

CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO GRAU I, TITÂNIO GRAU II E TI6AL4V SUBMETIDOS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS

CHARACTERIZATION OF TI CP GRADE I, TI GRADE II AND TI6AL4V SURFACES SUBJECTED TO DIFFERENT THERMAL TREATMENTS

Keila Barreto MEIRA

Aluna do Curso de Pós-graduação em Periodontia, em nível de Doutorado, da Faculdade de Odontologia de Bauru - USP

Liane Cassol ARGENTA

Prof. Doutor da Disciplina de Periodontia da Faculdade de Odontologia de Bauru - USP

Aguinaldo CAMPOS JÚNIOR

Prof. Associado da Disciplina de Periodontia da Faculdade de Odontologia de Bauru - USP

Processos como limpeza, passivação e esterilização podem alterar a camada de óxido da superfície de implantes e favorecer ou não a incorporação de contaminantes. Neste trabalho foram preparados metalograficamente 2 discos de Ti grau I, 2 de titânio grau II e 2 discos de Ti6Al4V. Todas as amostras foram submetidas a um protocolo de limpeza com solventes, água destilada, e ácido sulfúrico (H₂SO₄). No processo de passivação os discos foram submetidos a diferentes temperaturas: amostra 1 – Ti grau I a 200°C por 15 minutos; amostra 2 – Ti grau I a 180°C por 30 minutos; amostra 3 – Ti grau II a 200°C por 15 minutos; amostra 4 – Ti grau II a 180°C por 30 minutos; amostra 5 – Ti6Al4V a 200°C por 15 minutos; amostra 6 – Ti6Al4V a 180°C por 30 minutos. A caracterização da superfície foi realizada através da análise com a espectroscopia de fotoelétrons por emissão de raio-x (ESCA). Os resultados mostraram que o Ti, O e C são os elementos dominantes da camada de óxido. O T apresenta um componente na faixa de 458,1 a 458,6eV, correspondente ao TiO₂. Ti e Zn foram encontrados em todas as amostras; Ca e Na, nas amostras dos grupos 2, 3, 4, 5 e 6; N e Pb, nos grupos 2, 3, 5 e 6; Sn e Cl na amostra 2.

UNITERMOS: Titânio; ESCA; Tratamento de superfície; Ti6Al4V, implante.

INTRODUÇÃO

Um dos grandes objetivos no planejamento de um sistema de implantes tem sido produzir superfícies que promovam respostas desejáveis nas células que estão em contato com o implante. Propriedades superficiais, em particular a composição e estrutura da superfície do biomaterial, parecem ter importante função nos fenômenos que ocorrem na interface durante a resposta biológica⁸.

Após a usinagem os implantes são submetidos a uma série de procedimentos que incluem protocolos de limpeza e passivação. Os procedimentos de limpeza têm por objetivo eliminar resíduos orgânicos e inorgânicos, sujeiras, lubrificantes, crostas, óxidos (contaminantes)⁶ depositados sobre

a superfície e dessa forma obter superfícies altamente reativas e com características aceitáveis para o uso cirúrgico⁷. Segundo PARR; GARDNER; TOTH²⁰, não há definição aceitável universalmente para o termo passivação. Se um implante de metal é oxidado e este óxido não se altera sob condições fisiológicas, é dito que o metal está passivo ou passivado. É possível que o tratamento da superfície com oxidação térmica, melhore a resistência à corrosão e reduza a liberação iônica pelo aumento da espessura da camada de óxido⁵. Desta forma, todas essas etapas visam modular essa camada, tornando-a mais ou menos espessa.

Com a alteração da camada de óxido por estes diversos processos, impurezas como C, N, Ca podem ser introduzidas nesta camada¹⁰,

possivelmente adsorvidas do ar, dos tratamentos de preparo de superfície, manipulação e lubrificantes usados na usinagem.

Baseado nos métodos de estudo sobre osseointegração e critérios para avaliação de implantes osseointegrados, este trabalho tem por objetivos caracterizar a superfície de Ti grau I, Ti grau II e Ti6Al4V, utilizados na fabricação de implantes odontológicos através da análise de superfície por espectroscopia de elétrons (ESCA), quando submetidos a diferentes temperaturas em diferentes períodos de tempo, na fase de passivação térmica.

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras: Para a realização desta pesquisa foram utilizados 06 cilindros de 3 mm de diâmetro por 5 mm de altura, 02 cilindros de titânio grau I, 02 de titânio grau II, seguindo a especificação da ASTM-AWS¹, e 02 da liga metálica de titânio, alumínio e vanádio (Ti6Al4V), seguindo a especificação da ASTM-AWS¹. As duas superfícies planas dos cilindros foram submetidas à preparação metalográfica manual numa Politriz Modelo DP-10 STRUERS, seguindo a seqüência recomendada pelos fabricantes, a fim de eliminar as imperfeições e riscos, obtendo-se, desta forma, superfícies padronizadas que receberam os diferentes tratamentos superficiais.

Terminado o processo de polimento, as amostras foram colocadas num recipiente de vidro, e foram submetidas à limpeza ultra-sônica com banhos de: 1 - Tricloroetileno (10 minutos); 2 - Álcool absoluto (10 minutos); 3 - Álcool absoluto (10 minutos); 4 - tratamento com ácido sulfúrico 10%, à temperatura ambiente (10 minutos); 5 - Duas lavagens com água destilada (30 segundos); 6 - Tricloroetileno (10 minutos); 7 - Álcool absoluto (10 minutos); 8 -

Álcool absoluto (10 minutos); 9 - Secagem a temperatura ambiente; 10 - Passivação térmica feita em estufa (Estufa de secagem e esterilização - FANEM – modelo 315 SE). AMOSTRA 1: Titânio grau I, 200°C, 15 minutos; AMOSTRA 2: Titânio grau I, 180°C, 30 minutos; AMOSTRA 3: Titânio grau II, 200°C, 15 minutos; AMOSTRA 4: Titânio grau II, 180°C, 30 minutos; AMOSTRA 5: Ti6Al4V, 200°C, 15 minutos; AMOSTRA 6: Ti6Al4V, 180°C, 30 minutos. Após estes procedimentos os discos foram colocados em ampolas de vidro usando pinça de titânio e as ampolas foram seladas.

4.2 Análise da composição química da superfície (ESCA) – As amostras foram enviadas para o Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), onde foi realizada a análise de superfície através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (ESCA) de forma a caracterizar a composição química da camada de óxido¹⁷.

RESULTADOS

Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2 e referem-se a amostras “como recebidas”, ou seja, sem bombardeamento iônico. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H). A Tabela 1 apresenta as razões atômicas entre os elementos e titânio. A Tabela 2 mostra as medidas das energias de ligação das principais linhas fotoelétricas dos elementos detectados nas superfícies das amostras.

O titânio e zinco foram detectados em todas as amostras; cálcio e sódio, em cinco amostras; chumbo e nitrogênio, em quatro; silício, em três; enxofre, em duas; estanho e cloro, na amostra 2. O

TABELA 1- Apresentação das razões atômicas entre os elementos e titânio (concentração atômica do elemento pela concentração atômica do titânio)

Amostras	Zn/Ti	Na/Ti	N/Ti	Ca/Ti	Si/Ti	Pb/Ti	S/Ti	Sn/Ti	V/Ti	Al/Ti	Cl/Ti	O/Ti
1	0,010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,72
2	0,011	0,023	0,067	0,033	0,077	0,002	-	0,012	-	-	0,072	3,12
3	0,010	0,033	0,051	0,014	-	0,006	0,028	-	-	-	-	3,02
4	0,005	0,022	-	0,013	-	-	-	-	-	-	-	2,8
5	0,024	0,019	0,24	0,073	0,26	0,009	0,13	-	0,070	0,066	-	4,4
6	0,008	0,028	0,064	0,026	0,042	0,006	-	-	0,062	-	-	3,02

TABELA 2- Energias de ligação (E_L) em elétron-Volts (eV) das principais linhas fotoelétricas

EL (eV)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
C 1s	284,8 (68%)	284,8 (68%)	284,8 (71%)	284,8 (74%)	284,8 (73%)	284,8 (72%)
	286,6 (20%)	286,3 (22%)	286,5 (15%)	286,6 (13%)	286,4 (18%)	286,4 (17%)
	288,6 (12%)	288,5 (10%)	288,5 (14%)	288,5 (12%)	288,3 (9%)	288,4 (11%)
O 1s	530,0 (73%)	529,8 (72%)	529,7 (65%)	529,8 (76%)	529,5 (51%)	529,7 (72%)
	531,8 (27%)	531,4 (18%)	531,3 (35%)	531,4 (21%)	531,6 (40%)	531,3 (23%)
		532,6 (10%)		532,8 (3%)	533,2 (9%)	532,9 (5%)
Ti2p3/2	458,6	458,3	458,3	458,4	458,1	458,2
Zn2p3/2	1022,1	1021,7	1021,7	1021,8	1021,9	1021,6
Sn3d5/2	-	486,2	-	-	-	-
Na 1s	-	1071,3	1071,3	1071,4	1071,0	1071,2
Ca2p3/2	-	347,2	347,2	347,3	347,2	347,1
S2p3/2	-	-	161,3 (15%)	-	162,3	-
			167,7 (85%)			
N 1s	-	396,3 (7%)	395,9 (11%)	-	399,9	396,2 (16%)
		399,8 (93%)	399,9 (89%)			399,8 (84%)
Pb 4f7/2	-	138,6 (64%)	138,5	-	138,4 (70%)	138,5
		140,0 (36%)			140,3 (30%)	
Si 2p	-	99,8 (13%)	-	-	102,7	99,9 (13%)
		102,1 (87%)				102,1 (87%)
Al 2p	-	-	-	-	73,6	-
V 2p3/2	-	-	-	-	519,6	519,6
Cl 2p3/2	-	198,2				

titânio apresenta apenas um componente na faixa de 458,1 a 458,6 eV, correspondendo a TiO_2 ou titanato. O carbono presente deve-se provavelmente ao resíduo de acetona. O pico a 284,8 eV, usado como padrão de referência de energia de ligação, refere-se a C-C ou C-H; o pico a aproximadamente 286,5 eV, a C-OH, e o pico a aproximadamente 288,5 eV, a C=O. Quanto ao oxigênio, o pico a aproximadamente 530 eV corresponde a óxido metálico, enquanto que os picos de aproximadamente 531,5 e 532,5 eV correspondem a C=O e C-OH.

DISCUSSÃO

Neste trabalho as amostras não passaram por

qualquer processo de esterilização porque o objetivo foi avaliar, exclusivamente, a composição química da camada de óxido conseguida pelo processo de passivação térmica e a temperatura usada no processo de esterilização poderia alterar a camada a ser analisada.

É esperado encontrar os elementos que participam da composição do metal: 1- Ti grau I: Ti, N, H, Fe, O, e C; 2- Ti grau II: Ti, N, H, Fe, O, e C; 3- Ti_6Al_4V : Ti, N, H, Fe, O, C, Al e V. O espectromicroscopio não mede H e He por isso não foi encontrado H nas amostras, já que o H faz parte da composição do metal. O Fe apresenta-se em pequenos teores, então o espectromicroscopio não consegue medi-lo. As análises do ESCA demonstraram claramente que a composição química elementar da camada mais superficial de

óxido consistiu basicamente de Ti, O e C em todas as amostras. Este mesmo resultado é encontrado por vários trabalhos como LAUSMAA; KASEMO; MATSSON¹⁵; KELLER et al.¹²; MARTIN et al.¹⁶; ONG et al.¹⁹; KAWAHARA¹¹; LARSSON et al.¹⁴; KIPALDI et al.¹³.

O Ti apresenta um componente na faixa de 458,1 a 458,6eV que corresponde ao TiO₂ ou titanato. Esta mesma faixa de energia de ligação foi encontrada por KAWAHARA¹¹ ao avaliar com o ESCA a composição química do Ti grau II.

A amostra 1 (Ti grau I a 50°C, 15 minutos) foi a que apresentou menor quantidade de elementos contaminantes seguido das amostra 4 (Ti grau II a 180°C, 30 minutos), amostra 3 (Ti grau II a 50°C, 15 minutos), amostra 2 (Ti grau I a 180°C, 30 minutos), amostra 6 (Ti6Al4V a 180°C, 30 minutos) e amostra 5 (Ti6Al4V a 50°C, 15 minutos). Isto mostra apenas a quantidade de contaminantes presentes na superfície, mas não pode afirmar se é benéfico ou não como relata BAIER; MEYER³.

Na amostra 5 a razão atômica é alta com relação aos outros grupos pelo fato desta amostra ter pouco Ti. Nesta amostra a concentração atômica do titânio foi 7,55%at, enquanto que nos outros grupos variou entre 14,11%at a 17,76%at.

O pico primário para o oxigênio está localizado a uma energia de ligação de 530eV é correspondente ao óxido metálico. O pico a aproximadamente 531,5 e 532,5 corresponde a C=O e C-OH, respectivamente. O principal pico do O 1s (530,1 eV) é indicativo da união do oxigênio no óxido TiO₂. Outros pequenos componentes estavam associados ao oxigênio na forma C=O e O-C=O.

A razão atômica encontrada para o oxigênio com relação ao Ti é mostrado na tabela I.

O C presente deve-se provavelmente ao resíduo da acetona usada antes da colocação na câmara de análise. O pico a 284,8 eV refere-se a C-C ou C-H. ONG et al.¹⁹ atribuíram os picos observados para C nas suas análises a hidrocarbonos (ligações de C-C e C-H). O pico a aproximadamente 286,5 eV, a C-OH, e o pico a aproximadamente 288,5 eV, a C=O. LAUSMMA; KASEMO; MATTSON¹⁵ relatam que o sinal forte de C pode ser associado à contaminação quando o implante é exposto ao ar, e que amostras estéreis têm nível de C mais reduzido do que uma superfície não estéril, provavelmente devido ao controle da contaminação oferecido pelas ampolas de vidro seladas hermeticamente, prevenindo a exposição ao ar. A presença do C também pode ser atribuída à contaminação durante o polimento¹¹, esterilização¹⁶, solventes¹⁴, lubrificantes usados na

usinagem⁴. WEVER et al²³ observaram que a maior parte do carbono envolvido na união C-C (284,8eV) era originado da contaminação da atmosfera.

Os elementos encontrados neste trabalho, como o Pb pode ser impureza do metal, ou contaminação do vidro da embalagem^{2,9}. O Pb também está presente no óleo lubrificante durante a usinagem. O S tem no ácido da passivação química (H₂SO₄). O Zn pode ser da embalagem de vidro⁹. Com relação aos níveis de Si sugere-se que a presença deste elemento possa ser devido a liberação do mesmo das ampolas onde as amostras foram acondicionadas. Para BINON; WEIR; MARSHALL⁴ a presença de Si em forma oxidada (SiO₂), poderia ser resultado de resíduos do material de polimento e lubrificação. A presença do N, provavelmente é vindo da atmosfera. ONG et al¹⁸ relatam que a presença do N na superfície de Ti é esperada já que é uma superfície muito ativa e a adsorção de contaminantes da atmosfera é inevitável.

Foi observado que a variação de temperatura em um mesmo metal levou a redução ou aumento na quantidade de contaminantes, pois entre as amostras 1 e 2 que são de Ti grau I, ao tomar-se como padrão a temperatura de 200°C por 15 minutos, e variar para 180°C por 30 minutos houve aumento na quantidade de contaminantes. Já entre as amostras 3 e 4 (Ti grau II) e 5 e 6 (Ti6Al4V) houve redução. O que foi observado quando se compara os metais entre si, a liga de Ti6Al4V nas duas temperaturas, apresenta maior quantidade de contaminantes que o Ti grau I e o Ti grau II, provavelmente pela presença do Al e V. DEMRI et al.⁶ relatam que podem existir elementos ligados ao Al e ao V, o que leva a um aumento na quantidade de contaminantes nesta liga. Houve variação real da presença de contaminantes, derivadas da composição e da combinação tempo/temperatura, o que indica ser esta uma das fontes de presença destes componentes. Assim, parece claro que a opção por um procedimento isento, de contaminantes deve levar em conta estes fatores – sem dúvida, o uso de titânio grau I pode ser indicado para a situação em que exista menos risco de contaminação, ou seja, na Amostra I.

Segundo BINON; WEIR; MARSHALL⁴, cada superfície analisada pode demonstrar uma variação de contaminantes dependendo do fabricante e efetividade do processo de limpeza. Os procedimentos de limpeza e esterilização de materiais comumente usados em implantes resultam em superfícies que são peculiares para cada

material²².

Atualmente a caracterização de superfície é exigida para materiais porque a variabilidade da superfície e o potencial de contaminação serão diferentes de acordo com as várias condições que podem alterar uma superfície. Embora exista grande divergência na literatura sobre o papel dos contaminantes, em especial no efeito sobre o comportamento biológico da osseointegração, há consenso que sua presença deve ser a menor possível, justamente por não haver conhecimento sólido sobre estes efeitos.

A indicação de ligas como Ti6Al4V pode ser requerida pela sua maior resistência mecânica, mas para a confecção de componentes protéticos o uso desta liga não receberia maiores restrições, tendo em vista que o nível de contaminação, embora maior que as composições mais puras de titânio, não apresentam risco real à saúde gengival.

Finalmente, é importante salientar que os testes de composição superficial devem ser sempre efetuados, em especial em dispositivos em contato íntimo com o tecido conjuntivo. No caso de implantes odontológicos, as variações de tecnologia que implicam necessariamente em variação do potencial de contaminação, devem ser sempre analisadas à esta luz. Como as variáveis são muitas – do preparo da peça usinada até a esterilização – esta verificação, até desejavelmente rotineira, se faz imprescindível. A verificação de composição superficial é, como visto, capaz de detectar alterações mínimas, como a presença de chumbo e outros contaminantes. O uso de tratamento específico antes da colocação do implante é crítico para uma incorporação bem sucedida do implante no tecido²¹. Métodos de preparação de superfície de materiais usados em implante, futuramente irão produzir e manter uma superfície adequada, que induzirá a uma aposição muito próxima de células do tecido conjuntivo. A afinidade específica por íons de Ca e P parece ser dependente do tratamento da superfície do biomaterial¹¹.

CONCLUSÕES

A superfície de Ti consiste principalmente de uma camada do óxido coberto por uma camada de contaminantes de composição complexa, variando com o tratamento de superfície que o material recebe. A análise pelo ESCA mostrou que o óxido da superfície consiste principalmente de TiO₂. Há uma grande quantidade de carbono e pequenos

traços de Zn, Na, Ca, Si, Pb, S, Sn, N, Cl. Houve variação na presença de contaminantes quando se altera a temperatura e o tempo.

ABSTRACT

The nature of a biomaterial surface governs the processes involved in biological responses to an implanted material. Sterilization, cleaning and passivation procedures can change the oxide layer in the implant surfaces, and help to incorporate contaminants. The objective of this research was to characterize the surface of Ti grade I, Ti grade II and Ti6Al4V used for manufacture dental implants. In this research, were machining two discs of Ti grade I, two of Ti grade II, and two of Ti6Al4V. All samples were submitted to cleaning procedure through solvents, and after, destilated water and H₂SO₄ washing. In passivation procedure, the discs were submitted to diferent temperatures: group 1 – Ti grade I at 200°C for 15 minutes; group 2 – Ti grade I at 180° C for 30 minutes; group 3 – Ti grade II at 200° C for 15 minutes; group 4 – Ti grade II at 180°C for 30 minutes; group 5 – Ti6Al4V at 200° C for 15 minutes, and group 6 – Ti6Al4V at 180° C for 30 minutes. The surface characterization was made through ESCA (XPS), x-ray emission of photoelectrons spectroscopy. The results indicated that the Ti, O and C are the dominant elements in the oxide layer. The Ti spectroscopy shows a component in 458,1-458,6 eV band, corresponding to TiO₂. Ti and Zn were found in all samples submitted to spectroscopy; Ca and Na were found in the spectroscopy of samples of the groups 2, 3, 4, 5 and 6; N and Pb were found in the samples of the groups 2,3,5 and 6 and Sn and Cl were found only in the sample of the group 2.

UNITERMS: Titanium; ESCA; Surface treatment; Ti6Al4V implant.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard recommended practice for surface preparation and marking of metallic surgical Implants**. Philadelphia, ATMS, 1976. (ASTM Standard F86).
- 2- ANDERSSON, L.; WINGREN, G.; AXELSON, O. Some Hygienic observation from the glass industry. Int. Arch. Occup. **Environ Health**, v.62, n.3, p.249-52. 1990.

- 3- BAIER, R.E.; MEYER, A. E. Implant surface preparation. **Int. J. oral Maxillofac. Implants**, v.3, n.1, p.9-5, Spring 1988.
- 4- BINON, P.P.; WEIR, D.J.; MARSHALL, S.J. Surface analysis of an original Branemark implant and three related clones. **Int. J. oral Maxillofac. Implants**, v.7, n.2, p.168-75, Summer 1992.
- 5- CHEN, G.; WEN, X.; ZHANG, N. Corrosion resistance and ion dissolution of titanium with different surface microroughness. **Biomed. Mater. Eng.**, v.8, p.61-74. 1998.
- 6- DEMRI, B. et al. Surface characterization of C/Ti-6Al-4V coating treated with ion beam. **Biomaterials**, v.18, n.4, p.305-10, 1997.
- 7- ERICKSSON, C. Surface energies and the bone induction principle. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.19, n.7, p.833-49, Sept. 1985.
- 8- HANAWA, T. Titanium and its oxide film: a substrate for formation of apatite. In: DAVIES, J.E. *The bone-biomaterial interface*. Buffalo, University of Toronto Press, 1991. Cap.4, p. 49-61.
- 9- JEDRZEJCZAK, R.; KUBACKI, S.J. On the content of arsenic, lead, copper, zinc, tin and iron in bottled fruit, strained fruit pulp and bottled produced in Poland. *Z. Gesamte Hyg.*, v.36, n.9, p.489-91. 1990.
- 10- KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. *J. prosth. Dent.*, v.49, n.6, p.832-7, June 1983.
- 11- KAWAHARA, D. et al. Surface characterization of radio-frequency glow discharged and autoclaves titanium surface. *Int. J. oral Maxillofac. Implants*, v.11, n.4, p.435-442, June/Aug. 1996.
- 12- KELLER, J.C. et al. Characterizations of titanium implant surfaces. III. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.28, n.8, p.939-46, Aug. 1994.
- 13- KIPALDI, D.V, et al. Effect of surface treatment on unalloyed titanium implants: spectroscopic analyses. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.40, n.4, p.646-59, June 1998.
- 14- LARSSON, C. et al. Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machines and electropolished implants with different oxide thicknesses. *Biomaterials*, v.17, n.6, p.605-16, Mar. 1996.
- 15- LAUSMAA, J.; KASEMO, B.; MATTSSON, H. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *Appl. Surface Science*, v.44, p.133-46, 1990.
- 16- MARTIN, J.Y. et al. Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like cells (MG63). *J. Biomed. Mater. Res.*, v.29, n.3, p.389-401, Mar. 1995.
- 17- NASCENTE, P.A.P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. *Rev. bras. Apl. Vácuo*, v.17, n.1, p.15-22. 1998.
- 18- ONG, J.L. et al. Effect of surface topography of titanium chemistry and cellular response. *Implant Dent.* v.5, n.2, p.83-8, Spring 1996.
- 19- ONG, J. L. et al. Electrochemical corrosion analyses and characterization of surface-modified titanium. *Appl. Surf. Sci.*, v.72, p.7-13, 1993.
- 20- PARR, G.R.; GARDNER, L.K.; TOTH, R.W. Titanium: the mystery metal of implant dentistry. *Dental materials aspects. J. prosth. Dent.*, v.54, n.3, p.410-4, Sept. 1985.
- 21- PARSEGIAN, V.A. Molecular forces governing tight contact between cellular surfaces and substrates. *J. prosth. Dent.*, v.49, n.6, p.838-42, June 1983.
- 22- SMITH, D.C. et al. Dental implant materials. II: preparative procedures and surface spectroscopic studies. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.25, p.1069-84, 1991.
- 23- WEVER, D.J. et al. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials*, v.19, n.7/9, p.761-9, Apr./May 1998.