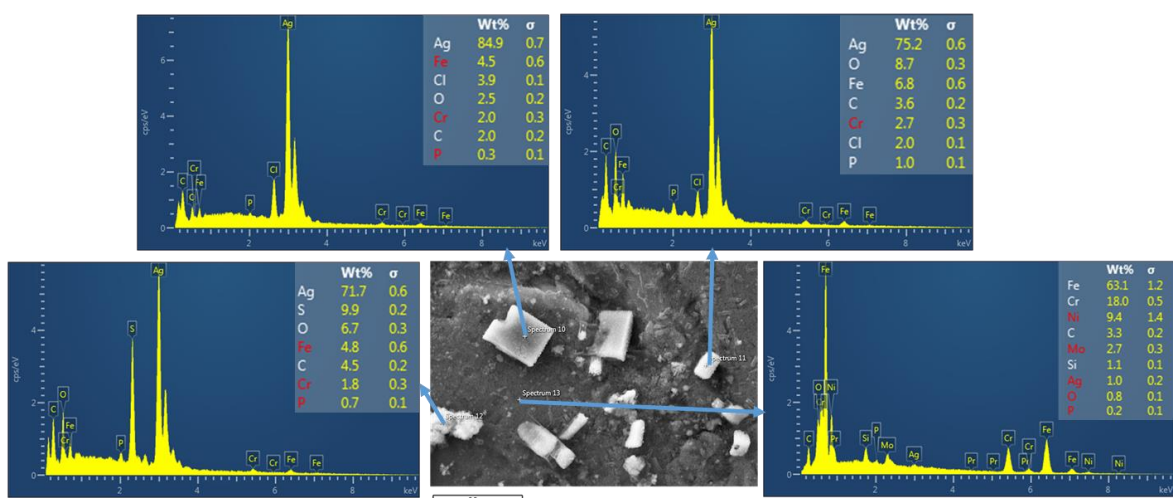


Figura 4.13: Micrografia e análise elementar pontual por SEM/EDS da superfície do substrato e de diferentes morfologias encontradas sobre a superfície da banda após imersão durante 30 dias em saliva artificial de pH 2,3.

A composição obtida através dos picos dos elementos presentes à superfície mostra a existência de grande quantidade de Ag (>70 %), detetando-se uma tendência para o aumento do teor em Cl com a diminuição da irregularidade geométrica destes sólidos. Este resultado sugere a formação de cristais de cloreto de prata, aos quais é atribuída uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC), similar à do NaCl. Contudo, também possuem na sua constituição elementos como P e O. Nas partículas floculares foi ainda identificado o enxofre (S), que poderá ser o responsável pelo aumento da floculação.

O aparelho fixo fornecido após tratamento de paciente não continha nenhuma banda, pelo que o estudo *in vivo*, não foi efetuado.

4.2. Comportamento de filmes DLC

Antes de proceder ao estudo do comportamento à corrosão de revestimentos DLC depositados em aço inoxidável AISI 310, é importante conhecer as características destes materiais no estado pós-deposição.

4.2.1. Filmes pós-deposição

As principais características dos filmes em estudo, depositados sobre substratos de Si, encontram-se sumariadas na Tabela 4.1 e as suas características morfológicas em superfície são mostradas na Figura 4.14.

Tabela 4.1: Características dos filmes em estudo: espessura, composição química (SEM/EDS) e rugosidade média (AFM), S_a . (*contaminação por Ar: ~1,5%at.)

Filme	Espessura (nm)		Composição (%at.) *			S_a (nm)
	Intercamada	Total	C	W	Cr	
DLC	380	1150	98,0	---	2,0	6,821
DLC:W	350	1550	89,4	10,6	---	5,129

Verifica-se que a espessura do filme DLC é menor que a do filme DLC contendo W, ~1150 e 1550 nm, repetivamente. Tal pode explicar a deteção de Cr (~2% at.) na composição química dos revestimentos DLC. A diferença de espessuras poderá estar relacionada com a diferença de configuração utilizada na produção dos filmes, já que o tempo de deposição foi o mesmo (150 min). A adição de W ao carbono, ~ 11% at., foi conseguida por recurso a um alvo composto (C+W), que funciona, também, como fonte adicional em C, numa configuração de 3 alvos (ver secção 3.1.2). Assim, num mesmo período de tempo, maior é

o número que espécies que atingem o substrato durante o filme em crescimento. A composição química de ambos os filmes revelou, também, alguma contaminação pelo gás de trabalho ($\sim 1,5$ %at. Ar)

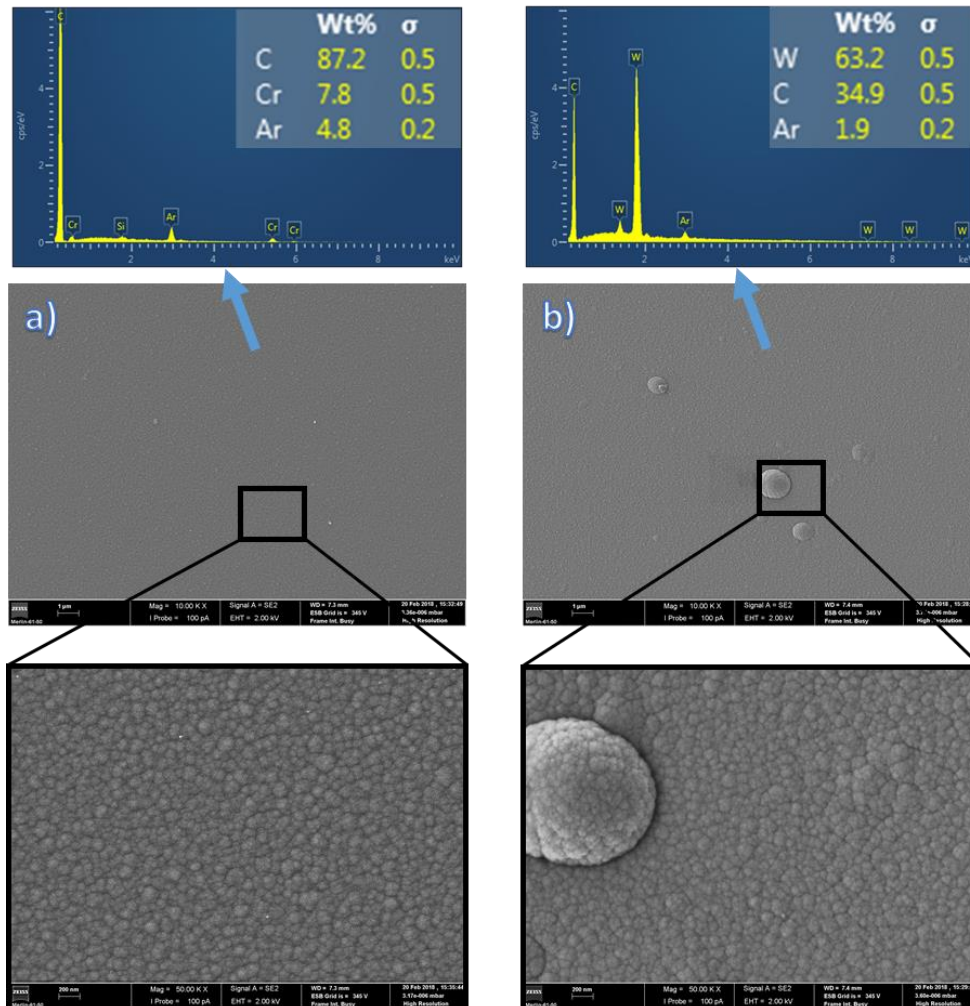


Figura 4.14: Micrografias e composição química por SEM/EDS da superfície dos filmes a) DLC e b) DLC:W depositados sobre substrato de silício.

A análise comparativa da morfologia superficial dos filmes, Figura 4.14, não revela diferença significativas, configurando-se às obtidas por outros autores. [167], [209] No caso dos filmes contendo W, destaque-se a presença defeitos circulares ($< 1 \mu\text{m}$). A análise pontual efetuada nestas imperfeições por SEM/EDS não revelou acumulação preferencial de W, pelo que a sua formação não é devido à presença deste elemento de adição ao DLC. Mais ainda, este tipo de defeitos, denominados defeitos cónicos, são também aludidos em outros trabalhos referentes a revestimentos produzidos por pulverização catódica (PVD). [167],

[210]–[212] Evidencie-se o trabalho de Drescher *et al.* (1998) [211] que propõe um modelo para o crescimento de defeitos cónicos em filmes DLC por pulverização catódica (arch discharge), o qual se parece ajustar aos revestimentos em estudo. Apresenta-se na Figura 4.15a o modelo adotado. Aqueles autores analisaram diversos defeitos (por SEM e micro-Raman) e testaram modelos numéricos fazendo variar vários fatores como a direção de incidência de iões e o número ou a forma das partículas. Foi proposto que, para uma incidência normal de iões ao substrato, a presença de pontos de nucleação, neste caso partículas gráficas provenientes do alvo adsorvidas na superfície do substrato ou do filme em crescimento, parece induzir a formação de estruturas cónicas com progressão e aumento de área até à superfície. A forma particular destes defeitos foi atribuída a uma maior taxa de crescimento do filme para uma incidência normal à superfície da partícula (ver Figura 4.15a, no topo central do ponto de nucleação), a qual diminui com o afastamento a este ângulo de incidência. [211]

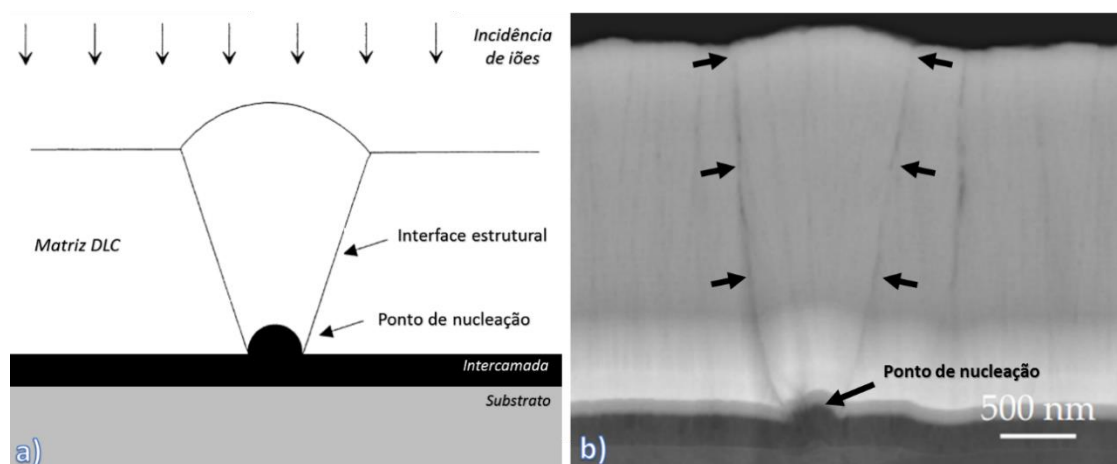


Figura 4.15: a) Modelo de formação de defeitos cónicos nos filmes à base de DLC para incidência de iões normal à superfície, adaptado de [211]; b) micrografia SEM em secção transversal de defeitos cónicos em filme multicamada WC/C com intercamada de Cr, adaptado de [213].

De facto, esta morfologia cónica de crescimento pode ter origem em partículas (100-400 nm) provenientes da câmara de deposição. [210] Estas são carregadas quando em contacto com o plasma, migram para o substrato e aderem à sua superfície ou ao filme em crescimento, por interação electrostática vencendo a força gravítica, e promovendo esta forma particular.

Outros estudos [213] relativos a filmes multicamada do tipo WC/C, por DC *magnetron sputtering*, também identificam a presença deste tipo de defeitos. Neste caso, são referenciados como fator de origem a irregularidade da superfície dos substratos ou da

superfície da intercamada de Cr (espessura $\sim 100\text{-}200$ nm com morfologia colunar). Uma das secções transversais observadas pelos autores por SEM apresenta-se na Figura 4.15b. A análise comparativa entre as Figuras 4.15a e 4.15b validam-se mutuamente.

A avaliação por AFM da topografia de secções superficiais dos dois filmes em estudo ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) depositados em substratos de aço inoxidável 310 (AISI), Figura 4.16, revela uma topografia semelhante. Em termos de rugosidade média (S_a), os valores obtidos para os filmes DLC e DLC:W, de 6,82 e 5,129 nm, respetivamente, são muito semelhantes.

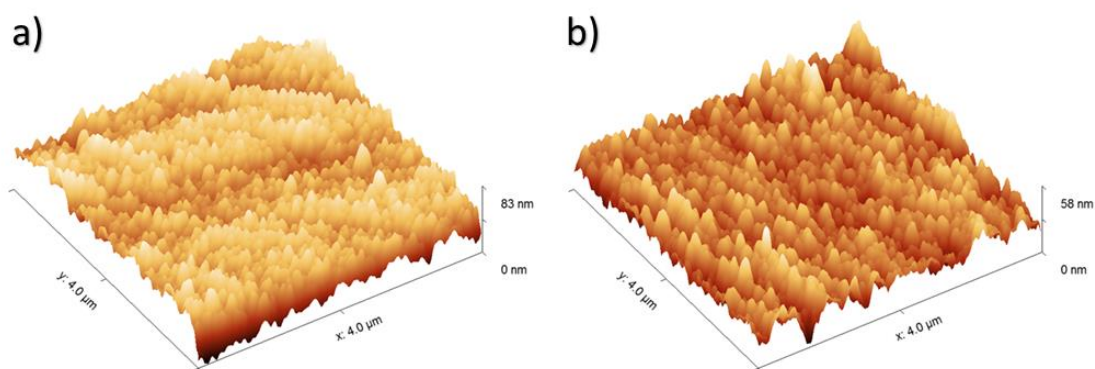


Figura 4.16: Representação tridimensional, por AFM (*direct mode*), da topografia de superfície dos revestimentos a) DLC e b) DLC:W pós deposição em substratos de aço inoxidável 310 (AISI).

A análise em secção transversal por SEM/EDS permitiu visualizar a morfologia em corte e obter os mapas de distribuição elementar em ambos os filmes (sobre substrato de Si). A Figura 4.17 reúne os resultados obtidos. Como é fácil de perceber, pela distribuição de cores associada a cada elemento, a camada externa, alusiva ao próprio filme, contém C, Figuras 4.17a e 4.17b. No caso dos filmes DLC:W, o W, correspondente a 11 %at, apresenta-se uniformemente distribuído na matriz de C (Figura 4.17b), embora seja possível identificar também este elemento na área correspondente ao substrato (mapa cor-de-rosa). Tal deve-se a interferências, já que as radiações emitidas nas transições eletrónicas utilizadas para os dois elementos são muito próximas (W: $M_{\alpha} \approx 1,774$ keV; Si: $K_{\alpha} \approx 1,739$ keV). Assim, aquele mapa de distribuição elementar, não reflete a composição real em W.

A presença do Cr ($Cr M_{\alpha}$), reflete o posicionamento da intercamada entre o filmes e o substrato (Si K_{α}). Confirma-se, em secção de corte, a menor espessura do filme DLC comparativamente ao DLC:W e valores similares para a espessura da intercamada (~ 300 e 350 nm).

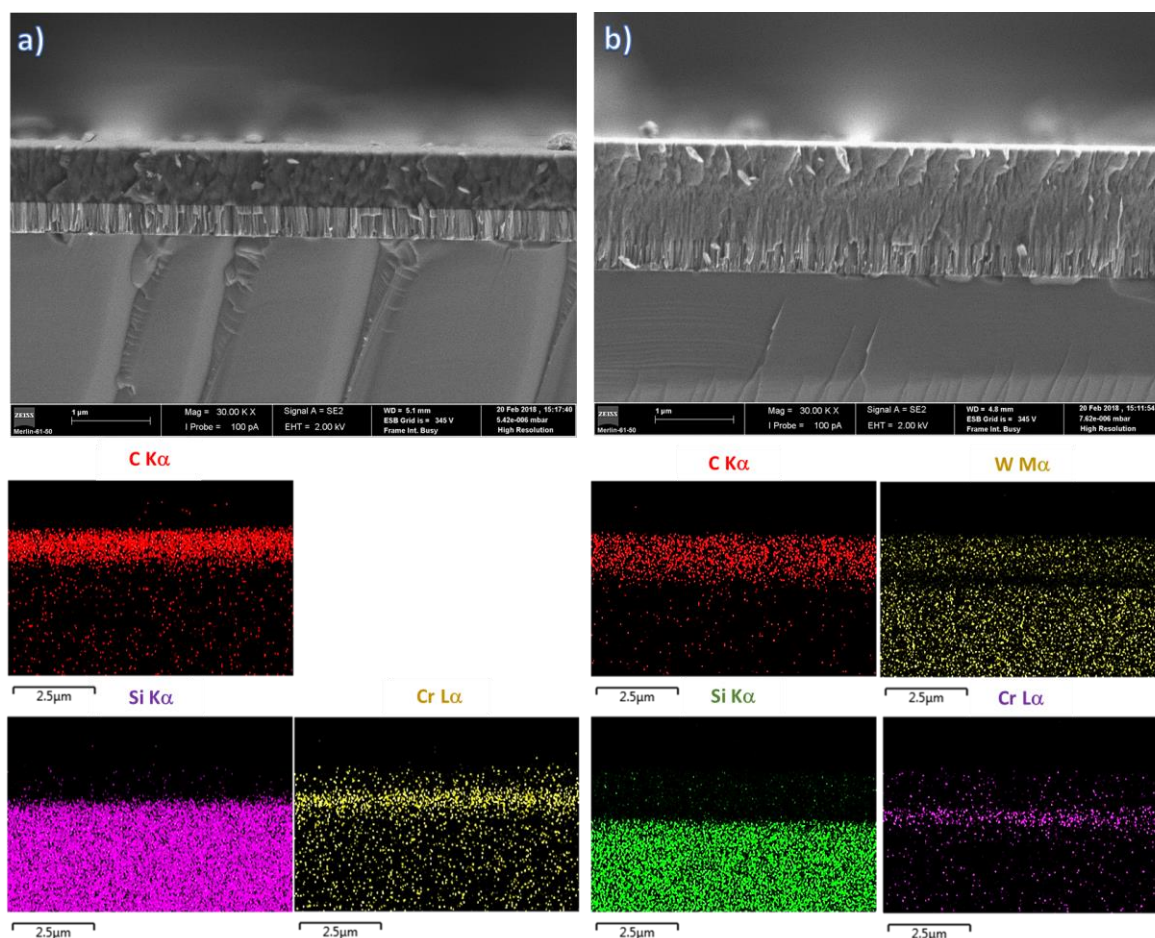


Figura 4.17: Micrografias e mapas de distribuição elemental por SEM/EDS de secção transversal dos filmes a) DLC e b) DLC:W, depositados em substrato de silício.

Relativamente à morfologia, a observação por SEM permite concluir que, em ambos os revestimentos, a intercamada de Cr apresenta-se do tipo colunar. Quando o filme DLC contém unicamente carbono, nota-se uma densificação deste, sem crescimento preferencial, Figura 17a. Já no caso de DLC contendo W, é mantida a direção de crescimento, mas com distâncias intercolunares menores. Uma análise mais pormenorizada aos revestimentos DLC:W permite concluir que as colunas exibem dimensão variável ao longo da sua espessura. Ou seja, parece existir uma reprodução do tamanho da coluna da intercamada que vai alargando com o crescimento posterior do filme. Estes resultados estão de acordo com o referenciado na bibliografia [214], encontrando-se um modelo para a morfologia de filmes de DLC:W depositados por *sputtering* (com intercamada de Cr em substrato de silício) que se reproduz esquematicamente na Figura 4.18.

Segundo os autores deste modelo [214], a introdução de um metal numa matriz rica em C por *sputtering* leva ao crescimento colunar do filme. O estudo recaiu, tal como no presente, sobre a presença de W em ~11%at., com uma organização colunar pronunciada

desde a intercamada metálica. Por recurso a HRTEM (Microscopia Eletrónica de Transmissão de Alta Resolução) aqueles autores detetaram uma textura nanométrica multicamada periódica. Esta foi atribuída à presença de carboneto de tungsténio (WC) de dimensões nanométricas, como se exemplifica na Figura 4.18. Este carboneto encontrava-se ordenadamente disperso, em sequências alternadas de cristalites de maiores e menores dimensões.

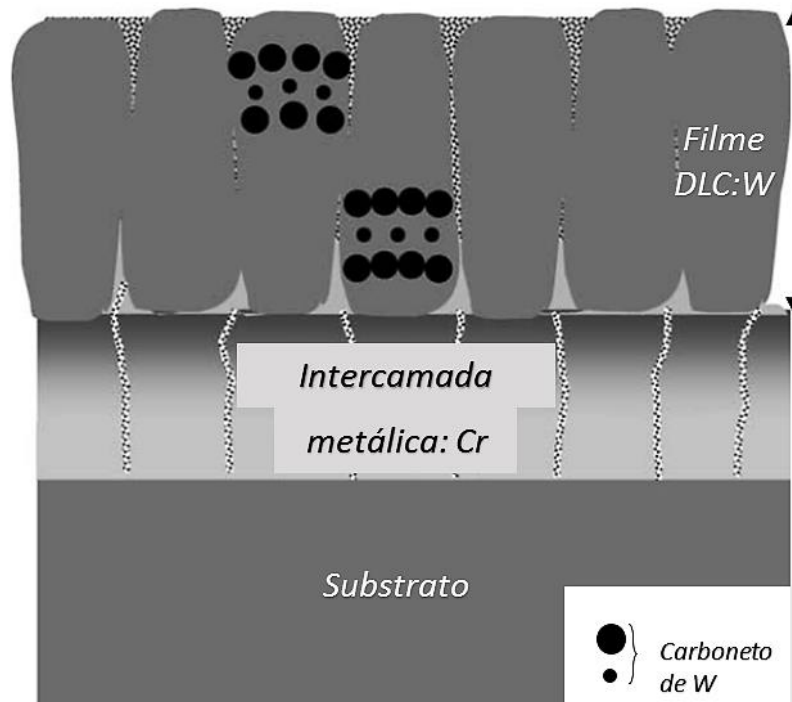


Figura 4.18: Modelo para a morfologia em secção transversal para o revestimento DLC:W. (adaptado de [214])

Associada causalmente a esta diferença de diâmetros esteve, segundo os autores, a distância variável entre alvos de W e o substrato (o precursor de C foi gás acetileno, C_2H_2). À medida que o substrato realizou o movimento de rotação, existiram zonas em que este se encontrou perfeitamente alinhado com um dos alvos de W, existindo portanto um pico de deposição do metal. Como consequência do maior teor metálico na matriz DLC, formaram-se cristalites de carboneto de W de maior diâmetro. Prosseguindo a rotação, a taxa de deposição de W diminuiu até alcançar um mínimo correspondente ao afastamento máximo de cada um dos dois alvos presentes na câmara, ocorrendo assim a formação de cristalites de menores dimensões. [214]

No caso do presente trabalho, a fonte em C foram dois alvos de grafite, sendo que o W no filme foi obtido de um alvo composto C+W. Assim, é expectável que neste trabalho a microestrutura dos filmes DLC:W seja similar à daqueles autores.

4.2.2. Filmes pós-imersão

Os filmes DLC e DLC:W, assim como as amostras de referência designadas por RAW e POL (capítulo 3), foram sujeitas a imersão estática em saliva artificial durante 7 e 30 dias. Fez-se variar também o pH da solução (2,3 e 6,8).

Os resultados obtidos por ICP-OES relativos aos metais detetados, Ni, Cr, Fe e W, apresentam-se na Tabela 4.2. A representação gráfica das concentrações encontradas na saliva artificial, em função do tempo de imersão, encontra-se na Figura 4.19.

Tabela 4.2: Resultados de ICP-OES das concentrações de Ni, Cr, Fe e W decorrentes dos testes de imersão das amostras em estudo (Δt : tempo de imersão).

Recipiente	Δt (dias)	pH	Tipo de Amostra	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Cr ($\mu\text{g/L}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	W ($\mu\text{g/L}$)
A	7	2,3	DLC:W	79	83	372	< LD
B			RAW	42	29	375	
C			POL	38	29	256	
D			DLC	34	40	217	
E			Branco	< LD	< LD	< LD	
F			DLC:W	12	< LD	65	< LD
G		RAW	12	< LD	82		
H		6,8	POL	17	< LD	145	
I			DLC	12	< LD	69	
J			Branco	< LD	< LD	< LD	
K			DLC:W	24	27	235	< LD
L			RAW	25	27	237	
M	POL		20	23	182		
N	DLC	12	21	77			
O	30	6,8	Branco	< LD	< LD	< LD	
P			DLC:W	197	198	1691	< LD
Q			RAW	143	118	1830	
R			POL	42	35	356	
S		2,3	DLC	64	51	345	
T			Branco	< LD	< LD	< LD	

Nota: Considerou-se nula a concentração quando os valores se encontram abaixo do limite de deteção (< LD) da técnica de ICP-OES: 10 $\mu\text{g/L}$ para Ni; 20 $\mu\text{g/L}$ para Cr e Fe; 50 $\mu\text{g/L}$ para W.

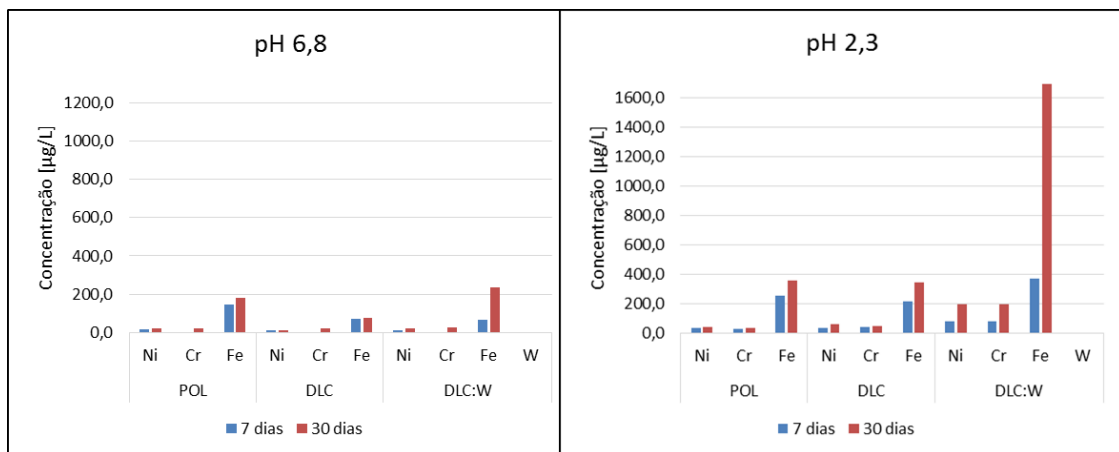


Figura 4.19: Representação gráfica dos resultados de ICP-OES das concentrações de Ni, Cr, Fe e W decorrentes dos testes de imersão das amostras em estudo, apresentados na Tabela 4.2.

Analisando a Figura 4.19, conclui-se que todas as amostras exibem a mesma tendência no tempo, ou seja, a libertação de Ni, Cr e Fe aumenta com a delonga de imersão. Entre os dois valores de pH selecionados, parece ser a saliva artificial de pH 2,3 que mostra maiores valores de concentração destes elementos.

De todos os metais, as maiores concentrações estão associadas ao Fe, elemento maioritário na constituição da liga do substrato, SS310 (AISI).

Relativamente às amostras de referências, é o aço polido (POL) que possui a maior libertação de Ni (~ 90 %) logo após 7 dias de imersão, independentemente do pH.

Para o caso específico da imersão em saliva a pH 6,8, conclui-se que a presença do revestimento DLC é benéfica na resistência à libertação de iões metálicos. De facto, há uma diminuição dos teores em Ni, Cr e Fe de ~ 40, 10 e 60 %, respetivamente quando comparados com o próprio substrato (amostras POL). Este comportamento está de acordo com as expectativas iniciais deste trabalho, parecendo indicar que os filmes DLC são promissores para este tipo aplicação biomédica.

Todavia, um pH salivar de 6,8 é difícil de manter *in vivo*, na cavidade oral, ao longo do tempo. Daí a seleção de um outro ambiente mais agressivo, pH 2,3. Assim, e em oposição ao referenciado anteriormente, assiste-se agora a um aumento do teor dos elementos em solução. Enquanto as concentrações de Ni e Cr registaram um aumento de ~50% face às amostras POL, as de Fe mantiveram-se aproximadamente constantes (variação negativa de ~3%).

No caso dos filmes DLC:W, os resultados obtidos por ICP-OES ficam aquém das expectativas iniciais, principalmente para a solução mais ácida, onde as concentrações dos íons metálicos chegam a triplicar as obtidas para as amostras de referência.

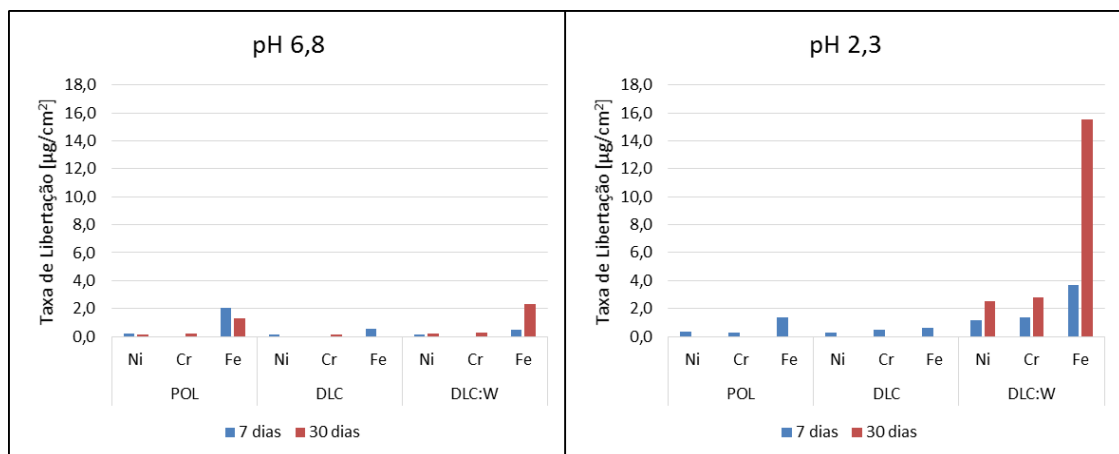
Com o intuito de melhorar a interpretação destes dados, determinou-se a taxa de liberação de Ni, Cr e Fe por unidade de área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Para tal, adotou-se o seguinte procedimento, tendo como objetivo excluir a influência do efeito da amostra de referência RAW (não polida e não revestida) no comportamento que as amostras POL, DLC e DLC:W apresentam adicionalmente à superfície de estudo:

- i) em primeiro lugar, foi necessário dividir virtualmente a amostra segundo o centro da sua espessura, tal como esquematizado na Figura 3.5. Desta forma, e por motivos de simplificação, considerou-se que, em cada “metade”, a superfície correspondente à espessura se comporta da mesma forma que a superfície restante que lhe é adjacente;
- ii) tendo em conta o primeiro passo, calcularam-se as massas dos elementos em estudo em cada recipiente, multiplicando as concentrações obtidas por ICP-OES (Tabela 4.2) pelo volume de solução de imersão, em cada caso.
- iii) posteriormente, e para cada par de condições de imersão pH/duração, recorrendo à taxa de liberação de Ni, Cr e Fe do grupo RAW em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e metade da área das amostras em cada recipiente, obtiveram-se as massas destes elementos que correspondem, segundo esta aproximação, às superfícies do tipo RAW em cada caso.
- iv) por fim, subtraindo estas duas massas (passo iii) e dividindo por metade da área total das amostras em cada recipiente, obtiveram-se então as taxas de liberação para as superfícies em estudo.

Os resultados obtidos com esta aproximação encontram-se compilados na Tabela 4.3 e a sua evolução gráfica é mostrada na Figura 4.20. É necessário notar que os valores abaixo do limite de deteção do equipamento foram convertidos em valores nulos, bem como aqueles que resultaram em negativos após a aplicação desta aproximação.

Tabela 4.3: Valores obtidos para as taxas de libertação de Ni, Cr e Fe após aplicação da aproximação em estudo (Δt : tempo de imersão).

Recipiente	Δt (dias)	pH	Tipo de Amostras	Taxa [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		
				Ni	Cr	Fe
A	7	2,3	DLC:W	1,16	1,37	3,69
B			SS raw	0,42	0,29	3,75
C			SS pol	0,34	0,29	1,37
D			DLC	0,26	0,51	0,59
F			DLC:W	0,12	0,00	0,48
G	30	6,8	SS raw	0,12	0,00	0,82
H			SS pol	0,22	0,00	2,08
I			DLC	0,12	0,00	0,56
K			DLC:W	0,23	0,27	2,33
L	30	2,3	SS raw	0,25	0,27	2,37
M			SS pol	0,15	0,19	1,27
N			DLC	0,00	0,15	0,00
P			DLC:W	2,51	2,78	15,52
Q			SS raw	1,43	1,18	18,30
R	30	6,8	SS pol	0,00	0,00	0,00
S			DLC	0,00	0,00	0,00

**Figura 4.20:** Representação gráfica dos valores obtidos para as taxas de libertação de Ni, Cr e Fe após aplicação da aproximação em estudo, apresentados na Tabela 4.3.

A análise destes resultados permite concluir que para a saliva a pH 6,8 não existe nenhuma tendência para a alteração da taxa de libertação com a duração da imersão. De facto, esperar-se-ia que o valor da taxa fosse menor, mas não nulo, para todos os elementos em estudo, em todas as amostras após 30 dias de imersão, embora isso apenas aconteça para alguns casos. No entanto, é de registar que as taxas de libertação de Ni, Cr e Fe nas amostras revestidas DLC são, agora, menores do que as homólogas do grupo POL. Porém, tal continua a não se verificar para as amostras com revestimento DLC:W.

Com um valor de pH 2,3, observam-se atipicamente taxas nulas de libertação de Ni, Cr e Fe após 30 dias de imersão, com valores superiores a zero para 30 dias, nas amostras POL e DLC. Já os espécimes DLC:W exibiram aumentos significativos nas taxas de libertação de todos os metais, em particular de Fe, mostrando um comportamento muito semelhante ao inicial sem aproximação. Além disso, os valores associados ao filmes DLC:W são sempre superiores aos das amostras não revestidas (POL).

Tendo em conta a legislação da União Europeia para ligas metálicas contendo Ni na sua composição, em particular para hastes inseridas em partes perfuradas do corpo humano, a taxa máxima de libertação admitida é de $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$. [137] Os resultados da quantificação de Ni em solução revelam que os dois revestimentos em estudo apresentam valores acima deste limiar após 7 dias de imersão – período onde se espera existir maior libertação. O revestimento DLC apresenta o melhor comportamento, já que apenas apresenta um valor superior a $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ para 7 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3. Verifica-se novamente a tendência dos dados antes da aproximação matemática.

Para validar ou não os resultados de ICP-OES, as amostras foram analisadas por SEM/EDS.

As micrografias por SEM da superfície das amostras POL após 30 dias de imersão a pH 2,3 são apresentadas na Figura 4.21. Foi identificada a corrosão por *pitting*, associada a várias picadas uniformemente distribuídas, com diâmetros até $\sim 1,5 \mu\text{m}$. Estes resultados confirmam os obtidos por ICP-OES. Por outro lado, a presença de defeitos “lineares” (superfície “riscada”) deve-se ao processo de polimento, não se observando alterações morfológicas destes face à superfície das amostras POL pré-imersão.

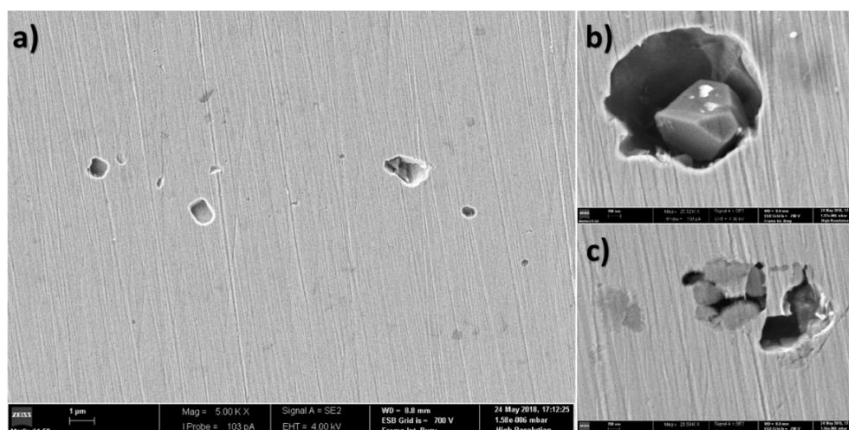


Figura 4.21: Micrografias por SEM da superfície de amostras do grupo POL após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3.

A morfologia de superfície por SEM dos filmes DLC e DLC:W, após imersão em saliva artificial para os dois valores de pH, apresentam-se nas Figuras 4.22 e 4.23, respetivamente. Como se pode verificar, os defeitos promovidos pelo polimento mecânico são, agora, mais evidentes comparativamente ao estado pós-deposição, com sulcos profundos e paralelos. De facto “os riscos” do substrato podem ser visualizados nas imagens anteriores Figura 4.21.

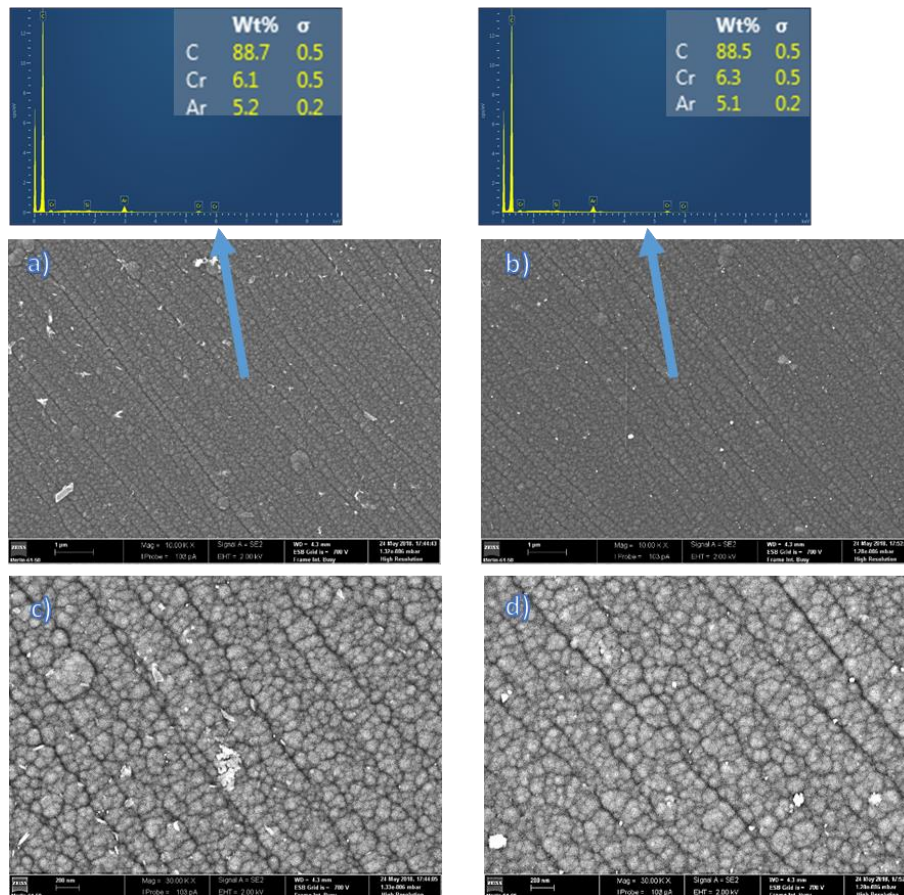


Figura 4.22: Micrografias e composição química em área por SEM/EDS de superfícies dos filmes DLC após 30 dias de imersão em saliva artificial de a) e c) pH 6,8; e b) e d) pH 2,3.

Observam-se ainda nos filmes DLC defeitos pontuais similares aos do caso DLC:W; no entanto, parecem ser menos frequentes e, em geral, de menores dimensões. Não se observaram sinais de corrosão associados à formação de camadas externas ou partículas dispersas, nem descolamento do próprio do filme. Os filmes DLC e DLC:W mostraram boa adesão ao substrato mesmo após 30 dias de imersão.

Note-se que no caso da superfície dos filmes DLC:W após 30 dias de imersão em saliva artificial, Figura 4.23a, o defeito assinalado pela seta poderá estar relacionado com o próprio crescimento do filme em zonas do substrato com depressões, como reportado na

bibliografia [210] para filmes depositados por PVD (denominado estes defeitos de *pin-holes*) e não afetos ao fenômeno de corrosão. A sua formação decorre geralmente devido a depressões ou cavidades causadas no processo de polimento do substrato, ocorrendo a deposição preferencial, durante a formação do filme, fora dessas cavidades e estendendo-se o defeito até à superfície deste. Uma vez que os filmes produzidos neste trabalho apresentam uma espessura total superior a 1 μm , é razoável admitir que a abertura tenha “fechado” durante o seu crescimento, embora não tenha sido suficientemente espesso para exibir a morfologia do restante filme (i.e., apresentar continuidade superficial). Este mecanismo pode ainda ser a base da formação dos defeitos “lineares” do revestimento devido ao polimento imperfeito dos substratos.

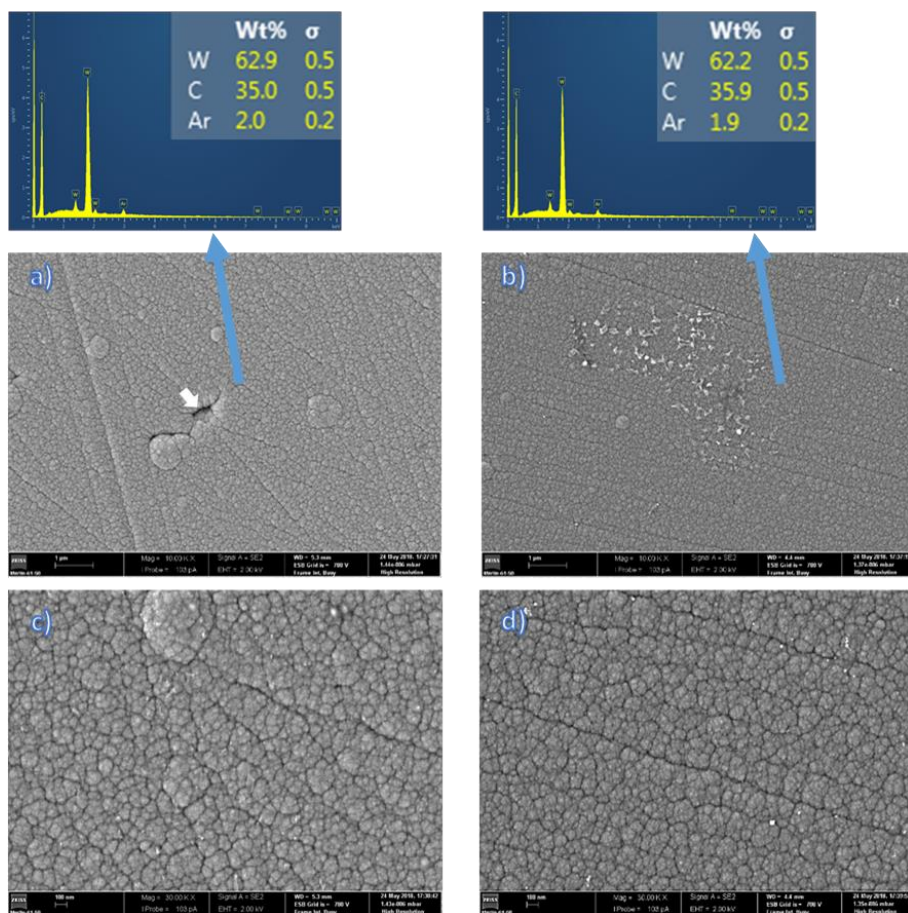


Figura 4.23: Micrografias e composição química em área por SEM/EDS de superfícies dos filmes DLC:W após 30 dias de imersão em saliva artificial de a) e c) pH 6,8; e b) e d) pH 2,3.

Quanto à composição química da superfície dos filmes, obtida por SEM/EDS nas Figuras 4.22 e 4.23 e apresentada na Tabela 4.4 em %at., não se alterou para nenhum dos filmes após 30 dias de imersão e para os dois valores de pH.

Tabela 4.4: Composição química dos filmes em estudo após 30 dias de imersão, obtida por análise por SEM/EDS em área, e rugosidade média (S_a) para os filmes DLC e DLC:W imersos em saliva artificial de pH 2,3.

Filme	Imersão	Composição (%at.)			S_a (nm)
		C	W	Cr	
DLC	30 dias, pH 6,8	98,4	---	1,6	---
	30 dias, pH 2,3	98,4	---	1,6	8,740
DLC:W	30 dias, pH 6,8	89,5	10,5	---	---
	30 dias, pH 2,3	89,9	10,1	---	7,504

Uma vez que a composição química não se alterou, não se detetando elementos que constituem os substrato como os declarados para o ICP-OES, Ni, Cr e Fe, não são de todo expectáveis as concentrações em solução obtidas após os testes de imersão, particularmente em saliva artificial de pH 2,3. Com efeito, também a ausência de sinais de corrosão ou perda de adesão dos filmes contrariam os resultados de ICP-OES.

A avaliação da rugosidade de secções de superfície dos filmes pós-imersão em saliva artificial de pH 2,3 durante 30 dias, em áreas iguais às utilizadas para o caso dos filmes pós-deposição ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$), Tabela 4.4 e Figura 4.24, mostra uma tendência crescente para o valor de rugosidade média (S_a) nos dois casos, DLC e DLC:W, não imersos (Tabela 4.1). No entanto, essa diferença não parece ser significativa: $\sim 6,8$ nm para 8,7 nm (DLC) e $\sim 5,1$ nm para 7,5 nm (DLC:W).

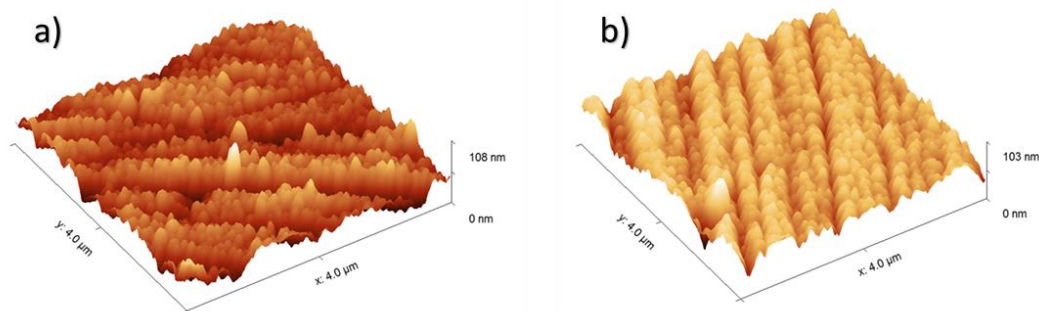


Figura 4.24: Representação tridimensional, obtida por AFM (*direct mode*), da topografia dos revestimentos a) DLC e b) DLC:W após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3.

Foram ainda medidos os ângulos de contacto entre gotas de água destilada e os filmes em estudo (secção 3.3.5). A evolução no tempo, função do pH da saliva de imersão, é mostrada na Figura 4.25. Como referência, incluiu-se, também, os valores de ângulos de contacto no estado pós-deposição.

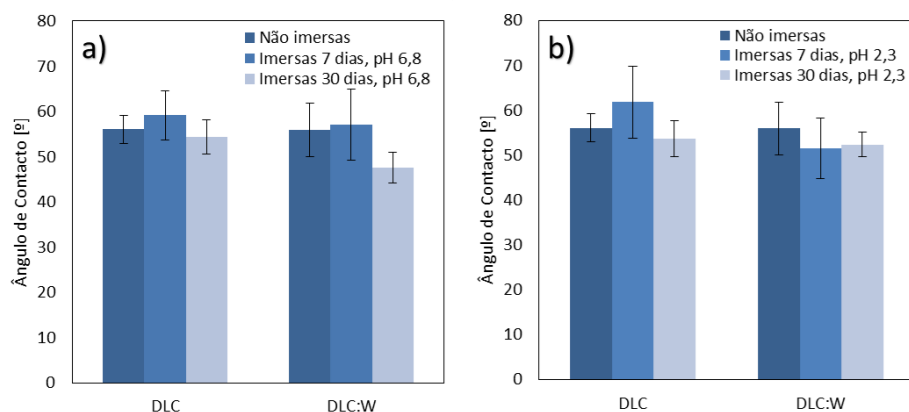


Figura 4.25: Valores obtidos para os ângulos de contacto (estáticos) entre gotas de água destilada de 10 μ L e a superfície dos filmes DLC e DLC:W em estudo imersos em saliva artificial com valores de pH a) 6,8 e b) 2,3, bem como para as amostras não imersas.

Os ângulos medidos para os filmes após deposição são iguais entres si, $\sim 56 \pm 6^\circ$ nos dois casos. Este resultado é inferior ao esperado, dado ser comum encontrar ângulos de contacto superiores a 70° para filmes DLC hidrogenados não dopados depositados por métodos físicos, por *sputtering* [171], [209], [215], ou outras técnicas, como o CVD [216], [217]. É necessário, contudo, referir que o volume das gotas utilizadas naqueles estudos (tipicamente 1 μ L, quando indicado) é significativamente menor do que o utilizado neste trabalho, podendo assim estar refletido nos resultados o efeito da força gravítica. Tal pode naturalmente levar a um “achatamento” da gota com diminuição do valor do ângulo de contacto.

Num outro estudo encontrado [218], os autores depositaram sobre substratos de vidro filmes de DLC por Plasma Enhanced-CVD, com intercamada de Cr, sob diferentes condições (nomeadamente fluxo de gases percursores, tempo de deposição e pressão de trabalho). Os valores dos ângulos de contacto obtidos em condições estáticas mostram uma variação entre ~ 55 e 65° (volume de gota não referido). Os valores obtidos no presente trabalho para os filmes não imersos ($\sim 56^\circ$) estão compreendidos nesta gama.

Outros autores [209] obtiveram valores de ângulos de contacto (gotas de água desionizada de volume 2 μ L) em superfícies de filmes de DLC, com e sem W depositados por um método composto (*hybrid ion beam deposition system: LIS e DC magnetron sputtering*) em substratos de Si com intercamada de Cr, sendo que não existiu uma variação significativa independentemente do teor de W (entre 0 e ~ 34 %at.). Este efeito, segundo os autores, deve-se à característica das ligações W – C e a sua influência na estrutura da matriz DLC. Por um lado, a formação destas ligações conduz ao aparecimento de dipolos, que aumenta a componente polar da energia da superfície; por outro, a presença deste elemento

metálico leva a uma maior expressão da forma sp^2 do C que diminui o valor dessa componente. Do equilíbrio destes dois fatores competitivos resulta uma manutenção do valor dos ângulos de contacto. Tal mecanismo pode explicar a inexistência de diferença nos seus valores para os filmes não imersos, ainda que não tenha sido confirmado no presente estudo. No entanto, os valores obtidos foram de $\sim 74^\circ$, superiores aos do presente trabalho.

Os filmes depositados sobre os substratos metálicos, embora apresentem valores de rugosidade média comparáveis aos obtidos no estudo anteriormente indicado [209] (0,518 nm e 0,943 nm para filmes DLC e DLC com W 9,4 %at., respetivamente), exibem defeitos superficiais “lineares” relacionados com as imperfeições do polimento que influenciaram o crescimento dos filmes e, conseqüentemente, as suas superfícies (Figuras 4.21 a 4.23). Com o intuito de remover a influência do substrato metálico, foram medidos ângulos de contacto com as mesmas características mas nos revestimentos sobre substratos de Si, os quais não apresentam este tipo de defeitos (micrografias SEM da Figura 4.14). Para o caso da água destilada como solução de teste, obtiveram-se $71 \pm 3^\circ$ e $78 \pm 3^\circ$ nos filmes DLC e DLC:W, respetivamente, o que significa um aumento médio de 15 e 22°. Verifica-se deste modo que os reduzidos valores face ao esperado se devem grandemente à morfologia da superfície, induzida pelo acabamento imperfeito do polimento do substrato.

De uma forma geral, não existem diferenças significativas entre os resultados apresentados na Figura 4.25. O maior desvio registado após 30 dias de imersão face às amostras não imersas ($\sim 8^\circ$) deu-se no valor do ângulo de contacto para o revestimento de DLC:W em saliva artificial de pH 6,8. Ainda assim, as barras de erro associadas intersectam-se. Se no processo de limpeza não tiverem sido removidos todos os sais adsorvidos na superfície, tal pode contribuir para o aumento da componente polar da superfície e, assim, potenciar a diminuição do valor do ângulo de contacto. Efetivamente, a visualização por SEM revelou a presença de regiões contendo sais nas superfícies das amostras (Figuras 4.22 e 4.23) após a limpeza, podendo ser esta a causa para os erros associados aos valores obtidos. Outra causa provável reside na reutilização necessária das amostras, com ciclos de limpeza adicionais, aumentando a probabilidade de as moléculas de solvente (álcool etílico) não serem removidas na totalidade e contribuindo para o incremento da componente polar da energia de superfície.

Com o intuito de averiguar a eventual influência da saliva artificial como solução de teste, mediram-se também ângulos de contacto entre gotas desta solução (apenas para o pH

2,3) e a superfície dos filmes em estudo pós deposição e pós imersão em saliva artificial de pH 2,3. Os resultados apresentam-se na Figura 4.26. Não se recorreu à saliva artificial de pH 6,8 por não apresentar a homogeneidade necessária.

Para as superfícies das amostras não imersas, os ângulos de contacto medidos correspondem a $56 \pm 6^\circ$ e $56 \pm 4^\circ$, não parecendo, assim, existir diferença no comportamento da solução com a superfície. Após imersão, a tendência após 30 dias face às amostras não imersas é a diminuição do valor dos ângulos de contacto para os dois filmes, embora tal não pareça significativo (as barras de erro interseitam-se). Este comportamento é similar para os dois tipos de superfície (DLC e DLC:W), não sendo portanto evidente uma influência do metal W no aumento da molhabilidade (i.e., na diminuição do valor do ângulo de contacto) da saliva artificial de pH 2,3 nestes casos. Este efeito poderá estar relacionado com o aumento de rugosidade, o qual foi obtido por AFM (Tabela 4.4 e Figura 4.24), possivelmente resultante do contacto entre o filme e o meio de imersão.

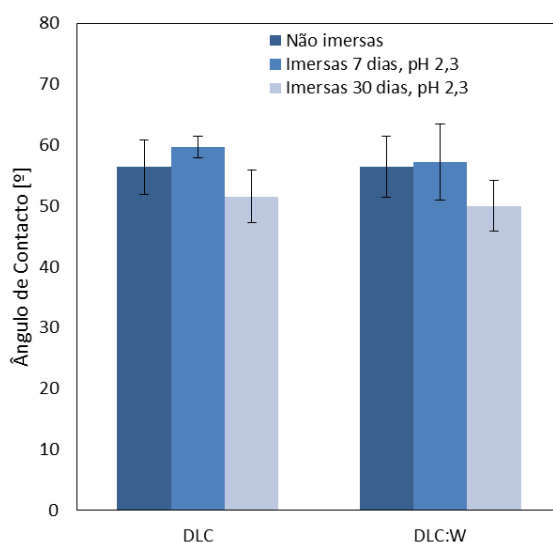


Figura 4.26: Valores obtidos para os ângulos de contacto (estáticos) entre gotas de 10 μ L de saliva artificial com valor de pH 2,3 e a superfície dos filmes DLC e DLC:W em estudo imersos em saliva artificial com o mesmo valor de pH, bem como para as amostras não imersas.

Efetivamente, o aumento da rugosidade de uma superfície parece influenciar a molhabilidade de acordo com as propriedades superficiais intrínsecas. [209] Isto é, se a superfície se encontra no domínio hidrofílico para com o fluído (ângulo de contacto $< 90^\circ$), tal levará a uma diminuição no valor do ângulo de contacto; se no domínio hidrofóbico ($> 90^\circ$), o contrário é verdade.

Estes resultados estão de acordo com o que foi anteriormente apresentado, ou seja, i) a presença de W não influencia o valor do ângulo de contacto, uma vez que as existe a

manutenção da componente polar da energia de superfície; e ii) o aumento de rugosidade conduz a uma diminuição no ângulo de contacto devido ao regime hidrofílico (i.e., valores $< 90^\circ$) para o sistema em questão. No entanto, não parecem traduzir alterações significativas da superfície para explicar as libertações de Ni, Cr e Fe obtidas por ICP-OES após os testes de imersão.

A caracterização das superfícies, como exposto, evidencia corrosão por *pitting* das amostras POL após 30 dias de imersão em saliva artificial de pH 2,3. Porém, não são exibidos sinais evidentes de corrosão nas restantes amostras analisadas. De facto, os revestimentos em estudo, DLC e DLC:W, apresentam-se muito semelhantes em termos morfológicos e de composição química (EDS) quanto à sua condição pós-imersão. Assim, reforça-se o facto de não serem expectáveis os resultados de ICP-OES obtidos no presente trabalho.

Uma vez que os filmes se encontram intactos (isto é, sem sinais visíveis de corrosão, como alterações morfológicas de destaque ou perda de adesão aos substratos), a sua atuação como barreira física deveria ter sido assegurada, pelo menos dificultando a passagem de iões do substrato, mesmo que os filmes não fossem compactos.

Por outro lado, o elemento W, adicionado à matriz de DLC, apresenta uma elevada afinidade para com metais, tal como os quantificados por ICP-OES, formando tungstatos sob a forma WMO_4 , $M = Fe, Cr, Ni, etc.$ Existindo corrosão do substrato, os iões metálicos poderiam permanecer “aprisionados” na matriz DLC:W, ao migrarem ao longo desta, por interação com os átomos de W homogeneamente distribuídos. Pelo contrário, as amostras DLC:W são as que apresentam piores resultados de libertação de Ni, Cr e Fe.

Desta forma, é possível que a preparação das soluções de saliva artificial para análise por ICP-OES tenha sido ineficiente. Esta dúvida surgiu após a ocorrência de aglomerados de dimensões reduzidas, possivelmente uma suspensão, que se formou em algumas amostras antes ou mesmo após a adição de ácido nítrico e que não foram totalmente eliminadas neste processo. Assim, a matriz pode ter sido fonte de interferência para o plasma durante os ensaios de quantificação, introduzindo erros que não serão uniformes para todas as amostras analisadas. Encontra-se reportado um método de preparação mais complexo, acoplado digestão por micro-ondas, a fim de minimizar efeitos da matriz. [89]

5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

O objetivo principal do presente trabalho foi verificar se materiais compósitos, do tipo revestimento/substrato, poderiam ser uma solução eficaz à corrosão de ligas metálicas com aplicabilidade ortodôntica.

Para não comprometer a biocompatibilidade das ligas comumente utilizadas em prática clínica, selecionaram-se materiais à base de carbono – os filmes DLC – e uma tecnologia de produção amplamente aceita no meio científico como versátil, de baixo custo de produção, operação simples e amigável ao ambiente – a Pulverização Catódica.

As principais conclusões a retirar são as seguintes:

- No que diz respeito aos filmes pós-deposição, estes apresentam morfologias consistentes com as de filmes obtidos por outros autores, com elevada adesão. A presença de defeitos pode ser atribuída à técnica de produção e às imperfeições do substrato.
- Quanto aos filmes pós-imersão, estes não apresentam modificações morfológicas ou de composição química, mantendo a sua elevada adesão ao substrato metálico sem sinais que indiquem a ocorrência de corrosão.
- A quantificação de íons por ICP-OES sugere que o revestimento DLC tem a capacidade de diminuir a libertação de íons metálicos do substrato para um valor de pH 6,8. Já para o caso do revestimento DLC:W, não é possível inferir dados os resultados contraditórios face à caracterização morfológica e de composição química.
- Foi possível evitar a corrosão por picada, observada nas amostras de aço inoxidável não polidas, com recurso a revestimentos DLC.

Finalmente, sugerem-se modificações futuras do método experimental. Em primeiro lugar, é necessário minimizar a influência da matriz no método de quantificação de íons metálicos em solução. Assim, indica-se uma preparação mais eficiente das amostras líquidas a analisar, bem como a remoção ou diminuição do conteúdo em ureia da saliva artificial. Por outro lado, devem ser incluídas outras variáveis para os testes de imersão, nomeadamente

pela escovagem mecânica das amostras (quer componentes, quer revestimentos), pelo aumento da duração máxima dos ensaios e pela simulação da utilização de pastas ou elixires dentífricos contendo flúor na sua composição. Também seria interessante a utilização de ligas ortodônticas como substratos dos filmes, tais como NiTi e outros aços com aplicabilidade ortodôntica, e ainda estudar o comportamento dos revestimentos depositados sobre componentes ortodônticos (*brackets* e fios), determinando a sua citotoxicidade *in vitro*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. De Graaff, “18. Digestive System,” in *Human Anatomy*, The McGraw-Hill Companies, 2001.
- [2] National Cancer Institute (NCI), “NCI Dictionary of Cancer Terms - Oral Cavity.” [Online]. Available: <https://www.cancer.gov/publications/dictionaries/cancer-terms/def/oral-cavity%0A>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [3] S. P. Humphrey and R. T. Williamson, “A review of saliva: Normal composition, flow, and function,” *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 85, no. 2. pp. 162–169, 2001.
- [4] P. D. V. De Almeida, A. M. T. Grégio, M. Â. N. Machado, A. A. S. De Lima, and L. R. Azevedo, “Saliva composition and functions: A comprehensive review,” *Journal of Contemporary Dental Practice*, vol. 9, no. 3. pp. 072–080, 2008.
- [5] R. J. Moore, J. T. F. Watts, J. A. A. Hood, and D. J. Burritt, “Intra-oral temperature variation over 24 hours,” *Eur. J. Orthod.*, vol. 21, no. 3, pp. 249–261, 1999.
- [6] D. Upadhyay, M. A. Panchal, R. S. Dubey, and V. K. Srivastava, “Corrosion of alloys used in dentistry: A review,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 432, no. 1–2. pp. 1–11, 2006.
- [7] R. Hans, S. Thomas, B. Garla, R. J. Dagli, and M. K. Hans, “Effect of Various Sugary Beverages on Salivary pH, Flow Rate, and Oral Clearance Rate amongst Adults,” *Scientifica (Cairo)*, vol. 2016, 2016.
- [8] I. Goel, S. Navit, S. S. Mayall, M. Rallan, P. Navit, and S. Chandra, “Effects of Carbonated Drink & Fruit Juice on Salivary pH of Children : An in Vivo Study,” *Int. J. Sci. Study*, vol. 1, no. 3, p. 60, 2013.
- [9] Y. Mojaver, N. Javidi, and K. Manshaee, “Influence of Soft Drink on Salivary pH,” *Chinese J. Dent. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 52–55, 2008.
- [10] M. Kilian *et al.*, “The oral microbiome – an update for oral healthcare professionals,” *Br. Dent. J.*, vol. 221, no. 10, pp. 657–666, 2016.
- [11] R. Cawson and E. Odell, Eds., “Dental Caries,” in *Essentials of Oral Pathology and Oral Medicine*, 8th ed., Churchill Livingstone, 2008, pp. 40–59.
- [12] L. J. Walsh, “Dental plaque fermentation and its role in caries risk assessment,” *Int. Dent. South Africa*, vol. 1, no. 3, pp. 4–13, 2006.
- [13] D. Y. Kwak *et al.*, “Changes in the oral environment after tooth brushing and oral gargling,” *Biomed. Res.*, vol. 28, no. 16, pp. 7093–7097, 2017.
- [14] P. Rantonen, “Salivary flow and composition in healthy and diseased adults.” Academic Dissertation, University of Helsinki, Institute of Dentistry, ISBN 952-10-1214-5, 2003.
- [15] A. M. Diaz-Arnold and C. A. Marek, “The impact of saliva on patient care: A literature review,” *J. Prosthet. Dent.*, vol. 88, no. 3, pp. 337–343, 2002.
- [16] S. Chiappin, G. Antonelli, R. Gatti, and E. F. De Palo, “Saliva specimen: A new laboratory tool for diagnostic and basic investigation,” *Clinica Chimica Acta*, vol. 383, no. 1–2. pp. 30–40, 2007.
- [17] C. Dawes *et al.*, “The functions of human saliva: A review sponsored by the World Workshop on Oral Medicine VI,” *Archives of Oral Biology*, vol. 60, no. 6. pp. 863–874, 2015.
- [18] J. Pytko-Polonczyk, A. Jakubik, A. Przeklasa-Bierowiec, and B. Muszynska, “Artificial saliva and its use in biological experiments,” *Journal of Physiology and Pharmacology*, vol. 68, no. 6. pp. 807–813, 2017.
- [19] A. C. Mosca and J. Chen, “Food-saliva interactions: Mechanisms and implications,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 66. pp. 125–134, 2017.
- [20] M. Morzel *et al.*, “Associations between food consumption patterns and saliva composition: Specificities of eating difficulties children,” *Physiol. Behav.*, vol. 173, pp. 116–123, 2017.

- [21] A. A. Poles *et al.*, “Study of the elemental composition of saliva of smokers and nonsmokers by X-ray fluorescence,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 118, pp. 221–227, 2016.
- [22] L. V. Bel’skaya, V. K. Kosenok, and E. A. Sarf, “Chronophysiological features of the normal mineral composition of human saliva,” *Arch. Oral Biol.*, vol. 82, pp. 286–292, 2017.
- [23] T. R. Katona and G. J. Eckert, “The mechanics of dental occlusion and disclusion,” *Clin. Biomech.*, vol. 50, pp. 84–91, 2017.
- [24] C. Bellot-Arcís, M. Montiel-Company, and J. Almerich-Silla, “Orthodontic Treatment Need: An Epidemiological Approach,” in *Orthodontics - Basic Aspects and Clinical Considerations*, F. Bourzgui, Ed. Rijeka: InTech, 2012, pp. 3–28.
- [25] E. M. Boeck, K. E. D. C. Pizzol, N. Navarro, N. M. Chiozzini, and A. L. R. Foschini, “Prevalência de malocclusão em escolares de 5 a 12 anos de rede municipal de ensino de Araraquara,” *Revista CEFAC*, vol. 15. scielo, pp. 1270–1280, 2013.
- [26] ImmediatSmile, “Dental Occlusion Definition and Treatment for Dental Occlusion.” [Online]. Available: <http://www.immediat smile.com/dental-occlusion/>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [27] J. Jenny and N. C. Cons, “Comparing and contrasting two orthodontic indices, the Index of Orthodontic Treatment Need and the Dental Aesthetic Index,” *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 110, no. 4, pp. 410–416, 1996.
- [28] Total Orthodontics, “Different types of malocclusions,” *Orthodontics*. [Online]. Available: <http://www.totalorthodontics.co.uk/different-types-of-malocclusions/>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [29] S. Bhat and A. Kumar, “Biomaterials and bioengineering tomorrow’s healthcare,” *Biomatter*, vol. 3, no. 3, p. e24717, Jul. 2013.
- [30] C. P. Bergmann and A. Stumph, “Biomaterials,” in *Dental Ceramics. Microstructure, Properties and Degradation*, Springer, 2013, pp. 9–13.
- [31] A. L. R. Pires, A. C. K. Bierhalz, and Â. M. Moraes, “Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado,” *Quimica Nova*, vol. 38, no. 7. pp. 957–971, 2015.
- [32] P. L. Phillips, R. D. Wolcott, L. J. Cowan, and G. S. Schultz, “3 - Biofilms in wounds and wound dressing A2 - Ågren, Magnus S. BT - Wound Healing Biomaterials,” Woodhead Publishing, 2016, pp. 55–78.
- [33] L. Hench and J. Polak, “Third-Generatino Biomedical Materials,” *Science (80-)*, vol. 295, no. 5557, pp. 1014–1017, 2002.
- [34] N. Sachot *et al.*, “Towards 4th generation biomaterials: a covalent hybrid polymer-ormoglass architecture,” *Nanoscale*, vol. 7, p. 15349, 2015.
- [35] C. Ning, L. Zhou, and G. Tan, “Comment Fourth-generation biomedical materials,” *Mater. Today*, vol. 19, no. 1, 2016.
- [36] N. S. Manam *et al.*, “Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701. pp. 698–715, 2017.
- [37] R. I. M. Asri *et al.*, “Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 77. pp. 1261–1274, 2017.
- [38] W. Brantley, D. Berzins, M. Iijima, E. Tufekçi, and Z. Cai, *1 – Structure/property relationships in orthodontic alloys*. 2017.
- [39] L. Macedo de Menezes and C. Cardoso Abdo Quintão, “The release of ions from metallic orthodontic appliances,” *Semin. Orthod.*, vol. 16, no. 4, pp. 282–292, 2010.
- [40] F. Amini, A. Jafari, P. Amini, and S. Sepasi, “Metal ion release from fixed orthodontic appliances--an in vivo study.,” *Eur. J. Orthod.*, vol. 34, no. 1, pp. 126–30, 2012.
- [41] C. S. Goulart, G. Thiesen, and N. J. N. Nuernberg, “GCS expansion appliance: Fixed-removable expander.,” *Dental Press J. Orthod.*, vol. 16, no. 4, pp. 79–86, 2011.
- [42] I. Sifakakis and C. Bourauel, “6 – Nickel–titanium products in daily orthodontic practice,” in *Orthodontic Applications of Biomaterials*, 2017, pp. 107–127.

-
- [43] Rocky Mountain® Orthodontics, “3D® Quad Helix Appliances.” [Online]. Available: <https://www.rmortho.com/products/3d-quad-helix-appliances/%0A>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [44] Soleil Orthodontics, “Palatal Expander.” [Online]. Available: <https://soleilorthodontics.com/palatal-expander/>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [45] Soleil Orthodontics, “Springs and Things.” [Online]. Available: <https://soleilorthodontics.com/herbst-appliance/>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [46] Center for Dental and Invisible Braces, “Teeth Straightening with Metal Braces.” [Online]. Available: <http://invisiblebracesbangalore.blogspot.com/2014/12/metal-braces.html>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [47] Albertville Orthodontics, “Orthodontic Retention.” [Online]. Available: <http://www.albertvillemiles.com/orthodontic-retention>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [48] The Aurum Group, “Retention Appliances.” [Online]. Available: <https://www.aurumgroup.com/us/products/removable-orthodontic/retention-appliances/>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [49] “Quora.” [Online]. Available: <https://qph.ec.quoracdn.net/main-qimg-5a23d4b3636d07443514c8d4663c9809-c>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [50] B. Lanberg, “Understanding Your Braces.” [Online]. Available: <http://www.braceyourselves.com/index.php?page=understanding-your-braces>. [Accessed: 08-Jul-2018].
- [51] H. D. Hussain, S. D. Ajith, and P. Goel, “Nickel release from stainless steel and nickel titanium archwires - An in vitro study,” *J. Oral Biol. Craniofacial Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 213–218, 2016.
- [52] I. Sifakakis and T. Eliades, “Adverse reactions to orthodontic materials,” *Aust. Dent. J.*, vol. 62, pp. 20–28, 2017.
- [53] ISO (International Organization for Standardization), “ISO 8044:2015 (en) Corrosion of metals and alloys - basic terms and definitions.” [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-4:v1:en>. [Accessed: 18-May-2018].
- [54] N. Sato, “Basics of Corrosion Chemistry,” in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, 2011, pp. 1–32.
- [55] J. Mystkowska, K. Niemirowicz-Laskowska, D. Łysik, G. Tokajuk, J. R. Dąbrowski, and R. Bucki, “The role of oral cavity biofilm on metallic biomaterial surface destruction–corrosion and friction aspects,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 19, no. 3. 2018.
- [56] P. A. Schweitzer, “Fundamentals of Metallic Corrosion,” *Corrosion Engineering*. p. 750, 2006.
- [57] R. Landolfo, L. Cascini, and F. Portioli, “Modeling of metal structure corrosion damage: A state of the art report,” *Sustainability*, vol. 2, no. 7, pp. 2163–2175, 2010.
- [58] H.-H. Strehblow, “Phenomenological and Electrochemical Fundamentals of Corrosion,” in *Materials Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation, Vol. I*, M. Schütze, R. Cahn, P. Haasen, and E. Kramer, Eds. Weinheim: WILEY-VCH, 2000, pp. 1–66.
- [59] T. Hanawa, “Metal ion release from metal implants,” in *Materials Science and Engineering C*, 2004, vol. 24, no. 6–8 SPEC. ISS., pp. 745–752.
- [60] K.-T. Oh, Y.-S. Kim, Y.-S. Park, and K.-N. Kim, “Properties of super stainless steels for orthodontic applications,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 69B, no. 2, pp. 183–194, 2004.
- [61] P. Marcus and V. Maurice, “Passivity of Metals and Alloys,” in *Materials Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation, Vol. I*, M. Schütze, R. Cahn, P. Haasen, and E. Kramer, Eds. Weinheim: WILEY-VCH, 2000, pp. 131–169.
- [62] N. Mazinianian and Y. S. Hedberg, “Metal release mechanisms for passive stainless steel in citric acid at Weakly Acidic pH,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, 2016.
- [63] J. Ryhänen, *Biocompatibility Evaluation of Nickel- Titanium Shape Memory Metal Alloy of Nickel-Titanium Shape*, vol. 41, no. 3. 1999.
- [64] T. Kameda *et al.*, “Microbiologically influenced corrosion of orthodontic metallic appliances,” *Dent. Mater. J.*, vol. 33, no. 2, pp. 187–195, 2014.
-

- [65] D. C. Hansen, "Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 17, no. 2, pp. 31–34, 2008.
- [66] C. Jantzen, H. L. Jørgensen, B. R. Duus, S. L. Spørring, and J. B. Lauritzen, "Chromium and cobalt ion concentrations in blood and serum following various types of metal-on-metal hip arthroplasties," *Acta Orthop.*, vol. 84, no. 3, pp. 229–236, 2013.
- [67] T. Chaturvedi and S. Upadhyay, "An overview of orthodontic material degradation in oral cavity," *Indian J. Dent. Res.*, vol. 21, no. 2, p. 275, 2010.
- [68] K. House, F. Sernetz, D. Dymock, J. R. Sandy, and A. J. Ireland, "Corrosion of orthodontic appliances—should we care?," *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, vol. 133, no. 4, pp. 584–592, 2008.
- [69] R. Poljak-Guberina, D. Knezovic-Zlataric, and M. Katunaric, "Dental alloys and corrosion resistance," *Acta Stomatol Croat*, vol. 36, no. 4, pp. 447–450, 2002.
- [70] A. Martín-Cameán, Á. Jos, P. Mellado-García, A. Iglesias-Linares, E. Solano, and A. M. Cameán, "In vitro and in vivo evidence of the cytotoxic and genotoxic effects of metal ions released by orthodontic appliances: A review," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 40, no. 1, pp. 86–113, 2015.
- [71] M. A. Saghiri, J. Orangi, A. Asatourian, P. Mehriar, and N. Sheibani, "Effect of mobile phone use on metal ion release from fixed orthodontic appliances.," *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.*, vol. 147, no. 6, pp. 719–24, 2015.
- [72] ISO (International Organization for Standardization), "ISO 10271:2001 - Dental Metallic Materials - Corrosion Test Methods." 2001.
- [73] V. W.-H. Leung and B. W. Darvell, "Calcium phosphate system in saliva-like media," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, no. 11, p. 1759, 1991.
- [74] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, "Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review," *Recent Patents Corros. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 40–54, 2010.
- [75] M. Sória, L. Menezes, B. Dedavid, M. Pires, S. Rizzato, and L. Filho, "Avaliação in vitro da liberação de níquel por braquetes metálicos," *R Dent. Press Ortop Ortod. Facial*, vol. 10, no. 5, pp. 87–96, 2005.
- [76] T. Fusayama, T. Katayori, and S. Nomoto, "Corrosion of Gold and Amalgam Placed in Contact with Each other," *J. Dent. Res.*, vol. 42, no. 5, pp. 1183–1197, 1963.
- [77] J. Meyer and J. Nally, "Influence of saliva on the corrosion of dental alloys," *J. Dent. Res.*, vol. 54, p. 678, 1975.
- [78] J. Briceño, A. Romeu, E. Espinar, J. M. Llamas, and F. J. Gil, "Influence of the microstructure on electrochemical corrosion and nickel release in NiTi orthodontic archwires," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 8, pp. 4989–4993, 2013.
- [79] G. M. O. De Queiroz, L. F. Silva, Jo. T. L. Ferreira, J. A. D. C. P. Gomes, and L. Sathler, "Electrochemical behavior and pH stability of artificial salivas for corrosion tests," *Braz. Oral Res.*, vol. 21, no. 3, pp. 209–215, 2007.
- [80] H. H. Huang *et al.*, "Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities," *Biomaterials*, vol. 24, no. 20, pp. 3585–3592, 2003.
- [81] R. R. Al-Hity, H. F. Kappert, S. Viennot, F. Dalard, and B. Grosgeat, "Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated?," *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 679–687, 2007.
- [82] M. Mirjalili, M. Momeni, N. Ebrahimi, and M. H. Moayed, "Comparative study on corrosion behaviour of Nitinol and stainless steel orthodontic wires in simulated saliva solution in presence of fluoride ions," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 4, pp. 2084–2093, 2013.
- [83] N. Schiff, B. Grosgeat, M. Lissac, and F. Dalard, "Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires," *Biomaterials*, vol. 25, no. 19, pp. 4535–4542, 2004.
- [84] S. Gopokrishnan, A. Melath, V. Ajith, and N. B. Mathews, "A Comparative Study of Bio Degradation of Various Orthodontic Arch Wires : An In Vitro Study," *J. Int. oral Heal.*, vol. 7, no. August 2014, pp. 12–17, 2015.

- [85] M. Kuhta, D. Pavlin, M. Slaj, S. Varga, M. Lapter-Varga, and M. Slaj, "Type of archwire and level of acidity: Effects on the release of metal ions from orthodontic appliances," *Angle Orthod.*, vol. 79, no. 1, pp. 102–110, 2009.
- [86] R. D. Barrett, S. E. Bishara, and J. K. Quinn, "Biodegradation of orthodontic appliances. Part I. Biodegradation of nickel and chromium in vitro," *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 103, no. 1, pp. 8–14, 1993.
- [87] C. J. Hwang, J. S. Shin, and J. Y. Cha, "Metal release from simulated fixed orthodontic appliances," *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 120, no. 4, pp. 383–391, 2001.
- [88] B. Wendl *et al.*, "Metal release profiles of orthodontic bands, brackets, and wires: an in vitro study," *J. Orofac. Orthop. / Fortschritte der Kieferorthopädie*, vol. 78, no. 6, pp. 494–503, 2017.
- [89] M. Mikulewicz, K. Chojnacka, B. Woźniak, and P. Downarowicz, "Release of metal ions from orthodontic appliances: An in vitro study," *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 146, no. 2, pp. 272–280, 2012.
- [90] Y. Okazaki and E. Gotoh, "Metal release from stainless steel, Co-Cr-Mo-Ni-Fe and Ni-Ti alloys in vascular implants," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3429–3438, 2008.
- [91] M. Cempel and G. Nikel, "Nickel: A review of its sources and environmental toxicology," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 15, no. 3, pp. 375–382, 2006.
- [92] WHO (World Health Organization), "Nickel in Drinking Water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," World Health Organization (WHO/SDE/WSH/04.08/55), Geneva, 2005.
- [93] A. Duda-Chodak and U. Blaszczyk, "The Impact of Nickel on Human Health.," *J. Elem.*, vol. 13, no. 4, pp. 685–696, 2008.
- [94] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry), "Toxicological Profile for Nickel," *U.S Public Heal. Serv. Agency Toxic Subst. Dis. Regist.*, no. August, p. 397, 2005.
- [95] PHE (Public Health England), "Nickel. Toxicological Overview," Toxicology Department, CRCE, version 1, 2009.
- [96] H. Li *et al.*, "A multiregional survey of nickel in outdoor air particulate matter in China: Implication for human exposure," *Chemosphere*, vol. 199, pp. 702–708, 2018.
- [97] M. Negev, T. Berman, S. Reicher, M. Sadeh, R. Ardi, and Y. Shammai, "Concentrations of trace metals, phthalates, bisphenol A and flame-retardants in toys and other children's products in Israel," *Chemosphere*, vol. 192, pp. 217–224, 2018.
- [98] INCM, "Imprensa Nacional Casa da Moeda." [Online]. Available: https://www.incm.pt/portal/mpm_euro.jsp. [Accessed: 17-Apr-2018].
- [99] D. Zamble, "Introduction to the biological chemistry of Nickel," in *Biological Chemistry of Nickel*, 2017, pp. 1–11.
- [100] Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [101] E. Frieden, "New perspectives on the essential trace elements," *J. Chem. Educ.*, vol. 62, no. 11, p. 917, Nov. 1985.
- [102] F. H. Nielsen and H. H. Sandstead, "Are nickel, vanadium, silicon, fluorine, and tin essential for man? A review," *American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 27, no. 5, pp. 515–520, 1974.
- [103] EFSA (European Food Safety Authority), *Tolerable Upper Intake Levels for Vitamins and Minerals*, no. February. 2006.
- [104] S. Khurshid and I. Qureshi, "The Role of Inorganic Elements in the Human Body," *The Nucleous*, vol. 21, no. 4, pp. 3–23, 1984.
- [105] EFSA (European Food Safety Authority), "Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water," *EFSA J.*, vol. 13, no. 2, p. 4002, 2015.
- [106] L. Prashanth, K. Kattapagari, R. Chitturi, V. R. Baddam, and L. Prasad, "A review on role of essential trace elements in health and disease," *J. Dr. NTR Univ. Heal. Sci.*, vol. 4, no. 2, p. 75, 2015.

- [107] K. L. Björklund, M. Vahter, B. Palm, M. Grandér, S. Lignell, and M. Berglund, "Metals and trace element concentrations in breast milk of first time healthy mothers: A biological monitoring study," *Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source*, vol. 11, no. 1, 2012.
- [108] E. Ghadimi *et al.*, "Trace elements can influence the physical properties of tooth enamel," *Springerplus*, vol. 2, no. 1, pp. 1–12, 2013.
- [109] I. Michalak, M. Mikulewicz, K. Chojnacka, P. Wołowiec, A. Saeid, and H. Górecki, "Exposure to nickel by hair mineral analysis," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 34, no. 3, pp. 727–734, 2012.
- [110] F. S. Al-Fartusie and S. N. Mohssan, "Essential Trace Elements and Their Vital Roles in Human Body," *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 127–136, 2017.
- [111] J. Lv, Y. Jiang, Q. Yu, and S. Lu, "Structural and functional role of nickel ions in urease by molecular dynamics simulation," *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 125–135, 2011.
- [112] W. Bal, M. Sokołowska, E. Kurowska, and P. Faller, "Binding of transition metal ions to albumin: Sites, affinities and rates," *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, vol. 1830, no. 12, pp. 5444–5455, 2013.
- [113] M. G. Angelova, T. V. Petkova-Marinova, M. V. Pogorielov, A. N. Loboda, V. N. Nedkova-Kolarova, and A. N. Bozhinova, "Trace element status (iron, zinc, copper, chromium, cobalt, and nickel) in iron-deficiency anaemia of children under 3 years," *Anemia*, vol. 2014, 2014.
- [114] B. Zambelli, V. N. Uversky, and S. Ciurli, "Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective," *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*, vol. 1864, no. 12, pp. 1714–1731, 2016.
- [115] EMEA (European Medicines Agency), "Guideline on the Specification Limits for Residues of Metal Catalysts or Metal Reagents." London, 2008.
- [116] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), "Scientific Criteria Document for Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Nickel." PN 1540, ISBN 978-1-77202-019-9 PDF, Canada, 2015.
- [117] IARC (International Agency for Research on Cancer), "Nickel and nickel compounds," *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks to Humans*, vol. 100 C, pp. 169–218, 2011.
- [118] S. Regis, P. Soares, E. S. Camargo, O. Guariza Filho, O. Tanaka, and H. Maruo, "Biodegradation of orthodontic metallic brackets and associated implications for friction," *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 140, no. 4, pp. 501–509, 2011.
- [119] Y. Chervona, A. Arita, and M. Costa, "Carcinogenic metals and the epigenome: understanding the effect of nickel, arsenic, and chromium," *Metallomics*, vol. 4, no. 7, p. 619, 2012.
- [120] L. Büdinger and M. Hertl, "Immunologic mechanisms in hypersensitivity reactions to metal ions: An overview," *Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology*, vol. 55, no. 2, pp. 108–115, 2000.
- [121] E. Denkhaus and K. Salnikow, "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity," *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, vol. 42, no. 1, pp. 35–56, 2002.
- [122] Z. Forgacs, P. Massányi, N. Lukac, and Z. Somosy, "Reproductive toxicology of nickel - Review," *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 47, no. 9, pp. 1249–1260, 2012.
- [123] X. Chen *et al.*, "Maternal exposure to nickel in relation to preterm delivery," *Chemosphere*, vol. 193, pp. 1157–1163, 2018.
- [124] S. McDermott, D. C. Salzberg, A. P. Anderson, T. Shaw, and J. Lead, "Systematic Review of Chromium and Nickel Exposure During Pregnancy and Impact on Child Outcomes," *J. Toxicol. Environ. Heal. Part A*, vol. 78, no. 21–22, pp. 1348–1368, 2015.
- [125] K. K. Das, S. N. Das, and S. A. Dhundasi, "Nickel, its adverse health effects & oxidative stress," *Indian J. Med. Res.*, vol. 128, no. 4, pp. 412–425, 2008.
- [126] P. Buczko, D. Pawlak, and I. Kasacka, "An important pathway of apoptotic effect of nickel early released from orthodontic appliances—Preliminary data," *Pharmacol. Reports*, 2018.

- [127] P. Buczko, I. Szarmach, M. Grycz, and I. Kasacka, "Caspase-3 as an important factor in the early cytotoxic effect of nickel on oral mucosa cells in patients treated orthodontically," *Folia Histochem. Cytobiol.*, vol. 55, no. 1, 2017.
- [128] R. L. W. Messer, S. Bishop, and L. C. Lucas, "Effects of metallic ion toxicity on human gingival fibroblasts morphology," *Biomaterials*, vol. 20, no. 18, pp. 1647–1657, 1999.
- [129] M. Mikulewicz *et al.*, "Cytotoxicity of nickel ions for human osteoblasts in the context of orthodontic treatment in humans and animals," *Turkish J. Vet. Anim. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 164–169, 2013.
- [130] L. M. Menezes, L. C. Campos, C. C. Quintão, and A. M. Bolognese, "Hypersensitivity to metals in orthodontics," *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 126, no. 1, pp. 58–64, 2004.
- [131] S. Maheshwari, S. Verma, and S. Dhiman, "Metal Hypersensitivity in Orthodontic Patients," *J. Dent. Mater. Tech.*, vol. 4, no. 2, pp. 111–114, 2015.
- [132] L. Peltonen, "Nickel Sensitivity," *Int. J. Dermatol.*, vol. 20, no. 5, pp. 352–353, Mar. 2008.
- [133] L. Peltonen, "Nickel sensitivity in the general population," *Contact Dermatitis*, vol. 5, no. 1, pp. 27–32, 1979.
- [134] T. Menné, "Quantitative aspects of nickel dermatitis. Sensitization and eliciting threshold concentrations," *Sci. Total Environ.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 275–281, 1994.
- [135] J. Noble, S. I. Ahing, N. E. Karaiskos, and W. A. Wiltshire, "Nickel allergy and orthodontics, a review and report of two cases," *Br. Dent. J.*, vol. 204, no. 6, pp. 297–300, 2008.
- [136] European Parliament and the Council of the European Union, "Regulation (EC) 1272/2008 of the European Parliament and of the Council," *Off. J. Eur. Union*, vol. L 353/1, p. 1355, 2008.
- [137] European Commission, "Regulation (EC) 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 - REACH," *Off. J. Eur. Union*, pp. 396–849, 2006.
- [138] P. G. Fournier and T. R. Govers, "Contamination by nickel, copper and zinc during the handling of euro coins," *Contact Dermatitis*, vol. 48, no. 4, pp. 181–188, 2003.
- [139] D. Isnardo, J. Vidal, D. Panyella, and J. Vilaplana, "Transferencia de níquel mediante los dedos," *Actas Dermosifiliogr.*, vol. 106, no. 5, pp. e23–e26, 2015.
- [140] M. Saito, R. Arakaki, A. Yamada, T. Tsunematsu, Y. Kudo, and N. Ishimaru, "Molecular mechanisms of nickel allergy," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 17, no. 2, 2016.
- [141] G. Rahilly and N. Price, "Current products and practice nickel allergy and orthodontics," *J. Orthod.*, vol. 30, no. 2, pp. 171–174, 2003.
- [142] P. J. Delves, S. J. Martin, D. R. Burton, and I. M. Roitt, *Roitt's essential immunology*, vol. 13th ed. 2017.
- [143] O. E. G. Kolokitha and E. Chatzistavrou, "Allergic reactions to nickel-containing orthodontic appliances: clinical signs and treatment alternatives," *World J. Orthod.*, vol. 9, no. 4, pp. 399–406, 2008.
- [144] L. S. Marques, C. A. Pazzini, and M. C. G. Pantuzo, "Nickel: humoral and periodontal changes in orthodontic patients," *Dental Press Journal of Orthodontics*, vol. 17, no. 1, pp. 15–17, 2012.
- [145] R. Swathi, "Effects of Nickel leaching from orthodontic appliances in the oral cavity: A review," *J. Dent. Mater. Tech.*, vol. 13, no. 7, pp. 28–29, 2014.
- [146] O. E. Kolokitha and E. Chatzistavrou, "A severe reaction to Ni-containing orthodontic appliances," *Angle Orthod.*, vol. 79, no. 1, pp. 186–192, 2009.
- [147] C. L. Dunlap, S. K. Vincent, and B. F. Barker, "Allergic reaction to orthodontic wire: report of case," *J. Am. Dent. Assoc.*, vol. 118, no. 4, pp. 449–450, 1989.
- [148] R. Fors and M. Persson, "Nickel in dental plaque and saliva in patients with and without orthodontic appliances," *Eur. J. Orthod.*, vol. 28, no. 3, pp. 292–297, Jun. 2006.
- [149] A. Mahajan and S. S. Sidhu, "Surface modification of metallic biomaterials for enhanced functionality: a review," *Mater. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 93–105, 2018.
- [150] M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent

- advances,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 17–37, 2014.
- [151] G. Wang and H. Zreiqat, “Functional coatings or films for hard-tissue applications,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 7, pp. 3994–4050, 2010.
- [152] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, and N. Huang, “Plasma-surface modification of biomaterials,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 36, no. 5–6, pp. 143–206, 2002.
- [153] C. Wen, *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. 2015.
- [154] S. Arango, A. Peláez-Vargas, and C. García, “Coating and Surface Treatments on Orthodontic Metallic Materials,” *Coatings*, vol. 3, pp. 1–15, 2013.
- [155] Z. A. Uwais, M. A. Hussein, M. A. Samad, and N. Al-Aqeeli, “Surface Modification of Metallic Biomaterials for Better Tribological Properties: A Review,” *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 42, no. 11, pp. 4493–4512, 2017.
- [156] Y. Su *et al.*, “Bioinspired surface functionalization of metallic biomaterials,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 77, pp. 90–105, 2018.
- [157] E. Vazirinasab, R. Jafari, and G. Momen, “Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 341, pp. 40–56, 2018.
- [158] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.
- [159] D. J. Moschandreas *et al.*, “Exposure apportionment: Ranking food items by their contribution to dietary exposure,” *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, vol. 12, no. 4, pp. 233–243, 2002.
- [160] H. Fukui, J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi, and K. Tsuda, “Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 187, no. 1, pp. 70–76, 2004.
- [161] R. Hauert, “An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications,” *Tribology International*, vol. 37, no. 11–12 SPEC.ISS, pp. 991–1003, 2004.
- [162] A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe, and T. Suzuki, “Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications,” *Thin Solid Films*, vol. 494, no. 1–2, pp. 84–91, 2006.
- [163] G. Dearnaley and J. H. Arps, “Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2518–2524, 2005.
- [164] R. K. Roy and K.-R. Lee, “Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review,” *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 83B, no. 1, pp. 72–84, 2007.
- [165] C.-C. Chen and F. C.-N. Hong, “Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 243, no. 1, pp. 296–303, 2005.
- [166] M. Azzi, P. Amirault, M. Paquette, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, “Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 24, pp. 3986–3994, 2010.
- [167] E. L. Dalibón, L. Escalada, S. Simison, C. Forsich, D. Heim, and S. P. Brühl, “Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 312, pp. 101–109, 2017.
- [168] L. Ward, F. Junge, A. Lampka, M. Dobbertin, C. Mewes, and M. Wienecke, “The Effect of Bias Voltage and Gas Pressure on the Structure, Adhesion and Wear Behavior of Diamond Like Carbon (DLC) Coatings With Si Interlayers,” *Coatings*, vol. 4, no. 2, pp. 214–230, 2014.
- [169] A. Mazare, A. Anghel, C. Surdu-Bob, G. Totea, I. Demetrescu, and D. Ionita, “Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium,” *Thin Solid Films*, vol. 657, pp. 16–23, Jul. 2018.
- [170] K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen, and M. Weber, “DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering,” in *Thin Solid Films*, 2004, vol. 447–448, pp. 142–147.
- [171] D. Bociaga *et al.*, “Diamond like carbon coatings doped by Si fabricated by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method - Mechanical properties, chemical analysis and biological evaluation,” *Vacuum*, vol. 143, pp. 395–406, 2017.

- [172] C. C. Chou, J. S. Lin, and R. Wu, "Microstructures and mechanical properties of an a-C:N film as the interlayer and the outmost layer of a DLC-deposited Ti bio-alloy," *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. S776–S783, 2017.
- [173] R. A. Antunes, N. B. De Lima, M. De Almeida Rizzutto, O. Z. Higa, M. Saiki, and I. Costa, "Surface interactions of a W-DLC-coated biomedical AISI 316L stainless steel in physiological solution," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 24, no. 4, pp. 863–876, 2013.
- [174] X. L. Bui, Y. T. Pei, and J. T. M. De Hosson, "Magnetron reactively sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber: The influence of substrate bias," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 20, pp. 4939–4944, 2008.
- [175] K. Bewilogua and D. Hofmann, "History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 242, pp. 214–225, 2014.
- [176] H. Moriguchi, H. Ohara, and M. Tsujioka, "History and Applications of diamond-like carbon manufacturing processes," *SEI Technical Review*, no. 82, pp. 52–58, 2016.
- [177] M. Fedel, "Blood compatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings," in *Diamond-Based Materials for Biomedical Applications*, 2013, pp. 71–102.
- [178] R. Hauert, "A review of modified DLC coatings for biological applications," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, no. 3–7, pp. 583–589, 2003.
- [179] S. Kobayashi *et al.*, "Diamond-like carbon coatings on orthodontic archwires," in *Diamond and Related Materials*, 2005, vol. 14, no. 3–7, pp. 1094–1097.
- [180] Y. Ohgoe *et al.*, "Reduction effect of nickel ion release on a diamond-like carbon film coated onto an orthodontic archwire," *Thin Solid Films*, vol. 497, no. 1–2, pp. 218–222, 2006.
- [181] Y. Ohgoe, K. K. Hirakuri, K. Ozeki, and Y. Fukui, "Investigation of diamond-like carbon coating for orthodontic archwire," *New Diam. Front. Carbon Technol.*, vol. 17, no. 6, pp. 281–288, 2007.
- [182] T. Takeno, H. Shiota, T. Sugawara, H. Miki, and T. Takagi, "Highly adherent tungsten-containing diamond-like carbon (W-DLC) coating on a NiTi shape memory alloy under 10% tensile strain," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 2–3, pp. 403–406, 2009.
- [183] T. Muguruma, M. Iijima, W. A. Brantley, S. Nakagaki, K. Endo, and I. Mizoguchi, "Frictional and mechanical properties of diamond-like carbon-coated orthodontic brackets," *Eur. J. Orthod.*, vol. 35, no. 2, pp. 216–222, 2013.
- [184] S. Y. Huang, J. J. Huang, T. Kang, D. F. Diao, and Y. Z. Duan, "Coating NiTi archwires with diamond-like carbon films: Reducing fluoride-induced corrosion and improving frictional properties," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 24, no. 10, pp. 2287–2292, 2013.
- [185] T. Kang, S.-Y. Huang, J.-J. Huang, Q.-H. Li, D.-F. Diao, and Y.-Z. Duan, "The Effects of Diamond-Like Carbon Films on Fretting Wear Behavior of Orthodontic Archwire-Bracket Contacts," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 6, pp. 4641–4647, 2015.
- [186] S. Akaïke *et al.*, "Reduction in static friction by deposition of a homogeneous diamond-like carbon (DLC) coating on orthodontic brackets," *Dent. Mater. J.*, vol. 34, no. 6, pp. 888–895, 2015.
- [187] D. Madamba, "The effect of surface treatment on nickel leaching from nitinol," *ProQuest Diss. Theses; Thesis (M.S.)--San Jose State Univ.*, p. 129, 2013.
- [188] D. B. Murphy and M. W. Davidson, "Chapter 1: Fundamentals of Light Microscopy," in *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, 2013, pp. 1–19.
- [189] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)," in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 2006, pp. 1–40.
- [190] IPN (Instituto Pedro Nunes), "LED&MAT - Meios e Serviços." [Online]. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/15>. [Accessed: 27-Jun-2018].
- [191] Rocky Mountain Laboratory Inc., "Scratching the surface - Adventures in surface analysis," 2013. [Online]. Available: <https://rockymountainlaboratory.wordpress.com/2013/09/27/understanding-depth-of-analysis/>. [Accessed: 06-Jul-2018].
- [192] "Instrumentation Forum," *Atomic Force Microscopy (AFM)*. [Online]. Available:

- <https://instrumentationforum.com/t/atomic-force-microscopy-afm/4997>. [Accessed: 24-Aug-2018].
- [193] Semilab Germany GmbH, “The Future of DME SPM equipment,” *SPM modi and measurement methods*, 2015. [Online]. Available: <https://www.dme-spm.com/spmmodi.html>. [Accessed: 24-Aug-2018].
- [194] M. Marrese, V. Guarino, and L. Ambrosio, “Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering,” *J. Funct. Biomater.*, vol. 8, no. 1, p. 7, 2017.
- [195] W. Callister Jr, “A Estrutura dos Sólidos Cristalinos,” in *Ciência e Engenharia dos Materiais. Uma Introdução*, 7^a., LTC, Ed. Rio de Janeiro, 2008, pp. 29–58.
- [196] S. Kasap, “Bragg’s Diffraction Law and X-Ray Diffraction,” in *Principles of Electronic Materials and Devices*, 4th ed., New York, NY: McGraw Hill Education, 2018, pp. 941–945.
- [197] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, “Contact angle measurement and contact angle interpretation,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 81, no. 3, pp. 167–249, 1999.
- [198] T. Young, “An Essay on the Cohesion of Fluids,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, no. 0, pp. 65–87, 1805.
- [199] Y. Yuan and T. Lee, “Contact Angle and Wetting Properties,” in *Surface Science Techniques*, G. Bracco and B. Holst, Eds. 2013, pp. 3–34.
- [200] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, and X. Li, “Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 11–29, 2016.
- [201] A. M. A. Mohamed, A. M. Abdullah, and N. A. Younan, “Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 6, pp. 749–765, 2015.
- [202] C. Boss and K. Fredee, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd ed. PerkinElmer, 2004.
- [203] S. Ghosh, V. L. Prasanna, B. Sowjanya, P. Srivani, M. Alagaraja, and D. Banji, “Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectroscopy: A Review,” *Asian Journal of Pharmaceutical Analysis*, vol. 3, no. 1, pp. 24–33, 2013.
- [204] M. Cerqueira, “Produção de revestimentos à base de W para aplicações biomédicas,” Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2017.
- [205] Y. S. Hedberg and I. Odnevall Wallinder, “Metal release from stainless steel in biological environments: A review,” *Biointerphases*, vol. 11, no. 1, p. 018901, 2016.
- [206] B. G. Pound, “Passive films on metallic biomaterials under simulated physiological conditions,” *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, vol. 102, no. 5, pp. 1595–1604, 2014.
- [207] B. de A. B. Mendes, R. A. Neto Ferreira, M. M. Pithon, M. C. R. Horta, and D. D. Oliveira, “Physical and chemical properties of orthodontic brackets after 12 and 24 months: in situ study,” *J. Appl. Oral Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 194–203, 2014.
- [208] V. Pattabiraman, S. Pai, S. Kumari, N. Nelivigi, R. Sood, and S. Kumar, “Welding of Attachments in Orthodontics: Technique Recommendations based on a Literature Search,” *J. Indian Orthod. Soc.*, vol. 48, no. 1, pp. 42–46, 2014.
- [209] L. Sun, P. Guo, X. Li, and A. Wang, “Comparative study on structure and wetting properties of diamond-like carbon films by W and Cu doping,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 73, 2017.
- [210] P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan, and D. Kek-Merl, “Growth defects in PVD hard coatings,” *Vacuum*, vol. 84, no. 1, pp. 209–214, 2009.
- [211] D. Drescher, J. Koskinen, H. J. Scheibe, and A. Mensch, “A model for particle growth in arc deposited amorphous carbon films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 7, no. 9, pp. 1375–1380, 1998.
- [212] J. C. Setcos, A. Babaei-Mahani, L. Di Silvio, I. A. Mjör, and N. H. F. Wilson, “The safety of nickel containing dental alloys,” *Dental Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 1163–1168, 2006.
- [213] J. T. M. De Hosson and N. J. M. Carvalho, “Microstructure of WC/C coatings deposited on steel substrates,” in *Computational and Experimental Methods*, 2001, vol. 6.
- [214] K. Bewilogua, J. Brand, H. Thomsen, M. Weber, and R. Wittorf, “Structure, Properties and

- applications of diamond-like carbon coatings prepared by reactive magnetron sputtering,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 96, no. 9, pp. 998–1004, 2005.
- [215] G. Gotzmann, J. Beckmann, C. Wetzel, B. Scholz, U. Herrmann, and J. Neunzehn, “Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 311, pp. 248–256, 2017.
- [216] M. Cloutier, C. Harnagea, P. Hale, O. Seddiki, F. Rosei, and D. Mantovani, “Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 48, pp. 65–72, 2014.
- [217] M. Kalin and M. Polajnar, “The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 293, pp. 97–108, 2014.
- [218] J. Martí-González and E. Bertran, “Mechanical and Surface Characterization of Diamond-Like Carbon Coatings onto Polymeric Substrate,” pp. 0–10, Sep. 2015.
- [219] N. R. Gjerdet and H. Herø, “Metal release from heat-treated orthodontic archwires,” *Acta Odontol. Scand.*, vol. 45, no. 6, pp. 409–414, 1987.
- [220] D. Holmes, S. Sharifi, and M. M. Stack, “Tribo-corrosion of steel in artificial saliva,” *Tribol. Int.*, vol. 75, pp. 80–86, 2014.
- [221] A. Kocijan, D. K. Merl, and M. Jenko, “The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 776–783, 2011.
- [222] R. S. Senkutvan, S. Jacob, A. Charles, V. Vadgaonkar, S. Jatol-Tekade, and P. Gangurde, “Evaluation of nickel ion release from various orthodontic arch wires: An in vitro study,” *J. Int. Soc. Prev. Community Dent.*, vol. 4, no. 1, pp. 12–16, 2014.
- [223] D. Renita, S. Rajendran, and A. Chattree, “Influence of Artificial Saliva on the Corrosion Behaviour of Dental Alloys: A Review,” *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 487–483, 2016.
- [224] C. Rapiejko, S. Fouvry, B. Grosgeat, and B. Wendler, “A representative ex-situ fretting wear investigation of orthodontic arch-wire/bracket contacts,” *Wear*, vol. 266, no. 7–8, pp. 850–858, 2009.
- [225] J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, V. M. Salinas-Bravo, and L. Martinez-Gomez, “Corrosion Performance of Fe-Cr-Ni Alloys in Artificial Saliva and Mouthwash Solution,” *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2015, 2015.
- [226] G. S. Duffó and E. Quezada Castillo, “Development of an artificial saliva solution for studying the corrosion behavior of dental alloys,” *Corrosion*, vol. 60, no. 6, pp. 594–602, 2004.
- [227] J. Y. Gal, Y. Fovet, and M. Adib-Yadzi, “About a synthetic saliva for in vitro studies,” *Talanta*, vol. 53, no. 6, pp. 1103–1115, 2001.
- [228] K. T. Oh, S. U. Choo, K. M. Kim, and K. N. Kim, “A stainless steel bracket for orthodontic application,” *Eur. J. Orthod.*, vol. 27, no. 3, pp. 237–244, 2005.
- [229] Micro Magnetics - Sensible Solutions, “DirectVacuum,” *Magnetron Sputtering Technology*. [Online]. Available: <http://www.directvacuum.com/sputter.asp>. [Accessed: 30-Jul-2018].

ANEXO 1 – TESTES DE CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS ORTODÔNTICAS

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Sória <i>et al.</i> (2005) [75]	Avaliação da libertação de iões metálicos de Ni de <i>brackets</i> de aço inox de diferente composição (AISI 303 e 304, ou especial de baixo teor em Ni), em duas soluções (saliva artificial e solução salina de NaCl 0,05%) e com influência de stress mecânico (torção). Quantificação de iões libertados: AAS		37°C Imersão durante 2 semanas, com troca completa da saliva após a primeira semana. Agitação constante controlada.	Os <i>brackets</i> convencionais libertam mais Ni do que os de baixo teor em deste elemento na sua composição em quaisquer condições, tendo sido o padrão de libertação influenciado pela solução de imersão mas não pelo esforço mecânico aplicado com o fio.
Oh <i>et al.</i> (2004) [60]	Avaliação de diversas propriedades (metalúrgicas, mecânicas, resistência à corrosão, libertação de níquel, citotóxicas e características da camada passiva) de super aços inox. Saliva artificial usada como solução de imersão. Quantificação de iões libertados: GF-AAS	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ureia	37°C 1cm ² de área exposta/100 mL solução. Tempo de imersão de 8 semanas, existindo remoção e análise de 5mL de solução após 1 dia, 3 dias e 1, 4 e 8 semanas, com adição de 5mL de solução nova aos frascos.	Quanto às propriedades citotóxicas dos aços testados, todos apresentaram baixa citotoxicidade, embora num deles seja ligeiramente superior relativamente aos restantes. De uma forma geral, todos apresentam boa resistência à corrosão. Em dois casos houve aumento da libertação de iões com o tempo de imersão.
Gjerdtet e Herø. (1987) [219]	Avaliação da libertação de iões metálicos de fios ortodônticos de Co-Cr e aço inox em saliva artificial. Estudo da influência do tratamento térmico. Quantificação de iões de Fe, Co, Cr e Ni libertados: AAS		37°C, pH 5,1 Imersão durante 1 semana. Agitação ligeira.	Para os casos analisados, e acima de 400°C, o tratamento térmico aumenta a libertação de iões aquando do tratamento térmico, com maior influência sobre os fios de aço inoxidável.
Holmes <i>et al.</i> (2014) [220]	Estudar o comportamento de aço inox 316L (AISI), simulando a mastigação do bolo alimentar, usando saliva artificial com partículas abrasivas, de acordo com vários fatores externos. Não foi quantificada a libertação de iões.		pH 5,7 Adicionadas 30g/L de partículas abrasivas (albumina humana calcinada).	A presença de partículas abrasivas aumentou a taxa de corrosão, em especial na presença combinada de carga.

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Kocijan et al. (2011) [221]	Estudo da evolução dos filmes passivos em dois aços inox (2205 DSS e 316L AISI) em saliva artificial, com e sem a presença de íons de flúor. Não foi quantificada a liberação de íons.	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •9H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ureia	0,4 0,4 0,795 0,78 0,005 1	Os filmes passivos dos dois aços são maioritariamente constituídos por óxido de Cr para as duas soluções, estado mais enriquecido em Cr do que o substrato em si. Óxido de Fe também existe, embora em ligeiramente menor quantidade, e os restantes elementos de liga são desprezáveis. Na presença de íons de F as quantidades de espécies metálicas aumentam devido ao aumento de agressividade.
Gopokrishnan et al.(2014) [84]	Avaliação da liberação de íons metálicos de diferentes fios ortodônticos por imersão em saliva artificial. Quantificação de íons de Ni, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo e Ti libertados: ICP-AES	KCl NaCl NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S Ureia Albumina bovina	1,21 0,4 0,78 0,005 1 0,1	37°C Tempo de imersão de 28 dias, com remoção e substituição da saliva dos frascos ao fim de 7, 14 e 21 dias. No final dos 28 dias, todas as salivas retiradas foram misturadas e analisadas. Foi adicionada albumina do soro bovina. Imersão estática Não existiu liberação significativa de íons de qualquer um dos fios, estando abaixo dos limites considerados aceitáveis. No entanto, refere que <i>in vivo</i> a corrosão poderá aumentar devido às diferentes e mais agressivas condições que existem na cavidade oral.
Kuhta et al. (2009) [85]	Avaliação do tempo de imersão, do pH e do tipo de peças metálicas e fio (de base NITI e aço inox) ortodônticos na liberação de íons em saliva artificial. Simulou-se, em cada amostra, metade de um arco maxilar. Saliva artificial usada em Barret et al. (1993) [86]. Quantificação de íons de Ti, Cr, Ni, Fe, Cu e Zn libertados: ICP-MS	KCl NaCl NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ureia Ácido láctico NaOH (10M)	1,21 0,4 0,78 0,005 1 *** ***	O valor de pH teve uma influência significativa na quantidade de íons libertados. Para além disso, essa liberação foi dependente (embora não diretamente) da composição dos fios ortodônticos utilizados. Apesar de abaixo dos níveis tóxicos e de não excederem a dose diária, os autores consideram que as quantidades de íons libertadas são suficientes para despoletarem reações alérgicas.

*** até pH pretendido

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Barret et al. (1993) [86]	Avaliação e comparação da taxa de corrosão de partes ortodônticas metálicas comuns (incluindo fios de aço inox e NiTi), simulando um arco maxilar, em saliva artificial. Modificação da saliva artificial usada em Gjerdet e Hero. (1987) [219] por motivos experimentais e introdução de NaOH e ácido láctico para controlo de pH. Quantificação dos íons de Ni e Cr libertados: AAS	KCl NaCl NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ureia 1 *** Ácido láctico NaOH (10N) ***	37°C, pH 6,75 Tempos de imersão de 28 dias, mas com troca (e análise) da solução ao fim de 1, 7, 14, 21. Agitação ligeira.	Máxima libertação de íons de Ni após 7 dias de imersão. Libertação de Cr estabiliza após duas semanas. Estimou-se uma libertação de um aparelho ortodôntico completo menor do que 10% do que a dose média diária de ingestão para o Ni e do que 0,25% para o Cr, embora seja desconhecido como esses íons são absorvidos <i>in vivo</i> .
Senkuvan et al. (2014) [222]	Avaliação da libertação de íons de Ni por fios ortodônticos (NiTi, SS, Cu NiTi e ion implanted NiTi) imersos em saliva artificial. Quantificação de íons libertados: AAS	KCl NaCl NaH ₂ PO ₄ Na ₂ S Ureia 1 NaOH (10N) ***	36,5°C, pH 5,6-7 Tempos de imersão: 7, 14 e 21 dias. Imersão estática.	Máximo de Ni libertado após uma semana, diminuindo a taxa de libertação após esse período. Estimou-se uma libertação menor que 10% do que a dose diária de ingestão para o Ni para um aparelho ortodôntico completo, embora se desconheça a forma como esses íons são absorvidos <i>in vivo</i> .
Hwang et al. (2001) [87]	Avaliação da libertação de íons metálicos por conjuntos de peças ortodônticas metálicas, cada uma correspondente a metade de um maxilar, com fio de aço inox ou de NiTi, em saliva artificial após tratamento térmico. Quantificação de íons Ni e Cr libertados: ICP-MS	KCl NaCl CaCl ₂ •1H ₂ O Na ₂ S •5H ₂ O Ureia 1 NaOH (10N) ***	37°C, pH 6,75 Tempos de imersão de 1, 3 e 7 dias e 2, 3, 4, 8 e 12 semanas. Imersão estática.	A quantidade de Ni e Cr libertada diariamente foi muito menor do que a dose diária ingerida para esses dois elementos, mas não reflete o contacto prolongado desses íons com a mucosa oral.
Wendl et al. (2017) [88]	Avaliação da libertação de íons metálicos e da corrosão de partes metálicas usadas em ortodontia imersas em saliva artificial. Quantificação de íons Ni, Co, Cr e Mn libertados: ICP-MS	KCl NaCl NaH ₂ PO ₄ •1H ₂ O Ureia 1	Temperatura ambiente no escuro. Tempo de imersão de pelo menos 44 dias. Imersão estática.	Maior libertação de Co, Cr, Mn e Ni pelas bandas, seguido pelos <i>brackets</i> e fios. Apesar de muito abaixo dos valores da ingestão média diária dos metais considerados, os autores consideram que os valores de libertação estão abaixo do que acontece <i>in vivo</i> .

*** até pH pretendido

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Huang et al. (2003) [80]	Avaliação dos íons metálicos libertados de fios de NiTi em saliva artificial com vários valores de pH e durante diferentes períodos de imersão. Quantificação de íons Ni e Ti libertados: GF-AAS	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O KSCN Ureia Ácido láctico NaOH	37°C Valores de pH: 2,5; 3,75; 5,0; e 6,25 Tempos de imersão de 1, 3, 7, 14 e 28 dias.	A quantidade média diária de íons de Ni libertados ficou muito abaixo da dose diária ingerida e insuficiente para causar uma reação alérgica. A passivação espontânea de óxido de titânio teve um efeito altamente protetor contra a corrosão em saliva ligeiramente ácida.
Briceno et al. (2013) [78]	Testes de corrosão e de libertação de íons de Ni de vários fios ortodônticos (NiTi) imersos em saliva artificial. Quantificação dos íons de Ni libertados: GF-AAS	KCl NaCl KSCN NaHCO ₃ Na ₂ HPO ₄ K ₂ HPO ₄ Ureia Ácido láctico	37°C, pH 7,4 Tempos de imersão: 1, 2, 3 e 4 semanas, mas com substituição e análise da solução ao fim de cada semana. Imersão estática.	Apesar de abaixo da média diária de ingestão de Ni, a quantidade libertada pode ser suficiente para induzir uma resposta inflamatória ou alterar o comportamento celular.
Al-Hity et al. (2007) [81]	Testes eletroquímicos e de libertação de íons em saliva artificial de várias ligas, incluindo ligas nobres, Ni-Cr e Co-Cr. Quantificação dos íons Au, Ag, Cu, Pt, In, Zn, Nb, Fe, Mn, Li, Co, Cr, Ni, Mo, Ga, Fe, Si, B e Al libertados: ICP-AES	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ureia Ácido láctico	37°C, pH 7,3 Imersão durante 7 dias e estática, mas com agitação dos recipientes uma vez por dia.	Os resultados indicam uma possível correlação entre a resistência de polarização (parâmetro de teste relacionado com a resistência à corrosão) e a libertação de íons.
Mikulewicz et al. (2012) [89]	Avaliação dos íons metálicos libertados durante a imersão de diversas partes metálicas de aço inox para ortodontia em saliva artificial sob agitação. Quantificação de íons de Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Co, Zn, Ni e Cr libertados: ICP-MS	KCl NaCl CaCl ₂ •H ₂ O NaH ₂ PO ₄ Na ₂ S•9H ₂ O Ureia	36,6°C Imersão durante 30 dias 120 rpm de agitação.	Os autores concluem que o uso de aparelhos ortodônticos fixos fabricados com aço inoxidável pode ser um potencial risco de exposição ao Ni, embora sejam necessários estudos <i>in vivo</i> para determinar se são atingidos níveis tóxicos de Ni dissolvido.

*** até pH pretendido

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Remite et al. (2016) [223]	Artigo de revisão da influência da saliva artificial na corrosão de ligas com aplicabilidade dentária, referenciando uma formulação comumente utilizada.		37°C	Não aplicável.
Mirjalili et al. (2013) [82]	Estudo da corrosão de fios de NiTi e SS304 (AISI) imersos em saliva artificial com adição de íons F ⁻ . As peças foram pré-passivadas em ácido nítrico. Não foram quantificados íons libertados.	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ureia	37°C Com adição de solução NaF (0,05M); pH 5,21 Sem adição de NaF; pH 5,09	Os fios de NiTi apresentaram um comportamento passivo em saliva artificial, enquanto os de SS304 (AISI) sofreram corrosão por <i>pitting</i> . Análises por SEM indicam que este tipo de corrosão é iniciada por defeitos superficiais, como inclusões, depressões ou zonas da camada de óxido do NiTi de menor espessura.
Schiff et al. (2004) [83]	Testes eletroquímicos de diversas ligas de Ti (incluindo NiTi) em saliva artificial e três elixires bucais contendo fluor. Não foram quantificados íons libertados.		37°C, pH 5,3	A resistência à corrosão de cada uma das ligas variou com o tipo de liga e com o tipo de elixir utilizado como solução de teste.
Rapiejko et al. (2009) [224]	Análise da corrosão por desgaste/fricção resultante do contacto entre <i>bracket</i> e fio ortodôntico (SS304 AISI) em saliva artificial com aplicação de carga cíclica. Teste de revestimentos de SiN e SiC. Não foram quantificados íons libertados.	KCl NaCl CaCl ₂ •1H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •2H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O	37°C	O contacto entre as duas peças não revestidas apresenta uma menor resistência à fricção e uma maior perda de massa, quer em saliva artificial, quer em meio seco. Apesar de os revestimentos diminuírem o desgaste das peças, aumentaram o coeficiente de fricção dos pares, tornando-os inadequados para este tipo de aplicações.
Okazaki et al. (2008) [90]	Avaliação da libertação de íons metálicos de várias ligas (aço inox, Co-Cr-Mo-Ni-Fe e NiTi) com aplicabilidade biomédica em diversas soluções, entre as quais saliva artificial (formulação aqui apresentada). Quantificação de íons libertados por ICP-MS (Cr, Ni, Mo, Mn, Co e Ti) e GF-AAS (Fe).	KCl NaCl CaCl ₂ MgCl ₂ K ₂ PO ₄	37°C, pH 6,4 Tempo de imersão estática: 7 dias.	A libertação de íons é afetada pela composição da solução de teste, embora o pH seja determinante para a maioria dos casos (em especial na libertação de Fe Ni de aço inoxidável). A liga de NiTi exibiu uma excelente resistência à corrosão.

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Porcayo-Calderon et al. (2015) [225]	Testes eletroquímicos para avaliar a corrosão de aços inox austeníticos, em saliva artificial e elixir oral com NaF e H ₂ O ₂ em comparação a Ti comercialmente puro (cp-Ti). Saliva artificial de Duffó and Castillo (2004) [226]. Não foram quantificados íons libertados.	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O KSCN NaHCO ₃	37°C, pH 6,5	Os testes conduzidos indicam que o aço inoxidável apresenta maior taxa de corrosão em saliva artificial do que para o caso do cp-Ti, mas menor em saliva artificial. O aço inoxidável é mais suscetível a corrosão por <i>pitting</i> .
Duffó and Castillo (2004) [226]	Estudo da corrosão de quatro ligas metálicas em 17 soluções de imersão e formulação de uma saliva artificial (aqui apresentada). Comparação desta nova saliva artificial com a saliva natural. Não foram quantificados íons libertados.	Na ₂ HPO ₄ •12H ₂ O KH ₂ PO ₄ Ácido cítrico	pH 6,5	A saliva artificial formulada apresentou um comportamento eletroquímico semelhante à saliva natural quando testadas quatro ligas metálicas com aplicação dentária.
Queiroz et al. (2007) [79]	Estudo das propriedades de várias salivas para testes de corrosão <i>in vitro</i> quanto ao comportamento eletroquímico e à estabilidade do pH. Apenas se apresentam aqui duas das formulações utilizadas pelos autores. Não foram usadas ligas metálicas para testes de corrosão ou libertação de íons.	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O NaH ₂ PO ₄ •1H ₂ O Na ₂ S•9H ₂ O Ácido cítrico NaHCO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ Ureia	Saliva artificial de Mondelli. pH 5,4-5,7	É necessário ter em conta o comportamento eletroquímico e o pH da saliva utilizada em testes de imersão para avaliação da resistência à corrosão de ligas com aplicabilidade nomeadamente em termos comparativos.
Gal et al. (2001) [227]	Comparação de várias propriedades da saliva formulada pelos autores (meio SAGF) com várias outras salivas encontradas na literatura. Não foram usadas ligas metálicas para testes de corrosão ou libertação de íons.	KCl NaCl CaCl ₂ •2H ₂ O Na ₂ SO ₄ •10H ₂ O KSCN NaHCO ₃ KH ₂ PO ₄ NH ₄ Cl Ureia	Meio SAGF de Gal et al. (2001) [227] pH 6,8-7,8 pH 6,8	Pela simplicidade, a ausência de proteínas na formulação pode apresentar vantagens em estudos físico-químicos.

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Asri <i>et al.</i> (2017) [37]	Artigo de revisão sobre corrosão de metais biocompatíveis. Apresenta três exemplos de formulações de substitutos de saliva <i>in vivo</i> usadas como salivas artificiais utilizadas em testes <i>in vitro</i> (aqui reproduzidas). ^A Xantham gum ^B Methyl p-hydroxybenzoate ^C Sorbitol ^D Sodium carboxymethyl	KCl 1,2 NaCl 0,85 MgCl ₂ 0,05 CaCl ₂ 0,13 K ₂ HPO ₄ 0,13 C ₃ H ₄ O ₃ ^A 0,92 C ₆ H ₆ O ₃ ^B 0,35	Xialine1 pH 7	Não aplicável.
		KCl 1,2 NaCl 0,85 MgCl ₂ 0,05 CaCl ₂ 0,13 K ₂ HPO ₄ 0,13 C ₃ H ₄ O ₃ ^A 0,18 C ₆ H ₆ O ₃ ^B 0,35	Xialine2 pH 7	Não aplicável.
		KCl 0,62 NaCl 0,87 MgCl ₂ 0,06 CaCl ₂ 0,17 K ₂ HPO ₄ 0,80 KH ₂ PO ₄ 0,30 C ₆ H ₆ O ₃ ^B 1,00 C ₆ H ₁₁ O ₆ ^C 29,95 ^D 10	Saliveze pH 7	Não aplicável.

Ref.	Objetivos/Resumo	Saliva Artificial [g/L]	Condições experimentais	Resultados relevantes
Oh et al. (2005) [228]	Construção de um <i>bracket</i> de super aço inox e avaliação de diversas propriedades, entre as quais a sua resistência à corrosão (testes potenciodinâmicos) usando saliva artificial como meio de imersão. Não foi quantificada a libertação de iões metálicos.	KCl MgCl ₂ CaCl ₂ ·2H ₂ O NaHCO ₃ <i>Sacarose</i> 2,5 mL	37°C	Os autores referem que este novo <i>bracket</i> apresenta uma melhoria de diversas propriedades, nomeadamente resistência à corrosão e citotoxicidade, entre outros, comparativamente a outros <i>brackets</i> .
Huang et al. (2013) [184]	Avaliação da resistência à corrosão por fricção de fios ortodônticos de NiTi revestidos por filmes à base de DLC, investigando a influência de ambiente contendo fluor. Saliva artificial utilizada em testes de imersão e de fricção. Não foi quantificada a libertação de iões.	KCl NaCl MgCl ₂ Na ₂ HPO ₃ Na ₂ PO ₃ Metilparabeno Alcool polivinílico 10 <i>Glicerina</i> 30 mL/L	37°C para testes de fricção. Imersão em solução dentifrica à base de fluor três vezes ao dia (5 min cada) durante 12 semanas, estando as amostras no restante tempo em saliva artificial com a composição apresentada. Imersão estática.	O revestimento à base de DLC aumentou a resistência à corrosão dos fios de NiTi, melhorando significativamente as suas propriedades quando sujeito a fricção.

ANEXO 2 – PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A Pulverização Catódica (em Inglês *cathodic sputtering*) pertence ao conjunto de técnicas de Deposição Física em Fase de Vapor (do Inglês *Physical Vapor Deposition*), sendo frequentemente usada na obtenção de filmes finos.

Na Figura A2.1 apresenta-se esquematizado o princípio de funcionamento desta técnica.

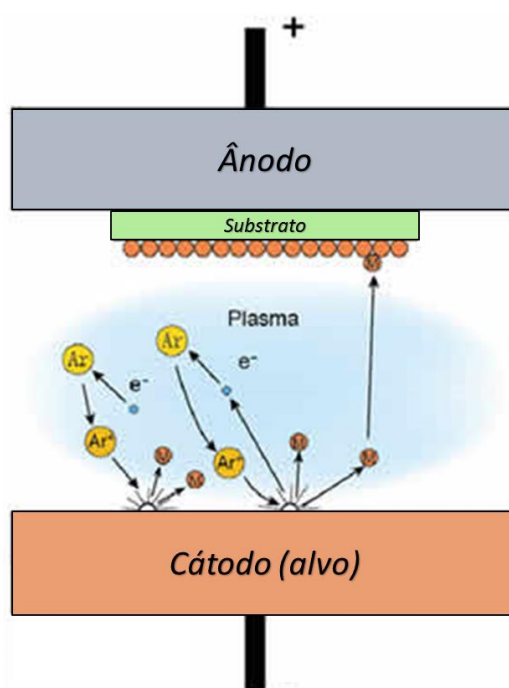


Figura A2.1: Representação esquemática do processo de pulverização catódica. Adaptado de [229].

O processo ocorre numa atmosfera de vácuo no interior de uma câmara de deposição com um fluxo contínuo de gás (por exemplo Ar). Este, denominado gás de trabalho, é convertido em estado de plasma por aplicação de uma diferença de potencial entre o porta-amostras e um alvo, respetivamente ânodo e cátodo. O alvo, sólido, é o material a depositar sobre os substratos localizados no porta-amostras.

Os íons Ar^+ presentes no plasma são conduzidos e acelerados para o alvo pela ação do campo elétrico gerado pela aplicação da diferença de potencial. O bombardeamento do alvo com estes íons leva então à ejeção de átomos superficiais em todas as direções, com energia suficiente para atingirem e se depositarem sobre a superfície do substrato, e elétrons secundários, que contribuem para a manutenção do estado de plasma.

O processo de deposição e formação do filme ocorre por condensação de átomos em fase de vapor, com transferência da sua energia para o substrato e posterior difusão sobre a superfície. À medida que o filme cresce, ocorrem fenômenos de difusão em volume que permite aos átomos incorporados se reposicionarem na rede. Todos estes fenômenos conduzem a um estado de menor energia e, conseqüentemente, estabilidade durante o crescimento.

Heating e etching

Com a finalidade de incrementar a adesão do filme a ser depositado sobre o substrato, é usualmente levado a cabo um processo de limpeza. Este consiste em dois fenômenos, designados por *heating* e *etching*.

O primeiro, *heating*, consiste no bombardeamento do substrato com elétrons, aumentando a temperatura superficial. Já o segundo, *etching*, tem como objetivo a eliminação de átomos, partículas ou camadas indesejadas que se encontram à superfície e que possam condicionar a deposição e o crescimento do filme, recorrendo assim ao bombardeamento com entidades ionizadas provenientes do plasma.

Modo Magnetron

Pela geração de um campo magnético paralelo à superfície, é possível formar uma região de plasma denso próximo da superfície do alvo, potenciando assim o processo de bombardeamento desta e, conseqüentemente, a ionização requerida ao processo de pulverização catódica. Desta forma, é possível manter pressões do plasma baixas ($\sim 0,1$ a 1 Pa) com maior corrente elétrica de bombardeamento, levando a uma maior taxa de deposição. Contraria-se, assim, o principal fator limitante.

Modo reativo

Introduzindo na câmara de deposição um gás reativo a um fluxo constante, passando ao estado de plasma, é possível obter revestimentos com composição química mais complexa do que na técnica básica de pulverização catódica. Nesta variante, os átomos ejetados do alvo reagem com o gás reativo na forma de plasma junto à superfície dos substratos, formando compostos que podem ser depositados sobre a sua superfície. No entanto, esta combinação pode suceder indesejavelmente na superfície alvo (“envenenamento”), conduzindo a uma menor taxa de deposição.