

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL GOETTEN DE LIMA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BIOATIVIDADE DE FILMES ANÓDICOS DE
TITÂNIO, CONTENDO ÍONS DE CA E P, SUBMETIDOS A TRATAMENTOS
TÉRMICOS E HIDROTÉRMICOS**

CURITIBA

2012

GABRIEL GOETTEN DE LIMA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BIOATIVIDADE DE FILMES ANÓDICOS DE
TITÂNIO, CONTENDO ÍONS DE CA E P, SUBMETIDOS A TRATAMENTOS
TÉRMICOS E HIDROTÉRMICOS**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neide Kazue Kuromoto

CURITIBA

2012

TERMO DE APROVAÇÃO

GABRIEL GOETTEN DE LIMA

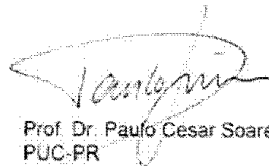
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BIOATIVIDADE DE FILMES ANÓDICOS DE
TITÂNIO, CONTENDO IONS DE CA E P. SUBMETIDOS A TRATAMENTOS
TÉRMICOS E HIDROTÉRMICOS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em
Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Setor
de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

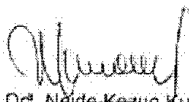
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiński
UFPR



Prof. Dr. Paulo Cesar Soares Junior
PUC-PR



Profª. Drª. Neide Kazuo Kuromoto
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 27 de setembro de 2012.

RESUMO

O titânio (Ti) é um material biocompatível e que apresenta boa resistência à fadiga e a corrosão. Essas características levam-no a ser muito utilizado na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários. Entretanto, o titânio não é bioativo. Existem vários métodos para tornar o Ti bioativo, e que podem resultar em superfícies com diferentes morfologias e propriedades mecânicas. A oxidação anódica é uma técnica muito utilizada quando se pretende melhorar a bioatividade da superfície do titânio. No presente estudo esta técnica foi utilizada para a obtenção de um filme anódico com incorporação de íons de Ca e P com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento térmico (400 °C e 600° C) e hidrotérmico (120 °C) nas propriedades mecânicas e de bioatividade dessa nova superfície. Foi verificado que o filme anódico apresentou uma morfologia rugosa e porosa, com pequena quantidade da fase anatásio e rutilo e com valores de dureza mais elevados e módulo elástico mais baixo que o titânio referência. Não foram observadas mudanças na morfologia das superfícies após os tratamentos térmicos e hidrotérmico, mas observou-se um aumento na dureza em todas as condições, devido ao aumento da fase rutilo no filme anódico. Tribology tests showed that the surface anodized and heat treated at 600 ° C presented better wear resistance compared with the others surfaces and have shown bioactive after 21 days in SBF. Titanium Anodized and heat treated at 600 ° C is a potential candidate to be used in the medical field.

Palavras-chaves: Tratamento hidrotérmico. Apatita. Titânio. Resistência ao desgaste. Dureza. Módulo Elástico.

ABSTRACT

Titanium (Ti) is a biocompatible material and exhibits good resistance to corrosion and fatigue. These characteristics lead him to be widely used in the manufacture of orthopedic prostheses and dental implants. However, titanium is not bioactive. There are several treatments to make the Ti surface bioactive, and can result in surfaces with different morphologies and mechanical properties. The anodic oxidation is a technique widely used to improve the bioactivity of Ti surface. In the present study this technique was used to obtain an anodic film with incorporation of Ca and P ions with the objective to evaluate the effect of heat and hydrothermal treatment on the mechanical and bioactivity properties of this new surface. It was found that the anodic film showed a porous and roughness morphology with a small amount of anatase and rutile phase and with hardness values higher and lower elastic modulus than titanium reference. There were no changes in the morphology of the surfaces after thermal and hydrothermal treatment, but there was an increase in hardness for all conditions owing to the increase of the anatase and rutile phases in the anodic film. The surface treated at 600oC presented better mechanical properties and bioactivity. The good mechanical properties are due to an increase in hardness values and elastic modulus lower than the other surfaces, even at depths where there is the influence of the substrate. Concerning to bioactivity results, the entire surface was covered with a layer of hydroxyapatite after 21 days immersion in SBF. So, this surface has great potential to be used as implants.

Keywords: Hydrothermal treatment. Apatite. Titanium. Wear resistance. Hardness. Elastic Modulus.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Variação da energia livre de Gibbs dos fosfatos de cálcio em função do pH (a) faixa específica do corpo humano e (b) em uma faixa maior de pH.....	20
FIGURA 2 - Esquema de interação das proteínas do tecido com o biomaterial. (PAITAL, 2009).....	21
FIGURA 3 - Esquema de uma célula eletrolítica. Sinais (+) e (-) indicam íons da solução ...	27
FIGURA 4 - Curvas de tensão x corrente elétrica aplicada na célula eletroquímica. A curva (a) mostra um sistema de liberação de gás (eletrólise) e a curva (b) mostra um sistema no qual ocorre a oxidação da superfície do anodo (TOSSATO, 2009).....	28
FIGURA 5 - Filmes anódicos produzido sobre Ti com eletrólitos de (a) hidróxido de sódio (AERTS et al., 2007) e (b) ácido sulfúrico (YANG et al, 2004). Em (c), Na ₂ SO ₄ (SOARES et al., 2012).....	31
FIGURA 6 - Visão geral do aparato experimental utilizado (a). Detalhe da cuba eletrolítica evidenciando a parede onde se prende a amostra e o anel de vedação entre a amostra e o eletrólito (b).....	37
FIGURA 7 - Perfil da voltagem em função do tempo para as amostras estudadas (a) Superfície do titânio oxidado (b).....	37
FIGURA 8 - Imagens de MEV das superfícies oxidadas em aumentos de (a) 300x; (b) 1000x e (c) 3000x.....	43
FIGURA 9 - Imagens de MEV das superfícies oxidadas com posterior tratamento hidrotérmico em aumentos de (a) 1000x; (b) 3000x e (c) 5000x.....	44
FIGURA 10 - MEV do tratamento térmico a 400° C em aumentos (a)1000x;(b) 3000x(c) 5000x.....	45
FIGURA 11 - Figura 4.1.4 MEV do tratamento térmico a 600° C em aumentos (a) 1000x; (b) 3000x e (c) 5000x.....	46
FIGURA 12 - Elementos presentes nas superfícies dos filmes anódicos com diferentes tratamentos térmicos identificados por EDS.....	47
FIGURA 13 -Difratogramas de XRD para o (a) Titânio polido, (b) Titânio oxidado, (c) Titânio oxidado com posterior tratamento térmico a 600 °C. Ti=titânio R=rutilo; A=anatásio; HA=hidroxiapatita.....	50
FIGURA 14 - Difratogramas de TF-XRD (ângulo rasante de 1,5°) para (a) Titânio anodizado com posterior tratamento hidrotérmico, (b) Ti anodizado com posterior tratamento térmico a	

400 °C (c) Ti anodizado com posterior tratamento térmico a 600 °C. Ti=titânio R=rutilo; A=anatásio; HA=hidroxiapatita.....	51
FIGURA 15 - Gráficos de dureza e módulo elástico em função da profundidade de contato para o Ti polido	52
FIGURA 16 - Gráficos de dureza versus profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos térmicos e hidrotérmico	54
FIGURA 17 - Micrografias (MEV) das impressões de nanoindentações nos filmes anódicos com posterior tratamento térmico a (a-b) 400 °C, (c-d) 600 °C, (e-f) tratamento hidrotérmico (g) filme anódico sem pós-tratamento	56
FIGURA 18 - Gráfico do módulo de elasticidade versus profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos	57
FIGURA 19 - Micrografia de MEV e perfil de penetração da ponta em função do comprimento do risco, para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado	58
FIGURA 20 - Micrografias de MEV e perfis de penetração da ponta em função do comprimento do risco, para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado e com posterior tratamento hidrotérmico. Em (1) início (2) meio e (3) fim do risco, (4) detalhe no meio do risco.....	59
FIGURA 21 - Micrografias de MEV e perfis de penetração da ponta em função do comprimento do risco, para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado e com posterior tratamento térmico a 400 °C. Em (1) início (2) meio e (3) fim do risco, (4) detalhe no meio do risco.....	61
FIGURA 22 - Micrografias de MEV e perfis de penetração da ponta em função do comprimento do risco para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado e com posterior tratamento térmico a 600 °C. Em (1) início (2) meio e (3) fim do risco, (4) detalhe no meio do risco.....	62
FIGURA 23 - Imagens de MEV da trilha produzida pelo ensaio de tribologia sobre a superfície oxidada com posterior tratamento hidrotérmico, em detalhe EDS das regiões indicadas.....	63
FIGURA 24 - Imagens de MEV da trilha produzida pelo ensaio de tribologia sobre a superfície oxidada com posterior tratamento térmico a 400 °C, em detalhe EDS das regiões indicadas.....	64
FIGURA 25 - Imagens de MEV da trilha produzida pelo ensaio de tribologia sobre a superfície oxidada com posterior tratamento térmico a 600 °C, em detalhe EDS das regiões indicadas.....	65
FIGURA 26 - Perfil do coeficiente de atrito para os diversos tratamentos.....	66

FIGURA 27 - Medidas de molhabilidade para as amostras estudadas.....	67
FIGURA 28 - Imagens de MEV mostrando morfologia das amostras após testes em SBF do titânio anodizado (a) Ampliação de 500x e (b) 2000x	68
FIGURA 29 - Imagens de MEV mostrando morfologia das amostras após testes em SBF do titânio anodizado submetido a tratamento hidrotérmico (a) Ampliação 1000x e (b) 3000x...	69
FIGURA 30 - Espectro de EDS das amostras somente oxidadas (a) e oxidadas com tratamento hidrotérmico (b).....	69
FIGURA 31 - Imagens de MEV mostrando morfologia das amostras submetidas após SBF do titânio anodizado submetido a tratamento térmico de 600 °C	70
FIGURA 32 - EDS da amostra oxidada com tratamento térmico a 600 °C	70
FIGURA 33 - Diferentes tipos de geometrias na análise de difração de raios-X . (Ilustração: Sandra Nadal)	74
FIGURA 34 - Esquema do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície horizontal plana. S_{sv} , S_{lv} e S_{ls} são as tensões resultantes da interação entre os três meios sólido, líquido e vapor (KWOK, 2000).....	76
FIGURA 35 - Superfície hidrofóbica em A; Superfície hidrofílica em B. (Adaptado de Ferreira, 2004).....	77
FIGURA 36 - Esquema de uma secção em dois momentos de uma penetração.....	77
FIGURA 37 - Representação esquemática de uma curva de carga P por um deslocamento h para um ciclo completo de carga-descarga (HAY, PHARR, 2000)	79
FIGURA 38 - (a) Esquema de um tribômetro, (b) corte longitudinal indicando o comprimento da trilha, (c) corte transversal indicando empilhamento de material nas bordas da trilha (d) visão superior da trilha do desgaste	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Aplicações clínicas de materiais, vantagens e desvantagens (adaptado de KAWACHI et al., 2000).....	16
TABELA 2 - Concentração iônica nominal do plasma sanguíneo humano e do SBF [KOKUBO, 2006]	18
TABELA 3 - Composição nominal do titânio puro e comercial, grau 2.....	35
TABELA 4 - Condições experimentais para as amostras submetidas ao tratamento térmico	38
TABELA 5 - Arquivos JCPDS para identificação das fases cristalinas por DRX.....	39
TABELA 6 - Reagentes utilizados para a preparação de 1L de SBF (Kokubo, 2006)	41
TABELA 7 - Valores da composição elementar (% atômico) por EDS para os filmes produzidos com eletrólito de Ca/P e posterior tratamento térmico.	47
TABELA 8 - Valores de rugosidade e espessura para os filmes estudados.	48
TABELA 9 - Valores do módulo elástico em diferentes profundidades dos diferentes filmes	57
TABELA 10 - Valores da taxa de desgaste para as superfícies estudadas.....	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 BIOMATERIAL.....	15
2.2 BIOATIVIDADE	21
2.3 TITÂNIO	22
2.4 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS.....	25
2.5 OXIDAÇÃO ANÓDICA	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA	36
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO E HIDROTÉRMICO	37
3.4 MORFOLOGIA E EDS	38
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	38
3.6 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	39
3.7 TRIBOLOGIA.....	40
3.8 MOLHABILIDADE.....	40
3.9 BIOATIVIDADE	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	42
4.1 MORFOLOGIA E EDS	42
4.2 FASES CRISTALINAS	48
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	51
4.4 MOLHABILIDADE.....	66
4.5 BIOATIVIDADE	68
5 CONCLUSÃO.....	71
ANEXO --TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	72
3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	72
3.2 ESPECTROSCOPIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	73
3.3 MOLHABILIDADE.....	75
3.4 NANOINDENTAÇÃO (INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA)	77
3.5 NANORISCO.....	80
3.6 TRIBOLOGIA.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1. INTRODUÇÃO

O mundo tem experimentado uma alteração demográfica, pois os idosos estão vivendo mais anos do que antigamente. Os aumentos mais dramáticos são evidentes nos grupos de idade mais avançadas (idosos acima de 80 anos), com um aumento de quase cinco vezes na população mundial, passando de 69 milhões, em 2000, a 377 milhões em 2050. A Organização Mundial de Saúde (OMS) descreveu essa mudança demográfica como sendo o maior desafio social e econômico, pois o aumento da longevidade ocorre igualmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Entretanto, os países desenvolvidos cresceram ricos antes de envelhecer, enquanto que, nos países em desenvolvimento, a população tornou-se velha antes de obter uma estável seguridade (Chachamovich *et al.*, 2008), o número de idosos aumenta a cada dia, com taxas de crescimento maiores do que as de outros grupos de idade. Esse fato faz com que a demanda para o tratamento de desdentados se mantenha alta em diversos países, pois cerca de 70% dos idosos apresentam perdas dentárias (Muller *et al.*, 2008).

A procura por tratamentos com implantes odontológicos vem crescendo no Brasil: 800 mil implantes e 2,4 milhões de componentes de próteses dentárias são utilizados por ano no País, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Médica, Odontológica e Hospitalar (Abimo). E 90% deste mercado é atendido pela própria indústria nacional, que vem crescendo, investindo em tecnologia e já exporta para diversos países.

Dados recentes do Ministério da Saúde (Projeto SB Brasil-2003), referentes à percentagem de indivíduos que usam prótese dentária (fixa, parcial removível, total) na faixa etária de idosos, 66,54% usam prótese superior e 30,94%, prótese inferior. Com relação à necessidade de utilizar prótese dentária, para a mesma faixa etária, 32,40% necessitam de prótese superior e 56,06%, de inferior. Sendo a prótese total a que apresentava maior necessidade, entre os procedimentos de reabilitação oral, indicando a alta prevalência de edentulismo (BRASIL, 2003).

Mas não são somente idosos que necessitam de implantes ou próteses; jovens e adultos estão tendo necessidade de utilizar pois há um maior número de carros e motos nas estradas e conseqüentemente um maior número de acidentes, levando a fraturas expostas, traumatismo craniano, dentre outros. De acordo com um levantamento do Instituto de Ortopedia do Hospital das Clínicas da Universidade de São Paulo (USP) aponta-se que a gravidade dos traumas dos pacientes internados subiu 20% em 10 anos. O número elevado de casos cada vez

mais complexos na unidade tem gerado gastos anuais do SUS de até R\$ 57 milhões. O número crescente de acidentes de moto de alta energia estão diretamente ligados ao aumento da complexidade dos traumas. Em uma década, o número de pacientes com politrauma - fratura mais o comprometimento de algum outro órgão - subiu de 13% para 21%. Pacientes com mais de uma fratura passaram de 26% para 31%. Já as fraturas mais complexas (multifragmentadas) tiveram um aumento de 7%, com este aumento das fraturas um maior número de próteses são necessárias, correlativamente um menor tempo de espera para fixação do implante é necessário sendo este relacionado à diminuição do tempo da estabilidade do implante com o osso sendo pela ancoragem mecânica quanto pela osseointegração, aliados a estes fatores surge a busca de melhorias nos implantes que estão atualmente no mercado.

Titânio (Ti) e suas ligas são amplamente utilizados em implantes por apresentarem boas propriedades mecânicas e excelente biocompatibilidade. A biocompatibilidade do titânio é devida a uma camada muito fina de óxido que se forma naturalmente em sua superfície quando em contato com oxigênio a temperatura ambiente (referência). Essa camada funciona como uma proteção, que impede que íons metálicos oriundos do interior do implante sejam liberados no meio e ainda previne a corrosão do metal. Quando essa camada de óxido é danificada, ela é rapidamente (milissegundos) regenerada se em contato com meio oxidante como o fluido corpóreo (Velten *et al.*, 2002). Assim, os tecidos vivos que se encontram ao redor do implante ficam sempre em contato com a camada de óxido e não com o substrato. No entanto a camada natural de óxido do titânio não é bioativa, desta forma, tratamentos superficiais são feitos para torná-la bioativa, dentre eles podemos citar: tratamento alcalino, tratamento térmico, tratamento hidrotérmico, deposição de filmes anódicos de óxido de titânio e método por plasma-spray, etc. Resultados prévios obtidos por nosso grupo de pesquisas (Souza, 2011) indicam que a oxidação anódica têm grande potencial em tornar o Ti bioativo. Além disso, superfícies oxidadas que contenham íons de Ca e/ou P induzem a osteoindução de novos ossos e se tornam bioativos.

ISHIZAWA *et al.*, 1995 desenvolveram pela primeira vez um filme de óxido contendo Ca e P por oxidação anódica, que foi transformada em hidroxiapatita pelo tratamento hidrotérmico. WEI E ZHOU (2006) desenvolveram um filme de óxido contendo Ca e P amorfos em ligas de titânio. As amostras foram depois submetidas a um tratamento térmico de 400, 600, 700 e 800 ° C em ar por 1h, e observaram que em cultura de células a adesão celular foi maior na amostra de 400 °C do que nas outras com temperaturas maiores, devido à sua superfície ser menos rugosa e a topografia ser correspondente ao tamanho da célula. No entanto trabalhos de TAO *et al.*, (2009) em ligas de titânio contendo Ca e P

amorfo pelo processo de oxidação por micro-arco evidenciaram que depois do tratamento térmico a 600° C por 1h o efeito da bioatividade através de cultura de células mostra que na amostra submetida ao tratamento térmico houve uma maior adesão celular do que na amostra sem tratamento térmico. No entanto, não existe na literatura muitos trabalhos a respeito das propriedades mecânicas.

SOUZA (2010), oxidou amostras de Ti grau 2 com eletrólito contendo Ca e P e verificou que a superfície resultante do processo de anodização apresentou duas regiões distintas: regiões ricas em Ca e P e outras não, com um intenso trincamento. Após análise das propriedades mecânicas verificou que a dureza e o módulo elástico eram dependentes das regiões onde os testes de nanoindentação foram realizados, no entanto, em testes de riscamento com carregamento em rampa com cargas máximas de 400 mN o filme foi completamente quebrado. A literatura tem mostrado que o tratamento térmico e hidrotérmico pode melhorar a bioatividade da camada de óxido, no entanto, não existem resultados a respeito das propriedades mecânicas.

Este trabalho dá continuidade aos trabalhos de SOUZA (2010) pois seus resultados revelaram um filme frágil, para atenuar esta fragilidade foi utilizado o tratamento térmico. O objetivo geral do trabalho foi:

- avaliar o efeito dos tratamentos térmicos e hidrotérmico, nas propriedades morfológicas, mecanico-estrutural e de bioatividade de superfícies modificadas pela técnica de oxidação anódica sob modo galvanostático, utilizando eletrólitos contendo íons de Ca e P, visando sua aplicação como biomaterial em próteses ósseas e dentárias.

Os objetivos específicos foram:

- Comparar as diferentes morfologias obtidas nas superfícies com oxidação anódica, oxidação anódica e tratamento térmico em ar, e oxidação anódica com posterior tratamento hidrotérmico e discutir os benefícios resultantes de cada tratamento.
- Avaliar as propriedades mecânicas das superfícies submetidas aos tratamentos térmicos e hidrotérmico.
- Verificar se as superfícies modificadas se tornaram bioativas após imersão em SBF durante 21 dias.

Para alcançar os objetivos desse trabalho foi escolhida uma metodologia experimental, ou seja, foram produzidas as modificações da superfície do Ti através da

oxidação anódica, sob modo galvanostático, e então realizados os tratamentos térmicos e hidrotérmico para a obtenção das informações necessárias para a caracterização das superfícies e fazer uma comparação com os resultados obtidos na superfície apenas oxidada. Aliada aos experimentos, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para fundamentar a discussão dos resultados. Com respeito à sua estrutura esse trabalho foi dividido em seis capítulos. A seguir é apresentada a descrição dessa divisão:

No primeiro capítulo é exposta a introdução do tema, bem como o problema que motivou esse trabalho.

O segundo capítulo apresenta a revisão da bibliografia referente à bioatividade, ao titânio, aos tratamentos de superfície (oxidação anódica, tratamento térmico e hidrotérmico) e às técnicas de caracterização utilizadas (microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, indentação instrumentada e teste de riscamento).

O terceiro capítulo trata dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento desse trabalho. São expostos os procedimentos e condições para produção das modificações na superfície do Ti. São apresentadas também as técnicas e parâmetros utilizados na caracterização dessas modificações.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos através da utilização das técnicas de caracterização. A discussão desses resultados foi feita comparando os dados obtidos das superfícies estudadas, com relação as diferenças entre os tratamentos térmicos realizados e, baseado nesses resultados e na literatura, são apresentadas quais características são importantes em cada tratamento para o sucesso clínico da aplicação do Ti na área biomédica.

O quinto capítulo é dedicado à exposição das conclusões do trabalho.

O sexto capítulo apresenta as referências da bibliografia consultada para a elaboração dessa dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAL

Com o envelhecimento da população, guerras, acidentes de trânsito e lesões ocasionadas por esportes; há uma exigência cada vez maior para a substituição de tecidos duros como o osso. Desta forma, materiais que os substituam estão em uma grande demanda para melhorar a adesão de células e aprimorar o crescimento destas nos locais de defeitos. Deste contexto surgem os biomateriais, e a primeira definição foi feita por WILLIAMS (1987). Segundo ele:

“Biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo.”

Nos tempos atuais esta definição não mudou muito, sendo apenas reafirmado que um biomaterial tem a finalidade de manter e/ou alterar a qualidade de vida do paciente (LANDGRAF, 2003). Após o surgimento da primeira geração de materiais bioativos durante ao anos de 1960-1970 para uso no corpo humano, o ramo de biomateriais sintéticos se tornaram um assunto de interesse, e sua crescente utilização nas áreas médicas e odontológicas se deve aos avanços ocorridos na pesquisa em novos materiais e nas técnicas de processamento e caracterização nos últimos anos. (LARRY et al., 2002).

Os biomateriais podem ser classificados em função do seu comportamento biológico e pela composição química. Existem materiais que quando implantados no corpo humano não reagem com os tecidos vivos circundantes ao implante e não formam ligação química entre eles, e a estes se dá o nome de bioinerte ou biotolerável. Os materiais que se ligam com os tecidos vivos e formam uma ligação química forte são chamados de bioativos. Não ocorre encapsulamento pela formação de tecidos fibrosos, mas em vez disso origina-se uma interface de apatita entre implante e osso. Um osso é um compósito com uma matriz de fibras orgânicas (principalmente proteínas tipo I colágeno) preenchida com material inorgânico constituído de cristais nanométricos. Aproximadamente 70% da fração mineral do osso tem estrutura similar à hidroxiapatita que é a fase estável do fosfato de cálcio dentro do corpo. Algumas cerâmicas são capazes de formar esta ligação sem nenhum tipo de pré-tratamento, como é o caso do

biovidro. Com estes materiais é possível melhorar a ligação entre o implante e o tecido ósseo pois o material pode se ligar ao osso sem a formação de tecidos fibrosos, desta forma, são eficientes quando utilizadas em reparos de ossos danificados, na forma de pós ou revestimentos que estimulam o crescimento do tecido. Existem materiais que quando implantados são absorvidos pelo organismo, havendo sua substituição pelos tecidos circunvizinhos, são chamados de bioreabsorvíveis (SAMEER et al., 2009). Os biomateriais mais comuns estão listados na Tabela 1, bem como suas vantagens, desvantagens e aplicações (KAWACHI et al., 2000).

TABELA 1 – Aplicações clínicas de materiais, vantagens e desvantagens (adaptado de KAWACHI et al., 2000).

Biomaterial	Exemplos	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros	Poliétileno, PTFE, Poliéster, Poliuretano, PMMA, Silicona.	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade.	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Suturas, artérias, veias, maxilofacial.
Metais e ligas	Aço inoxidável, Liga de titânio, Titânio, Liga de Cr-Co.	Alta força de tensão, alta resistência ao desgaste, energia de deformação alta.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas em tecidos conectivos moles, alta densidade.	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes), implantes dentais.
Cerâmicas e Vidros	Alumina, Zircônia, Carbono, Fosfatos de cálcio, Porcelana, Vidros bioativos.	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta resistência à compressão.	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.	Ossos juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos, traquéias artificiais.
Compósitos	Fibra de carbono, resina termofixa, fibra de carbono termoplástico, fosfato de cálcio, colágeno.	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, alta força de tensão.	Material de fabricação incompatível.	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pitolítico), implantes de juntas de joelho.

As propriedades mecânicas do material, modelo e compatibilidade são atributos necessários ao confeccionar um implante biomédico, que visa restaurar a função de um tecido do corpo. O material ou o sistema de materiais escolhidos devem ter as propriedades mecânicas adequadas tais como elasticidade, tensão de escoamento, ductilidade, dureza, resistência ao desgaste, etc. Além disso, deve ser passível de ser conformado ou usinado em formas diferentes a um custo relativamente baixo e estar prontamente disponível. Um projeto adequado de um material de implante é destinado a obter os requisitos necessários de durabilidade, funcionalidade e resposta biológica. Durabilidade e funcionalidade são governadas pelas propriedades do material, enquanto que a resposta biológica depende de outras propriedades como a química e topografia da superfície, rugosidade, molhabilidade,

modificações na superfície do material e energia superficial (VALERIE et al., 2004). Um material de implante biocompatível deve ser não tóxico, não ter reação de corpo estranho e ser quimicamente estável ou com resistência à corrosão.

As cerâmicas e os polímeros não são materiais adequados para situações que hajam suporte de carga, por conta de suas fragilidades em propriedades mecânicas (LIU X.Y. et al, 2004). Em comparação com estas cerâmicas frágeis, os materiais metálicos como o titânio e suas ligas exibem uma excelente resistência mecânica à cargas intensas (LIU X.Y. et al., 2004).

Os materiais bioativos, como o biovidro são comumente usados como substitutos de tecidos duros para melhorar a ligação entre os implantes e os tecidos ósseos pois estes materiais podem se ligar aos ossos sem a formação de tecidos fibrosos criando então uma camada de apatita similar ao osso na sua superfície depois de implantados. Essa apatita é muito parecida em sua composição e estrutura aos componentes minerais presentes nos tecidos ósseos, ou seja, a composição inorgânica do osso (KOKUBO, 2007). A formação de apatita é devido a alta energia de ativação para nucleação desta no fluido corpóreo, o qual é supersaturado em relação à apatita em condições normais. Quando o implante tem grupo funcional OH⁻ hidroxila em sua superfície, estes grupos são locais efetivos de nucleação de apatita, e assim esta superfície facilmente a nucleará. Estes núcleos espontaneamente crescem a partir do consumo de íons de cálcio e fosfatos presentes no fluido corpóreo. Portanto, a presença destes tipos de grupos funcionais nos materiais é responsável pela nucleação da apatita sobre a superfície do material (KOKUBO et al., 2006).

Neste caso, óxidos como SiO₂, TiO₂ e ZrO₂ induzem a formação de uma camada de apatita sobre a superfície. Estes óxidos estão carregados negativamente, devido à grande quantidade de radicais livres OH⁻. No entanto, o óxido Al₂O₃ é exceção e não forma esta camada de apatita pois é carregado positivamente, e, portanto não é útil neste caso. Estes fatos indicam que grupos funcionais Si-OH, Ti-OH e Zr-OH são efetivos para a nucleação. (KOKUBO et al., 2007; YANG et al., 2004).

De início sugeriu-se que as vitrocerâmicas, biovidros e metais bioativos induzem a formação de apatita, formando então grupos funcionais específicos tais como Si-OH e Ti-OH em suas superfícies no ambiente do corpo (FILGUERIAS et al., 1993). Mais recentemente foi evidenciado que a carga negativa na superfície destes grupos funcionais é a primeira a interagir com os íons de Ca²⁺ no fluido corpóreo, formando compostos de cálcio como titanato de cálcio amorfo ou silicato de cálcio. Estes compostos de cálcio amorfo possuem

carga positiva, que se combina com os íons negativos de fosfato no fluido, formando um fosfato de cálcio amorfo, que mais tarde se cristalizará em apatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. (KOKUBO, 2003).

No entanto a concentração de hidroxilas no óxido sobre o metal puro é muito baixa, por isso forma poucos núcleos produzidos de fosfato de cálcio, e portanto não produz uma camada densa e uniforme de hidroxiapatita. Por esta razão o Ti é considerado, para fins práticos, um material não bioativo, ou seja, bioinerte. (KOKUBO et al., 2003; KOKUBO et al., 2004; XIONG et al., 2004; YANG et al., 2004; KOKUBO et al., 2007).

A formação da hidroxiapatita é um dos requisitos para que os materiais se unam ao osso. Com o intuito de reduzir o uso de testes *in vivo* dos implantes, foi elaborada uma solução líquida que simula a parte inorgânica do plasma sanguíneo, chamada de solução simuladora de fluido corpóreo (SBF – Simulated Body Fluid). Com esta solução são realizados testes de bioatividade do implante *in vitro*.

Hench e colaboradores (OGINO; OHUCHI; HENCH, 1980), na década de 80, introduziram tal solução pela primeira vez, no entanto essa solução ainda era muito primária e não simulava a composição química real envolvida no fluido corpóreo. Em 1991 Kokubo conseguiu sintetizar uma solução com composição química bem similar ao fluido corpóreo. Muitas correções foram feitas para aproximar as concentrações do SBF ao do plasma sanguíneo. Estas, concentrações são próximas a do plasma sanguíneo humano, com diferença na concentração do íon HCO_3^- , conforme mostrado na Tabela 2.

TABELA 2 - Concentração iônica nominal do plasma sanguíneo humano e do SBF [KOKUBO, 2006].

	Concentração Iônica/mM (mmol/l)								pH
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	
Plasma									7,2
sangüíneo humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5	a 7,4
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	0,5	7,4

As fases precipitadas em solução aquosas são: monohidrogênio fosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (DCPD), hidrogenofosfato de cálcio anidro (CaHPO_4) (DCPA) fosfato octacálcico ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (OCP) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$) (HA). O fosfato octacálcico seguida da hidroxiapatita são as fases termodinâmicas mais estáveis, as outras são fases metaestáveis de fosfato de cálcio, embora estas fases sejam consideradas como precursoras da hidroxiapatita (LU & LENG, 2005). Assim, a diferença de concentração no SBF está baseada nas diferenças entre alguns autores que fizeram modelos teóricos para a precipitação de fosfatos de cálcio. LU & LENG, (2005) fizeram uma estimativa utilizando modelos teóricos e diferentes tipos de SBF e os resultados que obtiveram evidenciaram que o monohidrogênio fosfato de cálcio dihidratado e o hidrogenofosfato de cálcio anidro não são termodinamicamente favoráveis a precipitar em SBF, a não ser que existam altas concentrações de íons de Ca e P na solução. Contudo, o fosfato octacálcico é cineticamente favorável em SBF, quando o valor do pH chega a 8 ele possui a mesma variação de energia livre de Gibbs do que a hidroxiapatita, a nucleação de fosfato octacálcico pode ocorrer. A figura 2.1.1 B, mostra um gráfico da variação da energia livre em função do pH. É possível observar que a partir de um pH menor que 8 o OCP prevalece, enquanto para um pH superior a fase mais estável é a hidróxiapatita. Desta forma, ao ser feito uma simulação de fluido corpóreo, a taxa de nucleação do fosfato octacálcico é sempre maior que a taxa de nucleação de hidroxiapatita, onde para contornar este problema, a diminuição de taxas de carbonatos no SBF pode favorecer a precipitação da hidroxiapatita em relação aos carbonatos, o que justifica a diferença na concentração e o processo de formação de hidróxiapatita pode ser acelerado com o aumento da concentração de fosfatos na solução, o que favorece uma elevação do pH e consequentemente da precipitação.

É importante ressaltar que o SBF possui um comportamento bem correlativo ao *in vivo* do crescimento dos tecidos ósseos, ou seja, a bioatividade do material no organismo pode ser analisada através da formação de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ na sua superfície quando imerso em SBF. Desta forma, se a nucleação de hidroxiapatita na solução ocorre rapidamente pode-se dizer que há indicativos de períodos curtos para a osseointegração dessa superfície com os tecidos vivos.

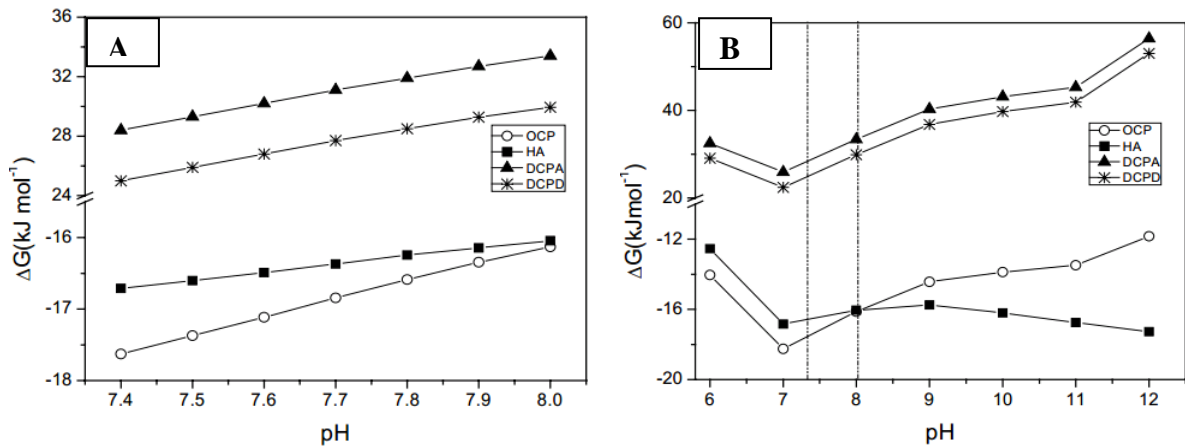


FIGURA 1 - Variação da energia livre de Gibbs dos fosfatos de cálcio em função do pH (a) faixa específica do corpo humano e (b) em uma faixa maior de pH (RESENDE, 2007). OCP= fosfato octacálcico; HA=hidroxiapatita; DCPA= hidrogenofosfato de cálcio anidro; DCPD= monohidrogênio fosfato de cálcio dihidratado

Existem outras formas de testar a osseointegração na interface osso-implante, dentre elas tem-se a adesão celular. Os fenômenos de interação de células e implantes podem ser definidos de forma bastante abrangente como mecanismos cujas células são capazes de responder a estímulos do meio ambiente externo e como estes influenciam sua adesão, proliferação e diferenciação. Inicialmente as proteínas interagem com a superfície do implante e formam uma camada fina de proteínas em poucos segundos conforme mostra a Figura 1. Como as células osteoblasticas respondem às proteínas, este filme de proteínas então controla a bioreação subsequente. As células então se multiplicam e se organizam em vários tipos de tecidos complexos. A absorção de proteínas tem um significado importante ao determinar a natureza da interface tecido-implante. A absorção de proteínas da superfície de um biomaterial depende do tipo de proteína e a natureza da superfície. As propriedades das proteínas são afetadas pela interação com a superfície tais como o tamanho, carga e a estabilidade da estrutura da proteína (KAY et al., 2003). A superfície do biomaterial também afeta a interação com as proteínas. A topografia do biomaterial com grandes texturas expõem uma maior área superficial para interação com as proteínas. Superfícies rugosas têm uma grande área superficial comparadas com superfícies lisas.

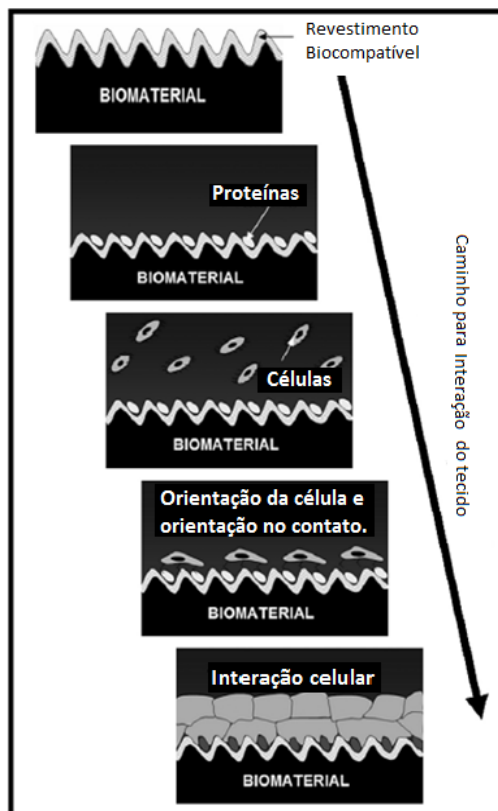


FIGURA 2 - Esquema de interação das proteínas do tecido com o biomaterial. (SAMEER et al., 2009)

A composição química da superfície determina o tipo de força intermolecular que governa a interação com as proteínas. A heterogeneidade em superfícies não uniformes provoca múltiplas regiões de interação com as proteínas. Por exemplo, um material metálico pode possuir muitos grãos com diferentes fases que podem interagir com as proteínas de formas diferentes. As moléculas de proteínas podem ser trazidas à superfície de diversas maneiras: (i) difusão; (ii) convecção térmica; (iii) fluxo e (iv) transporte acoplado. Desta forma a absorção de proteínas na superfície de um biomaterial é uma questão que deve ser considerada no momento de elaborar o projeto para confecção de um dispositivo que será usado como biomaterial (SAMEER et al., 2009).

2.2 BIOATIVIDADE

O grande desafio de se confeccionar implantes é produzir uma superfície para atrair, acima de tudo, células osteoblastos que produzem a matriz extracelular do osso (GUEHENNEC et al., 2008).

As principais características que afetam a adesão e o crescimento das células osteoblastos são a rugosidade, porosidade e molhabilidade (GUEHENNEC et al., 2008)

Alguns pesquisadores mostram que a rugosidade da superfície oferece uma melhor adesão para a rede de fibrina, por onde migram os osteoblastos para as proximidades da superfície do implante a fim de secretar matriz óssea para dar início à formação da interface osseointegrada (CARVALHO, 2001).

Embora a microrugosidade mostre ser uma importante característica para a resposta aos biomateriais, também há observações que indicam uma resposta biológica às irregularidades em dimensões nanométricas (ELLINGSEN, 1998). A influência da configuração microgeométrica e textura de superfície final sobre a resposta óssea ainda não é completamente compreendida (CARVALHO, 2001), uma vez que existem vários parâmetros para a medida da rugosidade superficial, no entanto o mais utilizado é a rugosidade média (Ra). Esse parâmetro indica apenas o valor médio aritmético das amplitudes (picos e vales) em relação a uma linha de referência e não tem nenhuma relação com a textura, assim podem existir texturas distintas com o mesmo valor Ra.

A superfície porosa dos implantes é um fator que beneficia o crescimento de tecido ósseo e facilita o ancoramento do implante ao osso (TANG,G.X., et al., 2004). Variações nos tamanhos dos poros afetam diretamente na qualidade e quantidade do novo osso a ser formado. A porosidade do filme de óxidos aumenta a força de atrito entre o implante e os tecidos adjacentes (TANG,G.X., et al., 2004)

A energia de superfície está diretamente relacionada ao grau de molhabilidade da superfície, pois quanto mais alto for a energia de superfície maiores serão as ocorrências de ligações moleculares superficiais. Assim a molhabilidade é um indicativo do quanto a superfície pode interagir em termos moleculares com o meio no qual esta sendo inserida. A medida do grau de molhabilidade é um dos parâmetros de avaliação de biocompatibilidade de um material (LAMPIN, 1997). Tal medida pode ser expressa pelo ângulo de contato que um líquido (geralmente água) forma sobre a superfície do material (LAMPIN, 1997).

2.3 TITÂNIO

As recentes aplicações do titânio (ASTM F67) em dispositivos médicos, cirúrgicos e odontológicos cresceram depois da Segunda Grande Guerra devido aos avanços no processo de fabricação, como resultado de exigências rigorosas pela indústria aeroespacial e militar. O fator do principal uso do titânio como biomaterial entre os metais biocompatíveis, é o seu

baixo módulo elástico (~100 GPa) e, portanto, próximo ao do osso (10 – 40 GPa). Isto faz com que as transferências mecânicas do osso sejam bem recebidas pelo titânio e vice-versa. O titânio também possui uma resistência à corrosão muito melhor em relação aos aços convencionais e ligas baseadas em cobalto; e a superior biocompatibilidade do titânio já foi confirmada desde 1985 (BRÅNEMARK *et al.*, 1985). Estas propriedades atrativas do titânio são responsáveis pelas várias aplicações na área biomédica, dentre elas destacam-se, bombas e dispositivos artificiais para uso cardiovascular a aplicações mais estruturais como parafusos e pinos para implantes odontológicos e próteses ósseas para braços, pernas e articulações (LIU X. Y. *et. al.*, 2004, NIINOMI 2008).

No passado acreditava-se que o titânio não possuía nenhum tipo de ligação com o osso, desta forma fazia-se a ligação, através da chamada cementação [CHEN *et al.*, 2006] que é um cimento ósseo constituído por polimetilmetacrilato PMMA, um polímero em forma de pó que quando misturado a um monômero líquido forma uma massa que solidifica em média entre 10 e 15 min. Ele solidifica interpondo-se entre o osso e a prótese, promovendo sua fixação por pressão. A reação química é do tipo exotérmica, e o aquecimento durante a formação pode chegar a mais de 100° C. Esta ligação baseia-se no tempo que o paciente ficará em repouso, até que uma camada uniforme de cimento ósseo forme entre o implante e o osso. No entanto, além do risco de lesão necrótica do osso pelo calor liberado durante a polimerização da formação da camada, o tempo de vida de uma prótese revestida com este material depende da durabilidade do manto e da resistência à tração da superfície do implante. A falha começa com a perda da interface acompanhada por pequenos movimentos entre o metal e o manto, conseqüentemente iniciando a formação de partículas de metal e liberando íons metálicos. No entanto a camada formada possui baixas propriedades mecânicas, e é o ponto fraco na fixação, quando este método era usado, ocorreu nos crescentes casos afrouxamento da prótese utilizando este tipo de técnica desde os final dos anos '70, independente do modelo da prótese [JONES L.C., 1987]. Apesar de o titânio ter ampla utilização biomédica, o titânio e suas ligas ainda não satisfazem plenamente os requisitos clínicos para a fabricação de próteses, pois o titânio possui resistência ao desgaste muito baixa, o que pode levar a substituir a prótese pela liberação de fragmentos (NIINOMI, 2008).

Nas ligas de Ti-6Al-4V (ASTM F136) (RATNER *et al.*, 2004), o comportamento mecânico e a estabilidade mecânica dependem do tipo de tratamento térmico e do processo de usinagem. No passado houve um grande problema com a dissolução dos íons de alumínio e vanádio no fluido corpóreo, por conseguinte, possibilitando um efeito tóxico como resultado

da quebra da camada de passivação durante desgaste em ligas de Ti-6Al-4V (BLACK J., 1988). Logo, outras ligas estão sendo estudadas agora em termos da taxa de corrosão, propriedades mecânicas, biocompatibilidade e desgaste; dentre elas Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr (BOTTINO et al., 2008).

A ancoragem da prótese diretamente ao osso é uma das principais soluções para contornar o problema da estabilidade osso-implante, chamada de osseointegração, e dispensa o uso do cimento cirúrgico. Assim as pesquisas passaram a se concentrar em materiais e projetos, visando acelerar a osseointegração, diminuindo assim o tempo necessário para aposição óssea. A osseointegração envolve interações em escala micro e nanométrica. A integração osso-implante é fortemente dependente das reações que ocorrem na superfície do biomaterial e parece ser regulada por quatro propriedades de superfície que se inter-relacionam: composição, energia de superfície, topografia e rugosidade. As reações existentes na interface osso-implante são influenciados pela técnica cirúrgica, biocompatibilidade do material e composição (LIU X.Y. et al. 2004).

Sabe-se que a superfície rugosa do titânio em comparação com a polida é a que mais influencia na deposição óssea, há uma maior resistência à remoção do tecido ósseo enquanto que na polida apresenta graus variados de formação tecidual fibrosa (THOMAS; 1985).

A superfície porosa dos implantes auxilia no crescimento de tecido ósseo e facilita o ancoramento do implante ao osso (TANG, G. X. *et al.*, 2004). O tamanho do poro da superfície também afeta a qualidade e a quantidade de osso a ser formado.

O titânio é bastante reativo e tem uma camada nativa de filme óxido que cresce espontaneamente na superfície sobre exposição ao ar, esta, tem uma espessura típica de alguns nanômetros, não é cristalino e possui uma estrutura basicamente amorfa (KASEMO et al., 1983). Este filme fino protetor determina amplamente as propriedades da superfície de um implante de titânio. A excelente resistência à corrosão, estabilidade química, habilidade de repassivação e até mesmo biocompatibilidade do titânio e suas ligas é resultado da estabilidade química e estrutural do filme de óxido de titânio, sendo neste caso bioinerte. A conexão direta entre osso e metal não é observada, pois quando em fluido corpóreo, ocorre a nucleação de fosfato de cálcio na superfície do Ti devido à contínua dissociação da camada natural de óxidos, que, na reconstrução, absorve os fosfatos PO_4^- do meio, atraídos pela hidroxila TiOH^{3+} . No entanto a concentração de hidroxilas no óxido sobre o metal puro é muito baixa, gerando pouquíssimos núcleos de fosfato de cálcio, que não produzirão uma camada densa e uniforme de hidroxiapatita. Após a colocação de um implante de titânio

ocorre a reação natural do organismo de encapsulamento do corpo estranho com uma camada de tecidos fibrosos, mas que neste caso é muito fina e permite que os tecidos ósseos se recuperem crescendo muito próximos ao metal (NOORT, 1987). Desta forma modificações na superfície do titânio são necessárias para tornar o mesmo bioativo. Com as modificações superficiais podem-se obter superfícies com morfologia variada e com propriedades diferentes da do substrato visando aplicações específicas, por exemplo, para a obtenção de uma integração biológica no corpo humano é necessário que o material seja biofuncional. Em algumas aplicações, boa resistência ao desgaste e corrosão são requeridas. A modificação superficial pode resultar em uma superfície com excelentes propriedades como baixo módulo elástico, boa resistência à corrosão, que são requeridas para as diferentes aplicações clínicas (WEI J. et al., 2007; LIU X.Y., 2004). Estas modificações superficiais são classificadas em mecânicas, químicas e físicas de acordo com o mecanismo de formação da nova camada na superfície do material.

2.4 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS

Alguns métodos mecânicos de modificação da superfície são jateamento, usinagem e polimento, que envolvem um tratamento físico ou remoção da superfície do material. Os principais objetivos de modificações mecânicas é alcançar uma topografia superficial específica e rugosa, remover contaminantes da superfície e/ou melhorar a adesão. (HIGNETT et. al., 1987, NG et al., 2005).

Entre os métodos químicos estão: tratamento químico, tratamento eletroquímico (oxidação anódica), sol-gel e modificação bioquímica. Nos tratamentos químicos, eletroquímico e modificações bioquímicas, as reações ocorrem na interface entre o titânio e a solução. No entanto, no método sol-gel, as reações químicas não sucedem na interface entre a superfície da amostra e a solução ou gel, mas somente na solução. (LI. L.H. et al., 2005).

Nas modificações físicas, como jateamento térmico e deposição a vapor, a formação das camadas modificadas é atribuída, tipicamente, às energias cinética, térmica e elétrica das moléculas. Por exemplo, na asperção térmica, o material que cobrirá o substrato é aquecido termicamente até atingir o ponto de fusão e ficar líquido, então o material é depositado através de alta velocidade pelo jateamento (energia cinética). É desta forma que se pode obter uma

camada de hidroxiapatita diretamente depositada sobre o titânio (HEIMANN R. B., 1996, TOMASZEK, 2007).

No entanto uma análise e busca na base de dados científicos *Web of Science* (THOMSON REUTERS, 2011) indicam que o tratamento alcalino, a oxidação anódica e métodos a laser se encontram entre as técnicas mais utilizadas para modificação superficial, tanto pela sua praticidade quanto pelas suas aplicações. A técnica de oxidação anódica será descrita abaixo uma vez que é a técnica utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

2.5 OXIDAÇÃO ANÓDICA

Na anodização a superfície de um metal é transformada numa camada de óxido através da passagem de corrente elétrica. A vantagem é que se obtêm um aumento da camada de óxido nativa com as mais variadas propriedades químicas, mecânicas, dentre outros. Também é útil no aumento da camada natural de óxidos, com intenção de aumentar a resistência à corrosão e aumentar a porosidade. Uma célula eletroquímica é um dispositivo no qual ocorrem reações de oxi-redução, permitindo a interconversão de energia elétrica e química. A célula tem dois eletrodos (inertes ou não), solução eletrolítica (eletrólito) e fonte. O anodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação e o catodo é o eletrodo em que ocorre a redução. A fonte realiza o trabalho de remover elétrons do anodo e injetar no catodo. As superfícies metálicas carregadas reagem com os íons presentes no eletrólito (LI H.X. et al., 2008).

As células podem ser divididas em dois tipos: célula galvânica e célula eletrolítica. Na célula galvânica o processo é espontâneo, no qual o produto da reação química é um trabalho elétrico. Já na célula eletrolítica o processo não é espontâneo, no qual é utilizada energia elétrica para produzir uma reação química. Um fenômeno não-espontâneo provocado pela passagem de corrente elétrica é a eletrólise. Existem ainda duas maneiras diferentes para realização da oxidação numa célula eletrolítica: modo galvanostático e potenciostático. O primeiro refere-se à oxidação realizada com aplicação de corrente (ou densidade de corrente) constante que passa através do circuito. Ao contrário, quando o potencial aplicado entre os eletrodos da célula é mantido constante, dizemos que o modo de oxidação é potenciostático (LIU X. Y. et al., 2004).

Um aparato experimental de anodização está esquematicamente mostrado na Figura 3. As reações principais no processo de oxidação no anodo são descritas abaixo:

Na interface entre Ti/óxido de titânio: $\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$. (2.1)

Na interface óxido de Ti/eletrólito:

$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{O}^{2-} + 4\text{H}^+$ (o íon oxigênio reage com o Ti para formar o óxido) (2.2)

$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (gás O_2 evolui da superfície do eletrodo) (2.3)

Em ambas as superfícies:

$\text{Ti}^{2+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{e}^-$. (2.4)

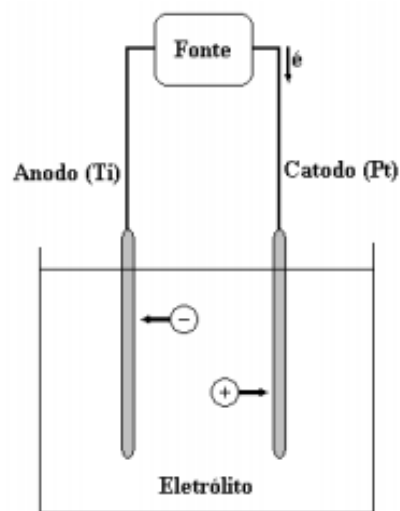


FIGURA 3 - Esquema de uma célula eletrolítica. Os sinais (+) e (-) indicam íons da solução.

Esta reação é exotérmica e há uma mudança de entalpia $\Delta H > 0$ no sistema. Quando a temperatura é aumentada, o acréscimo favorece os reagentes, no entanto, ao aumentar a temperatura, há inibição de formação do filme, reduzindo a taxa de crescimento do óxido e conduzindo a uma diminuição da tensão de formação do filme (SANTOS, 2005).

Os processos mencionados afetam a curva corrente vs voltagem do sistema eletroquímico (Figura 4). A curva (a) representa o sistema metal/solução com liberação de gás tanto na superfície do anodo quanto na superfície do catodo; a curva (b) representa um sistema onde ocorre a formação do filme de óxido. Em voltagens relativamente baixas, a cinética do processo de eletrodo para ambos sistemas é de acordo com a lei de Ohm. Desta forma, um aumento na voltagem faz com que haja um aumento proporcional de corrente (região de $0-U_1$ na curva (a) e de $0-U_4$ na curva (b)). Todavia, a partir de certa voltagem crítica, o comportamento dos sistemas muda significativamente.

Para o sistema (a) na região U_1 - U_2 o aumento do potencial promove uma oscilação de corrente acompanhada de luminescência. O aumento de corrente é limitado por uma ação parcial de blindagem (formação de bolhas de gás H_2 ou O_2). Em áreas que o eletrólito permanece em contato com o eletrodo, a densidade de corrente “ J ” continua a aumentar, causando a ebulição do eletrólito na região adjacente ao eletrodo. Seguindo a progressão até o ponto U_2 , o eletrodo é encoberto por um vapor gasoso contínuo e a voltagem, então, diminui. O campo elétrico nessa região aumenta e atinge valores da ordem de 10^6 a 10^8 V/m, o que é suficiente para iniciar a ionização da camada de vapor. A ionização inicialmente aparece como uma rápida descarga.

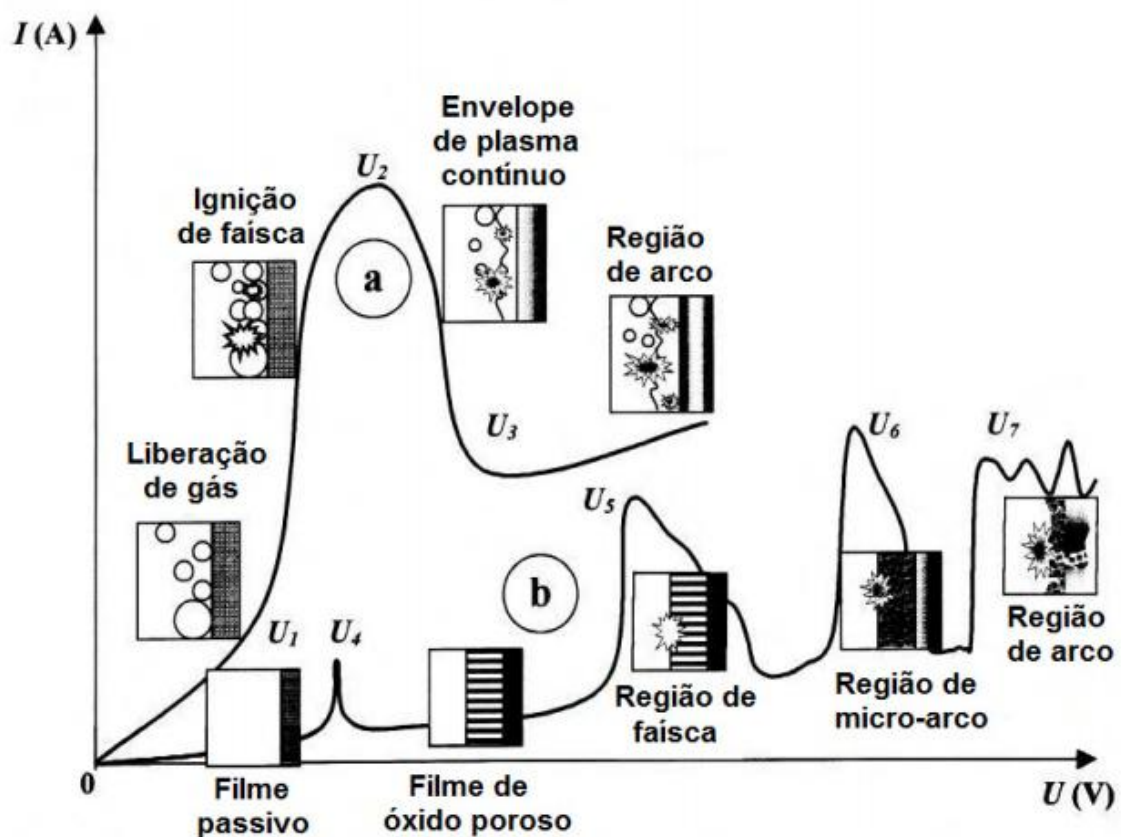


FIGURA 4 - Curvas de tensão x corrente elétrica aplicada na célula eletroquímica. A curva (a) mostra um sistema de liberação de gás (eletrólise) e a curva (b) mostra um sistema no qual ocorre a oxidação da superfície do anodo (YEROKHIN et al., 1999).

Devido à estabilidade hidrodinâmica do vapor que recobre o eletrodo, na região entre U_2 - U_3 , a corrente cai e após o ponto U_3 , a discreta descarga se transforma em um intenso arco (YEROKHIN et al., 1999).

O sistema (b) é mais complicado. No começo, o filme passivo formado previamente sofre dissolução até o ponto U_4 , o que corresponde ao potencial de corrosão do material. Na região de repassivação (U_4 - U_5) cresce um filme de óxido poroso, ocasionando uma queda na

voltagem. Já no ponto U_5 , o forte campo elétrico através do óxido alcança um valor crítico após o qual o filme se rompe. Nesse caso, pequenas descargas elétricas luminescentes são observadas. Em U_6 , o mecanismo de ionização é suportado pelo início do processo de ionização térmica e descargas abundantes aparecem. Na região U_6 - U_7 ocorre a micro-descarga, ou seja, descargas de baixa energia e duração dos arcos elétricos, os quais passam a ser conhecidos como micro-arcos. Devido a esses micro-arcos, o filme se funde gradualmente e incorpora espécies contidas no eletrólito. Após o ponto U_7 , as descargas em micro-arcos ocorrem por toda parte do filme, podendo penetrar até o substrato e as descargas se tornam mais potentes, podendo causar efeitos destrutivos e a quebra do filme.

As estruturas do filme óxido formados podem ser de diferentes tipos: TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , sendo este último o mais comum, podendo apresentar diferentes estruturas cristalográficas, anatásio e rutilo (tetragonal), e broquita (ortorrômbica) (SOUZA, 2006; LIU X. Y. et al., 2004). O rutilo é a única fase estável, enquanto o anatásio é metaestável, isto é, se converte em rutilo a temperaturas da ordem de $600^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$ (ZHOU et al, 2007), acompanhando o crescimento de grãos. Há controvérsias a respeito de qual estrutura é a mais útil em termos biológicos, (UCHIDA et al., 2003), alguns pesquisadores indicam que a fase anatase absorve mais OH^- e PO_4^{3-} que rutilo no fluido corporal, o que favorece a deposição óssea de apatita. Outros, nestes mesmos anos de 2003-2004 evidenciaram que o rutilo é a fase mais útil (YANG et al., 2004; HWANG et al., 2003).

O processo de formação e crescimento do filme de TiO_2 por anodização é dependente de vários parâmetros. Pode-se utilizar diferentes eletrólitos, com diferentes concentrações e os filmes anódicos obtidos possuem diferentes características superficiais, tais como morfologia, porosidade, tamanho e densidade de poros, rugosidade, molhabilidade, módulo elástico. Vários trabalhos (TEH et al, 2003; HABAZAKI et al, 2003, YANG et al, 2004, KUROMOTO et al, 2007, SANTOS Jr et al, 2007, CHEN et al, 2009, CUI et al, 2009, SOARES et al, 2008, 2012, de SOUZA et al, 2011) apresentam estudos sobre os fenômenos relacionados. É um processo complexo que não envolve apenas o estudo do titânio e da natureza do eletrólito. Outros parâmetros devem ser considerados, como a densidade de corrente, concentração do eletrólito, condutividade, temperatura e a velocidade de agitação (SUL et al, 2001).

A bioatividade dos filmes óxidos anodizados é devido à abundância de grupos $Ti-OH$, em filmes de TiO_2 formado sobre o titânio, os quais induzem a formação de apatita. Quando se tem uma abundância de grupos $Ti-OH$ na superfície modificada, a sua imersão em fluido

corpóreo produzirá imediatamente a dissociação dos grupos OH^- da superfície deste gerando Ti-O^- . Este então é carregado positivamente quando se combina com os íons de cálcio do fluido, formando titanato de cálcio. O titanato de cálcio combina-se com íons fosfatos negativamente carregados, originando um fosfato de cálcio amorfo. Este fosfato cristaliza-se em hidroxiapatita incorporando Na, Mg e carbonato disponíveis na solução de SBF (LIU et al., 2004).

O filme de óxido de titânio será bioativo apenas se for produzido no regime de ruptura dielétrica (YANG et al, 2004). A bioatividade não é observada em superfícies oxidadas em regime normal, embora ambos os estágios de anodização formem TiO_2 na fase anatásio (LIU X. Y. et al., 2004; FRAUCHIGER et al., 2004), quando oxidada em diferentes tipos de eletrólitos. Porém, uma superfície anodizada em regime normal e posteriormente submetida a tratamentos térmicos pode se tornar bioativa (LIU X. Y. et al., 2004), devido ao aumento da cristalinidade das fases de TiO_2 . Em tensões acima do limite de ruptura dielétrica, o óxido não será resistivo o suficiente para impedir que a corrente elétrica flua através de sua superfície. Neste caso ocorre centelhamento. A camada formada é mais porosa e menos uniforme. Este processo é conhecido como oxidação por micro-arco (MAO – “micro arc oxidation”) e é uma técnica de oxidação que também permite depositar revestimentos de cerâmica na superfície de metais, tais como Al, Ti, Nb, Ta, W, Zn e Zr e suas ligas (LIU X. Y. et al., 2004). Usando esta técnica, revestimentos de melhores qualidades podem ser sintetizados com alta micro-dureza, força de adesão e resistência ao desgaste do que os obtidos pelo regime normal (YANG et al, 2004). A qualidade do revestimento por MAO é determinada por parâmetros como a composição do eletrólito, a temperatura do eletrólito, composição da liga, tensão, densidade de corrente, tempo, etc (LIU X. Y. et al, 2004).

A morfologia dos filmes dependerá dos fatores envolvidos na anodização. A figura 5 exemplifica diferentes filmes produzidos sobre Ti com eletrólitos de (a) NaOH (AERTS et al., 2007), (b) H_2SO_4 (YANG et al, 2004) e (c) Na_2SO_4 (SOARES et al., 2012). YANG et al. (2004) mostraram que a oxidação anódica em solução de H_2SO_4 combinado com subsequente tratamento térmico foi um método eficaz para obter uma superfície bioativa. Após a oxidação anódica a superfície observada se apresentou porosa com as fases de anatásio e/ou rutilo. Nos testes de bioatividade in vitro em SBF, ocorreu a formação de apatita sobre a superfície do titânio anodicamente oxidado. O período de indução ou formação de apatita diminuiu com o aumento da quantidade das fases rutilo e anatase. O titânio anodizado foi submetido a um tratamento térmico a 600°C por 1 h. Os resultados

mostraram a cinética de formação de apatita em SBF foi mais rápida porque a quantidade das fases anatase e/ou rutilo aumentou após o tratamento térmico.

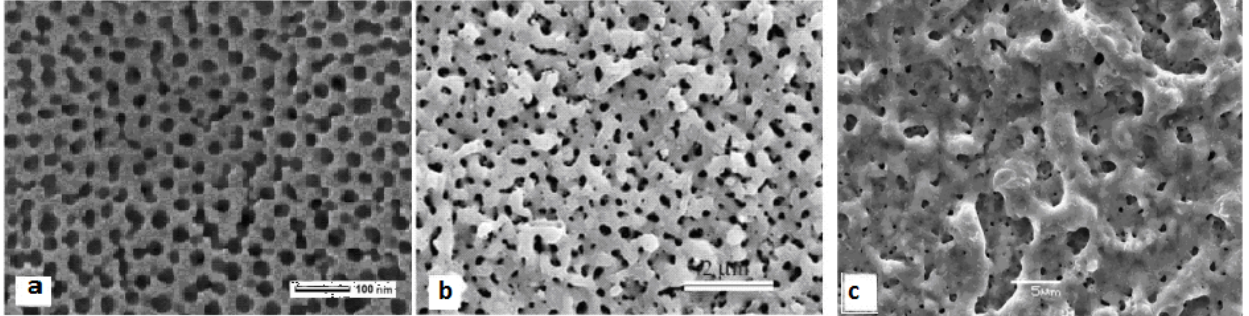


FIGURA 5 - Filmes anódicos produzidos sobre Ti com eletrólitos de (a) hidróxido de sódio (AERTS et al., 2007) e (b) ácido sulfúrico (YANG et al., (2004)). Em (c), Na_2SO_4 (SOARES et al., 2012).

A voltagem correspondente a ruptura dielétrica difere de eletrólito para eletrólito, e também depende da concentração do eletrólito. A taxa linear de crescimento da voltagem e a espessura do óxido em modo galvanostático já foram esclarecidas pelo mecanismo de alto campo de transporte iônico (VERMILYEA DA., 1953). A relação entre a corrente anódica e a intensidade do campo elétrico do filme anódico é descrita pela seguinte equação:

$$I = A e^{BE} \quad (2.5)$$

Onde I é a corrente iônica, A e B são constantes do eletrólito, E , a intensidade do campo elétrico e pode ser mudada pela relação V/d , onde V é a tensão de formação e d a espessura do filme anódico. Durante a anodização galvanostática, feita para manter constante a densidade de corrente, deve haver uma intensidade de campo que atue como barreira; como consequência, quando a espessura do óxido aumenta com o tempo a uma densidade de corrente constante, a tensão sobre o filme óxido deve aumentar para manter o campo e a densidade de corrente, seguindo a equação 2.5.6:

$$d = \alpha V \quad (2.6)$$

Onde α é a taxa de crescimento que é uma constante (SUL et al., 2001).

A literatura tem mostrado que a incorporação de íons na camada de óxido pode ser benéfica para a cinética de nucleação da apatita. Filmes anódicos contendo íons de P podem ser obtidos utilizando eletrólito de ácido fosfórico, e íons de Ca e P com soluções de β glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio. A presença de íons de Ca e/ou P induzem a osteoindução de novos tecidos ósseos e se tornam bioativos. (ISHIZAWA et al., 1995) desenvolveram pela primeira vez um filme de óxido contendo Ca e P por oxidação anódica

em um eletrólito composto de β glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio, que foi transformado em hidróxiapatita pelo tratamento hidrotérmico. A bioatividade de filmes contendo íons de Ca e P está ligada à existência de radicais hidroxila e à liberação dos íons de Ca no fluido corpóreo, elevando o pH e o fator de atividade iônica (IAP). Essas características em conjunto favorecem a nucleação da hidroxiapatita. (LIU X. et al., 2005; CHEN et al., 2006).

PARK et al. (2007) realizaram um estudo de caracterização superficial de titânio submetido a tratamento de oxidação por plasma eletrolítico com quatro eletrólitos contendo concentrações de Ca-P distintas. Os resultados indicaram que, independentemente do eletrólito utilizado, obteve-se uma camada oxidada com poros menores que 5 μm , uniformemente distribuídos sobre a superfície. Os resultados de difração de raios-X mostraram que a estrutura cristalina dos óxidos era composta basicamente pelo óxido anatásio e uma menor quantidade do óxido rutilo. Após o processo de oxidação houve um aumento do potencial de corrosão e redução na corrente de corrosão, indicando o aumento da resistência à corrosão após o tratamento.

HAN et al. (2007) sintetizaram uma mistura de rutilo, CaTiO_3 , $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em titânio por micro-arco, em um banho electrolítico contendo uma mistura de $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O})$ e $\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a 500 V. Os autores estudaram a sua bioatividade *in vitro*, imergindo as amostras em SBF. As superfícies analisadas indicaram uma morfologia porosa com um tamanho de poro entre 3-4 μm . Seguindo a imersão em SBF durante 50 dias uma estrutura similar a hidroxiapatita fina foi encontrada e completamente coberta na superfície. Tal capacidade de indução da hidroxiapatita, segundo os autores, se deve à superfície, de carga positiva, devido à presença de rutilo e CaTiO_3 e da sua capacidade de reagir com as moléculas de água presentes no SBF.

JIN et al. (2008), avaliaram a estabilidade térmica de amostras de titânio submetidas a tratamento de oxidação por plasma eletrolítico com método galvanostático e submetidas ao tratamento térmico a 600 e 800 $^\circ\text{C}$ por uma hora e resfriadas ao ar. Os resultados mostraram uma redução da fase anatásio e aumento da fase rutilo na camada oxidada. Nas amostras tratadas a 800 $^\circ\text{C}$ houve o surgimento de trincas na camada oxidada. A resistência ao desgaste e a dureza aumentaram nas amostras submetidas ao tratamento térmico posterior.

WEI et al. (2006) sinterizaram a camada de TiO_2 contendo íons de Ca e P amorfos em ligas de titânio pelo processo de oxidação por micro-arco. As amostras foram depois submetidas a um tratamento térmico de 400, 600, 700 e 800 $^\circ\text{C}$ em ar por 1h e o efeito do

tratamento sobre a bioatividade foi estudada através de cultura de células. O tratamento superficial alterou a topografia da superfície e a rugosidade média aumentou com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Em cultura de células a adesão celular foi maior na amostra de 400 °C do que nas outras com temperaturas maiores, devido à sua superfície ser menos rugosa e possuir características topográficas correspondentes às escalas de comprimento das células.

TAO et al. (2009) estudaram os filmes de óxido em ligas de titânio contendo íons de Ca e P amorfos pelo processo de oxidação por micro-arco depois do tratamento térmico a 600° C por 1h e analisaram o efeito do tratamento térmico na bioatividade *in vitro* através de cultura de células. Os resultados mostraram que na amostra submetida ao tratamento térmico houve uma maior adesão celular do que na amostra sem tratamento térmico. Os íons de Ca incorporados no processo de oxidação afetaram fortemente a resposta celular. O fato do tratamento térmico ter influenciado na resposta à adesão é devido a incorporação de CaO na camada de óxido devido aos íons de Ca^{2+} , que pode ligar-se negativamente ao íon de proteína e é proporcional a diferenciação celular.

LIU et al. (2011) utilizaram o tratamento MAO em amostras de Ti e obtiveram uma camada de TiO_2 contendo íons de Ca-P em fases amorfas, utilizando uma voltagem limite de 500 V. Durante o processo mais energia térmica foi produzida pelo resultado da descarga por micro-arco. Desta forma, houve um aumento significativo na eletromigração e difusão dos radicais OH^- , PO_4^{3-} e Ca^{2+} , os quais migraram para o substrato. A camada de óxido de titânio formada contendo íons de Ca e P formou hidroxiapatita na superfície. Com o aumento do tempo, mais hidroxiapatita é depositada na superfície, recobrando toda a superfície oxidada.

Apesar da importância da caracterização das propriedades mecânicas e de corrosão nas superfícies oxidadas, são escassos os resultados apresentados na literatura sobre os filmes anódicos produzidos por oxidação anódica por micro-arco com incorporação de Ca e P. De SOUZA et al. (2011) mostraram que filmes anódicos obtidos com eletrólito contendo Ca-P tinham zonas ricas em Ca-P e estas possuíam um módulo elástico muito baixo (~ 0,0019 GPa) enquanto o conjunto filme + substrato tinha um módulo elástico próximo ao do osso (~70 GPa). Sobre o filme anódico foram realizados ensaios de nanorisco com carga crescente até 400mN e análises dos riscos com microscopia eletrônica de varredura permitiram observar a formação de trincas, o desprendimento do filme e a liberação de fragmentos, evidenciando que os filmes apresentaram um comportamento frágil, distinto do substrato de titânio. A

instabilidade do revestimento prejudica a estabilidade da prótese, enquanto que as partículas geradas causam inflamações no local do implante (KORKUSUZ et al., 2004).

Diversos autores, na análise de seus materiais, indicam o fato de existir trincas em todo o filme, no entanto, elas aparecem devido à tensão térmica, que é quando se forma o centelhamento, sendo que a temperatura pontual é muito grande e como o filme é um óxido, ele trinca. Para minimizar esse problema, alguns autores utilizaram temperaturas de 3°C na oxidação anódica e observaram que não houve a formação de trincas. (WENG J. 2002).

Em suma, as referências com relação a filmes anódicos obtido pela técnica MAO e posterior tratamento térmico ou hidrotérmico em superfícies contendo íons de Ca e P não abordam características importantes como propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Essas questões são relevantes quando se deseja obter um filme que seja ao mesmo tempo bioativo e com boas propriedades mecânicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho as modificações superficiais sobre o titânio foram realizadas usando a técnica de oxidação anódica, com posterior tratamento térmico ou hidrotérmico visando aplicações biomédicas.

As técnicas de caracterização empregadas nos experimentos foram: microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios- X, indentação instrumentada, testes de riscamento, molhabilidade, ensaios de tribologia e testes de bioatividade *in vitro*.

Neste capítulo estão descritos as preparações das superfícies das amostras de Ti e as técnicas de caracterização empregadas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material utilizado foi uma chapa de titânio comercialmente puro, grau 2, de espessura 1mm. Comercialmente o titânio puro pode ser encontrado com 4 graus de pureza (1 a 4) e estes variam de acordo com teor de impureza do oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, ferro e carbono presentes. A maioria dos implantes dentários é confeccionada com titânio grau 4, que é mais resistente que os outros (GUÉHENNEC et al., 2007). Os teores de N, Fe e O no grau 4 são 2/3 maiores do que no grau 2 (LARRY et al., 1987). Neste trabalho optou-se por utilizar um material com grau de pureza 2, por ser tratar da continuação do trabalho de Souza(2010) e também por este metal ser o mais utilizado em trabalhos científicos (LIU; CHU; DING, 2004). A composição química fornecida pelo fabricante (TiBrasil Titânio Ltda) é apresentada na Tabela 3.

TABELA 3 - Composição nominal do titânio puro e comercial, grau 2.

elemento	N	C	H	Fe	O
% peso	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25

Foram utilizadas amostras nas dimensões de (20x10x1)mm e (10x15x1)mm.

O lixamento foi feito para proporcionar uma uniformidade na superfície de partida (mesmo que os tratamentos as tornem rugosas e porosas) com lixas de carbeto de silício de granulometria 400 e 600. Todas as faces das amostras foram lixadas.

Após lixadas as amostras foram lavadas em banho de ultra-som em três etapas para evitar a presença de contaminantes que poderiam afetar os processos de modificação da superfície do Ti.: primeiramente com acetona, depois com propanol e em seguida com água destilada. Cada etapa da lavagem durou 30 minutos. Após a lavagem as amostras foram secas a 40° C numa estufa por 24 horas.

O titânio padrão, sem tratamento, foi lixado e polido para ser utilizado como parâmetro de comparação com as superfícies tratadas. As amostras foram lixadas rapidamente em lixas P600 e P800, para evitar o encruamento superficial. Em seguida foram polidas em pasta de diamante 6µm e, para finalização, em solução de sílica coloidal (OP-S, Struers) diluída em H₂O₂, na concentração de 85% .

3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA

A oxidação anódica foi realizada no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e no LaCEM – Laboratorio de Caracterização e Ensaio de Materiais da PUC-PR e no LACTEC/UFPR. Para esse tratamento superficial utilizou-se uma cuba de acrílico, agitador magnético, fonte de tensão, osciloscópio, eletrólitos, haste de titânio como contra-eletrodo, cabos para conexão e amostras de titânio. A Figura 6a mostra o arranjo experimental utilizado. A amostra foi presa a uma das paredes da cuba, com o auxílio de um parafuso (indicado por seta na Figura 6b), pela sua parte externa, onde há um orifício que permite que uma determinada área da amostra esteja em contato com a solução (Figura 6b). O filme é depositado somente na região da amostra em contato com o eletrólito. Assim, independente do tamanho da amostra, tem-se sempre a mesma área exposta ao eletrólito. Utilizando os cabos conectou-se a amostra ao pólo positivo da fonte de tensão e a haste de titânio ao negativo. O sistema permanece sob agitação para manter o eletrólito em movimento e evitar a formação de bolhas no orifício, o que pode interromper o crescimento do filme. Para monitorar e registrar a tensão e a corrente que foram aplicadas durante a deposição foi utilizado um osciloscópio.

O processo de anodização foi realizado no modo galvanostático, a temperatura ambiente. O eletrólito utilizado apresenta concentração de 0,14 M de acetato de cálcio monohidratado ((CH₃-COO)₂ · 2Ca·H₂O) e 0,06 M de bifosfato de sódio bihidratado (NaH₂PO₄·2H₂O) em água destilada e deionizada. Para a anodização aplicou-se uma densidade de corrente constante de 150 mA/cm² por 100 segundos.

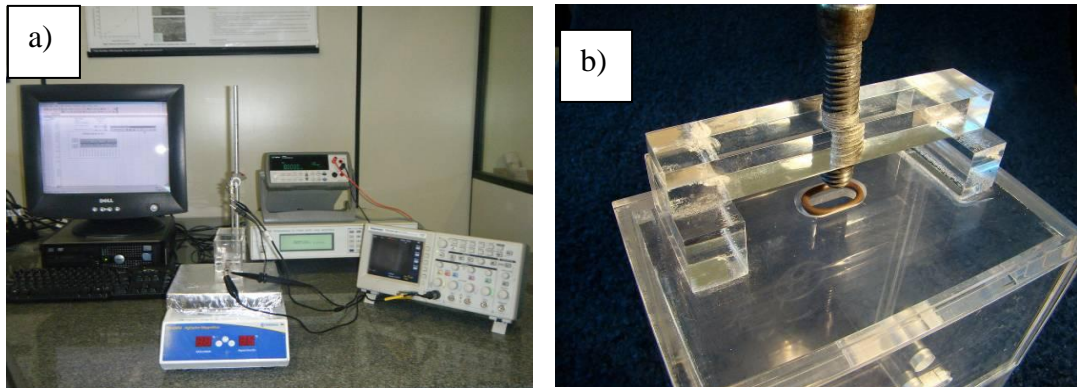


FIGURA 6 - Visão geral do aparato experimental usado (a) Detalhe da cuba eletrolítica (b).

A região oxidada da amostra ficou limitada ao formato do orifício feito na parede externa da cuba e se apresentou em tons de cinza. A Figura 7a-b mostram a variação da corrente e da tensão em função do tempo de anodização, durante a aplicação de uma corrente constante e a Figura 7c mostra a superfície de uma amostra lixada após o tratamento de oxidação anódica. Observa-se a forma elíptica em tom de cinza do filme depositado no titânio. As flechas indicam o início da formação de centelhamentos.

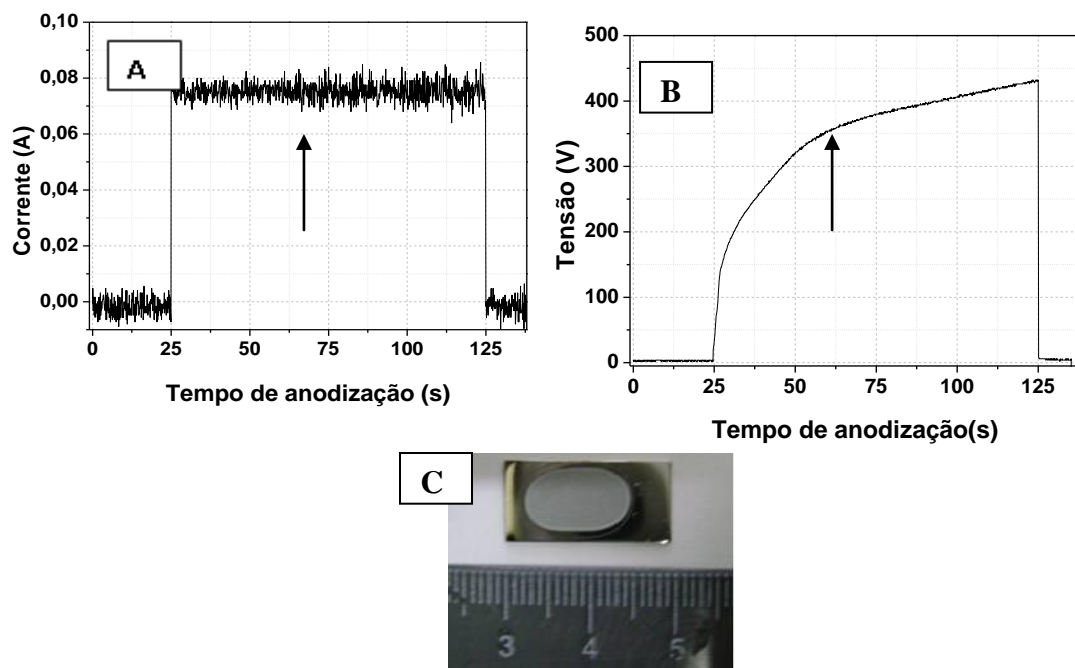


FIGURA 7 - Perfil da corrente (a) e da tensão (b), ambos em função do tempo para as amostras estudadas. Superfície do titânio oxidado (c)

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO E HIDROTÉRMICO

Os tratamentos térmico e hidrotérmico foram utilizados com o intuito de induzir as mudanças estruturais nos filmes anódicos e avaliar os efeitos do aquecimento nas

propriedades mecânicas do filme de Ti. O tratamento térmico foi feito no Labnano – Laboratório de propriedades nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná utilizando um forno tipo mufla, marca GP científica modelo 2000C . A Tabela 4 mostra as condições de tratamentos térmicos utilizadas neste estudo. As amostras foram divididas em dois grupos: 1 grupo de amostras foi aquecido a uma taxa de 5°C/min até 600°C, depois mantidas nessa temperatura por 1 hora e deixadas esfriar no forno. No segundo grupo, as outras amostras foram aquecidas a mesma taxa de aquecimento até 400 °C, depois mantidas nessa temperatura por 1 hora e após isso, foram também deixadas esfriar no forno. Tais temperaturas foram escolhidas por apresentarem os melhores resultados de acordo com a literatura, em termos de bioatividade (WEI et al., 2006; TAO et al., 2009) .

Tabela 4 - Condições experimentais para as amostras submetidas ao tratamento térmico

Amostra	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)
grupo1	5°/min	600	1
grupo2	5°/min	400	1

Para o tratamento hidrotérmico foi utilizado uma panela de pressão convencional com um forno elétrico para aquecer a panela e a temperatura atingida foi em torno de 120 °C (dados do fabricante: T=130°C P_{MAX}=80 KPa). As amostras foram imersas em tubos falcon com 50 ml de água deionizada básica com teor de pH entre 10-11, então imersas na água deionizada contida na panela de pressão e aquecidas por 5 horas. Os tubos falcon se mantiveram em perfeito estado após o teste do tratamento hidrotérmico. Em seguida as amostras foram secas em estufa por 24 horas, a 40°C.

3.4 MORFOLOGIA e EDS

A análise da morfologia das superfícies foi feita utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Jeol JSM-6360 LV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. Foi possível realizar análises da composição química das superfícies através da Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS – “energy dispersive x-ray spectroscopy”), um sistema de microanálise acoplado ao MEV.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificação estrutural da superfície.

O Laboratório de Ótica de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná dispõe de um equipamento Shimadzu XRD-7000, onde é possível trabalhar com duas geometrias distintas. Neste estudo, as fases de interesse (óxidos de Ti e HA) estão tipicamente na faixa $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Para o Ti, utilizando a equação A.2, tem-se $\mu/\rho = 202,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$, onde μ é o coeficiente de absorção do material e ρ sua densidade. Desta forma, o alcance máximo dos raios-X pode ser de μm até dezenas de μm , e, portanto o feixe pode possuir uma largura dezenas de vezes maior do que o filme fino produzido, conseqüentemente há interação nos raios-x do substrato. para atenuar o efeito do substrato foi também utilizada a geometria de filmes finos.

Neste trabalho, a fonte de raios-X operou sob 40kV e 20 mA contra um alvo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões JCPDS (JCPDS, 2000), indicados na Tabela 5, com o auxílio do software Crystallographica Search-Match (Oxford Crysosystems, 1996-2004).

TABELA 5 - Arquivos JCPDS para identificação das fases cristalinas por DRX.

Composto	PDF n°
Ti-α	05-0682
TiO₂ anatásio	21-1272
TiO₂ rutilo	21-1276
Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂	09-0432

3.6 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Os testes de nanoindentação foram realizados no laboratório de propriedades nanomecânicas em um Nano Indenter XP (MTS Instruments) A avaliação da resistência mecânica das superfícies foi realizada analisando os perfis de riscamento juntamente com imagens de MEV.

As cargas aplicadas variaram entre 0,14 mN e 400 mN. Nas taxas de carregamento e descarregamento, o tempo para esses procedimentos foi de 10s. Em cada local de ensaio foram aplicados múltiplos carregamentos, em cada carregamento a carga máxima foi matida por 15 s e então aliviada até 90% de seu valor final, sendo realizadas 20 indentações. O espaçamento entre as indentações foi de 100 μm . O penetrador utilizado foi uma ponta de

diamante do tipo Berkovich. A dureza e o módulo elástico foram determinados utilizando o método de Oliver e Pharr e, utilizando-se para o titânio, coeficiente de Poisson $\nu = 0,30$.

Para os testes de riscamento o deslocamento do penetrador foi feito na direção de uma de suas arestas. Os riscos foram feitos com carregamento em rampa de 0 a 400 mN, taxa de variação constante no carregamento de zero até a carga máxima (variação linear). O comprimento do risco foi constante em todos os testes, 600 μm , bem como a velocidade de produção dos riscos, 10 $\mu\text{m/s}$. Na parte central de cada risco (~300 μm) foi realizado um perfil transversal para avaliar a profundidade de penetração e o valor do “pile-up”. Foram feitos 5 riscos/amostra.

3.7 TRIBOLOGIA

Os ensaios para determinação de coeficiente de atrito e desgaste foram realizados com um tribômetro de movimento recíproco no Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. Utilizou-se contra o Ti uma esfera de carbeto de tungstênio WC (Co) com diâmetro de 6 mm, sob carga de 3 N. A velocidade de deslizamento foi 1 cm/s, com meia-amplitude de 1 mm e distância integralizada de 9 m. O perfil transversal das trilhas produzidas por desgaste foi obtido pelo perfilômetro que compõe o tribômetro (Micro tribômetro, CSM INSTRUMENTS), as taxas de desgaste foram calculadas por usando as equações A.17 e A.18, descritas no anexo. No cálculo do volume o material deslocado e removido foi desconsiderado.

3.8 MOLHABILIDADE

No presente estudo a molhabilidade foi analisada através da medida do ângulo de contato utilizando-se um goniômetro, marca DSA10, Kruss, pelo método da gota séssil (equipamento da Pontifícia Universidade Católica do Paraná). Foi utilizado como gota o SBF. A cada 15 s foi medido o ângulo da gota, as medidas foram feitas por 400 s e com os dados analisados na forma de gráfico.

3.9 BIOATIVIDADE

Para o teste de bioatividade foi utilizado a solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) de Kokubo, de acordo com o protocolo de preparação e a metodologia aplicados por

Kokubo (2006). O teste de bioatividade *in vitro* com o SBF foi realizado no labNANO da Universidade Federal do Paraná. O SBF foi preparado em água deionizada a temperatura de 37 °C, em recipientes de polipropileno, e os reagentes adicionados um a um até sua completa dissolução. A Tabela 6 mostra os reagentes utilizados para a preparação do SBF. Após a adição do último reagente, o pH da solução foi ajustado para 7,4 utilizando o reagente Tris. É extremamente importante cuidar da limpeza do ambiente e dos instrumentos/utensílios utilizados, pois qualquer contaminante poderá influenciar negativamente no preparo do SBF, podendo inibir o processo de crescimento da hidroxiapatita.

Cada amostra foi colocada em um tubo de falcon contendo 50 ml de solução SBF e então colocada no banho térmico a 37°C, por um período de 21 dias. Após o término do período de imersão estabelecido, as amostras foram lavadas em água destilada e levadas à estufa em 40 °C para secagem por 24 h. O grau de bioatividade foi qualitativamente estimado observando a superfície da amostra. A resposta da bioatividade é observada pela presença de hidroxiapatita sobre as amostras, a qual pode ser detectada por SEM/EDS e XRD.

TABELA 6 - Reagentes utilizados para a preparação de 1L de SBF (Kokubo, 2006)

SBF		
<i>Reagente</i>	<i>Nome</i>	<i>Quantidade</i>
NaCl	Cloreto de sódio	8,035g
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio	0,355g
KCl	Cloreto de potássio	0,225g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	Potássio fosfato bibásico anidro	0,231g
MgCl ₂ .H ₂ O	Cloreto de magnésio	0,311g
1,0M HCl	Ácido clorídrico	39 mL
CaCl ₂	Cloreto de cálcio	0,292g
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio	0,072g
C ₄ H ₁₁ NO ₃	Tris - (hidroximetil) amino metano	6,118g

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo deste trabalho foi investigar a potencialidade da oxidação anódica para produção de superfícies de Ti capazes de serem bioativas, e investigar simultaneamente suas propriedades mecânicas e tribológicas para revestimentos em biomateriais. O tratamento térmico foi utilizado com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de bioatividade.

Os resultados deste capítulo são relativos às características estruturais, químicas, morfológicas, mecânicas, tribológicas e de bioatividade de superfícies submetidas a oxidação anódica com posterior tratamento térmico e hidrotérmico.

4.1 MORFOLOGIA E EDS

As Figuras 8-11 apresentam as imagens de MEV do Ti oxidado e das superfícies oxidadas mais tratamento térmico. Cada modificação realizada na superfície oxidada tratamento térmico (T.T.) a 400°C, 600°C resultou em morfologias e com tamanhos de poros similares. Os poros se formaram no regime de ruptura dielétrica, com centelhamento e liberação de O₂ em grande quantidade na interface eletrólito-substrato. Pode-se observar que o tamanho dos poros foi variado na superfície de uma mesma amostra, há regiões com poros grandes e outras com poros menores, isto é, dependente da taxa de crescimento do filme anódico. Regiões que em que houveram uma maior quantidade de centelhas tiveram em sua formação poros grandes em comparação com regiões que não houve muito centelhamento. Nas amostras somente oxidadas observam-se, em algumas regiões, duas regiões distintas: uma região escura e outra região clara, identificada em um aumento de 300x (Figura 8.a e b). Como já mostrado por Souza, (2009) as regiões escuras são regiões mais ricas em Ca e P do que a região mais clara.

Foram observadas trincas em todas as superfícies analisadas, Figuras 8-11 O aparecimento de trincas, evidenciadas nas Figuras 11b e c, se deve à tensão térmica, que é quando se forma o centelhamento. Ao ser feito o processo de oxidação tentou-se manter a temperatura do eletrólito a menor possível, para minimizar a formação das trincas. A célula eletroquímica foi colocada em uma banho maria contendo gelo.

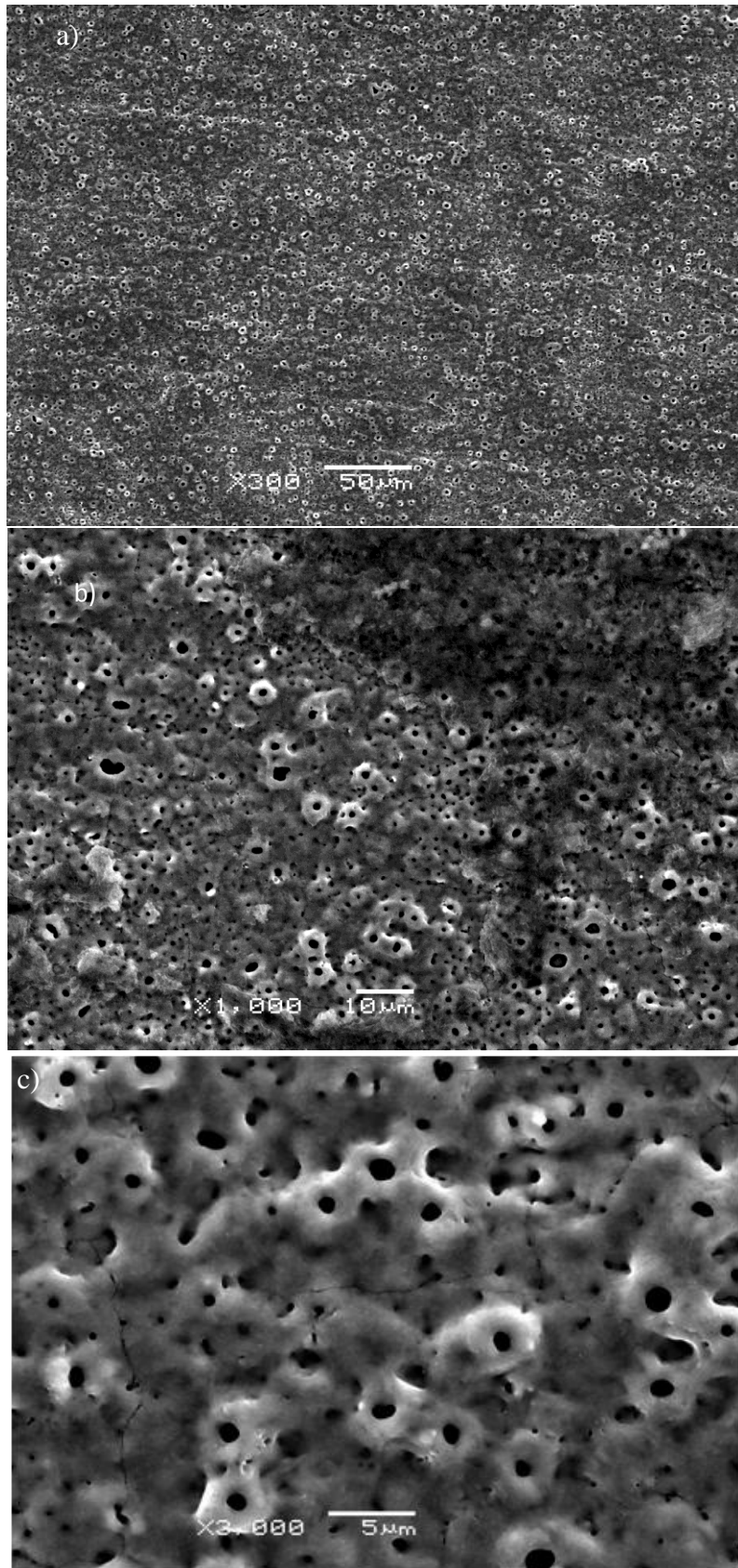


FIGURA 8 - Imagens de MEV das superfícies anodizadas em aumentos de (a) 300x; (b) 1000x e (c) 3000x.

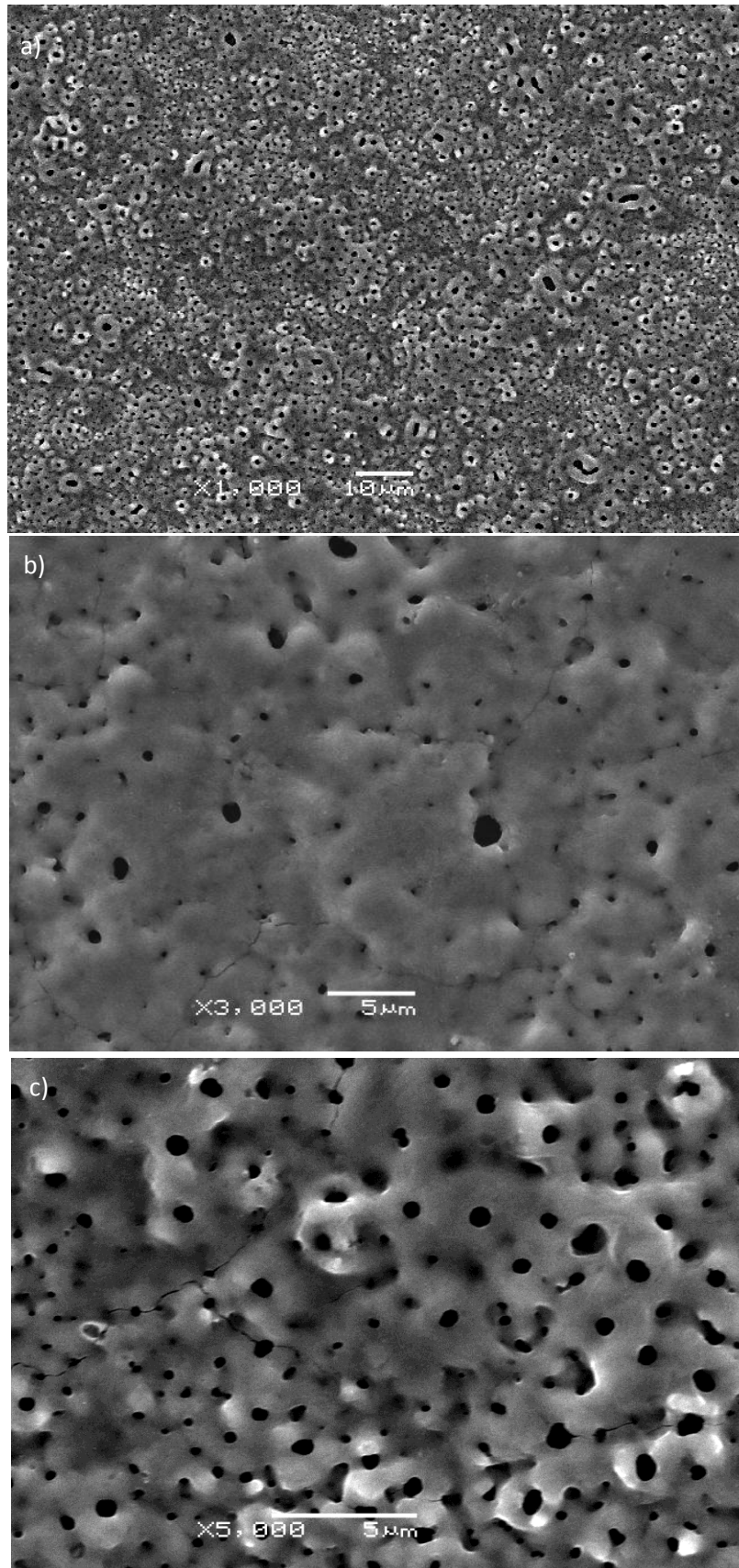


FIGURA 9 - Imagens de MEV das superfícies oxidadas com posterior tratamento hidrotérmico em aumentos de (a) 1000x; (b) 3000x e (c) 5000x.

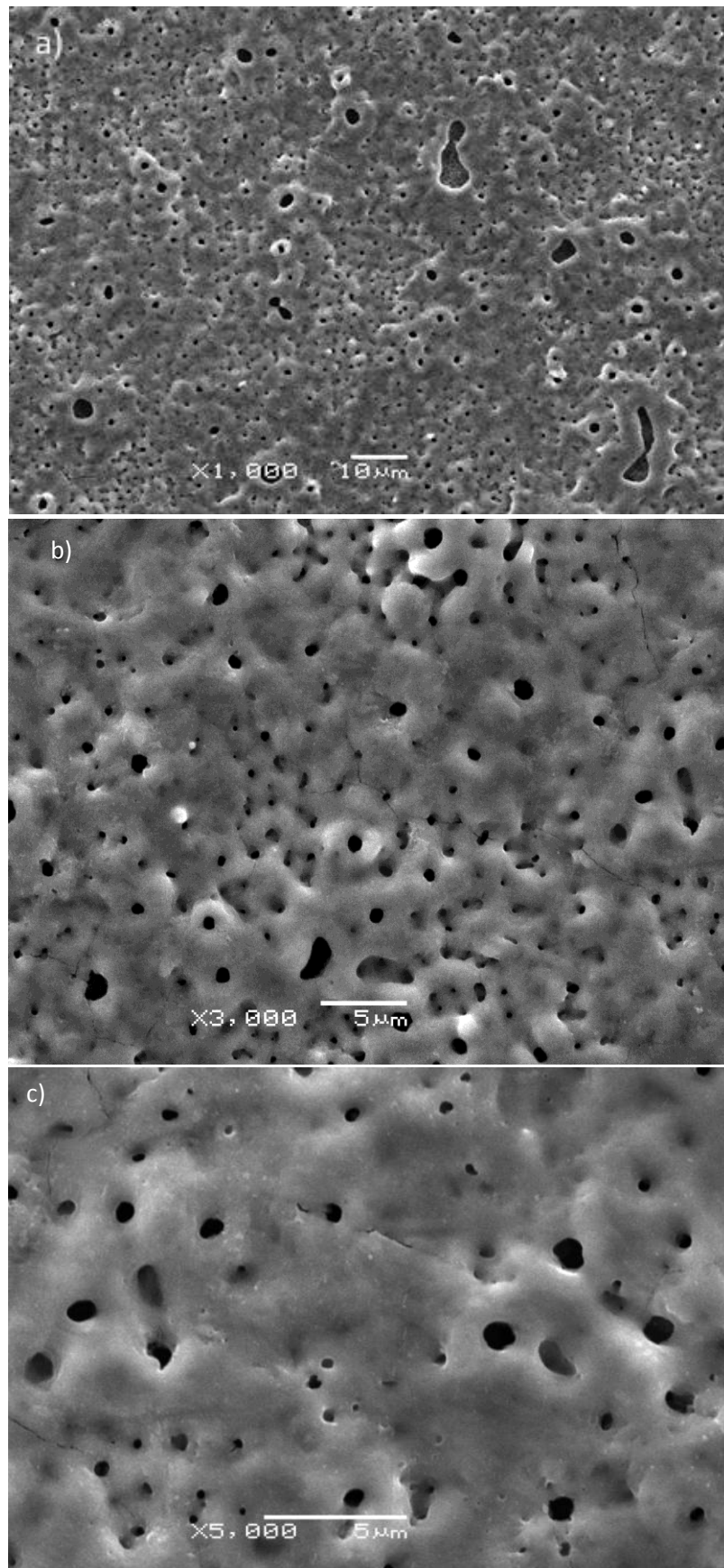


FIGURA 10 - MEV do tratamento térmico a 400°C em aumentos (a)1000x;(b) 3000x(c) 5000x

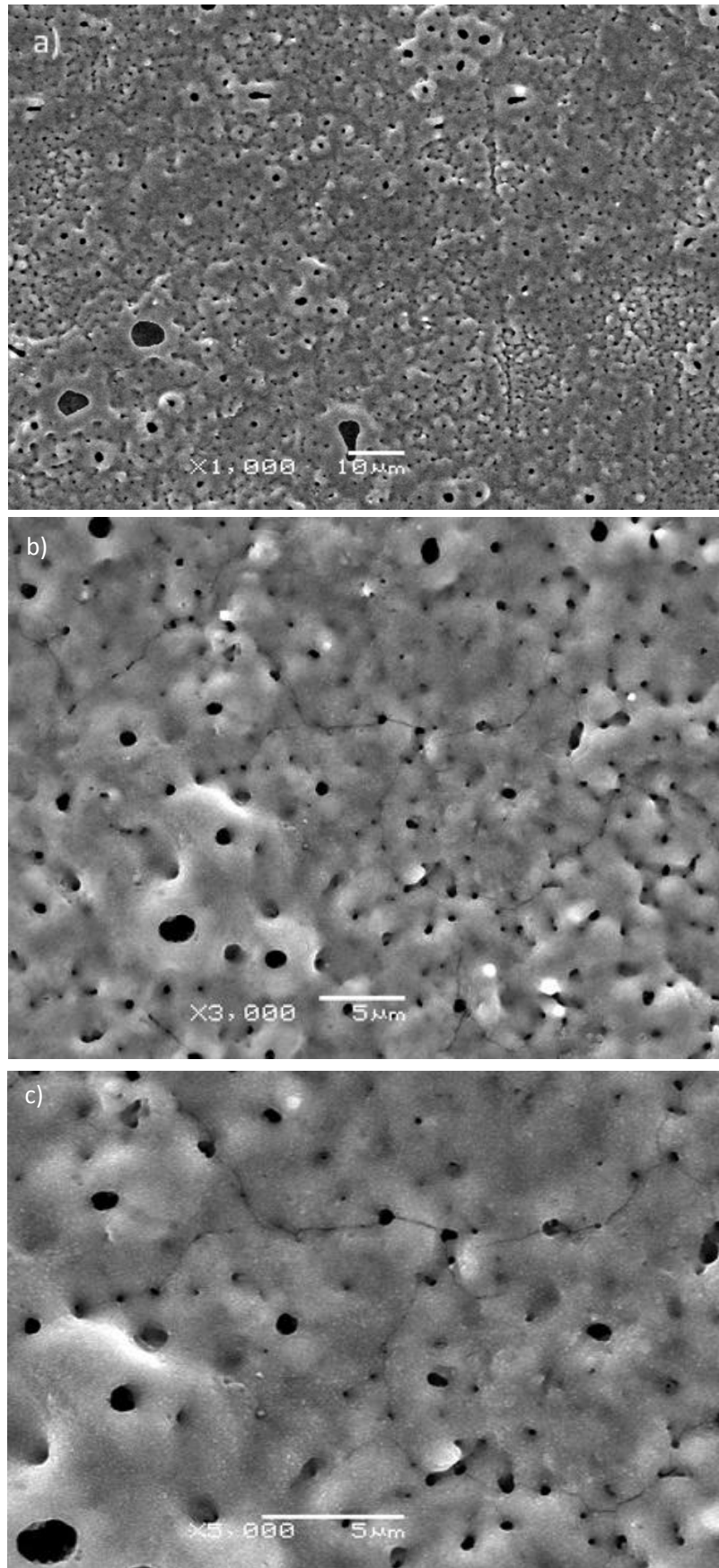


FIGURA 11 - MEV do tratamento térmico a 600° C em aumentos (a) 1000x; (b) 3000x e (c) 5000x.

A Figura 12 mostra o espectro de EDS das superfícies oxidadas e com tratamento térmico e hidrotérmico. . Foram identificados a presença dos elementos Ca, P, Ti e O nos filmes anódicos. Os íons de Ca e P que estavam anteriormente no eletrólito foram incorporados na formação do filme durante o processo de oxidação. Os elementos O e o Ti, evidenciam a presença do óxido de titânio mais espesso na superfície modificada. Pode-se observar um aumento dos teores de Ca e P no filme oxidado e com tratamento hidrotérmico, com aumento maior no teor do Ca, enquanto não há variação visível destes elementos na superfície do Ti anodizado e com posterior tratamento térmico a 600 °C e a 400 °C. Com relação ao elemento O, observa-se um aumento deste nos filmes tratados termicamente quando comparados com o tratamento hidrotérmico. Para corroborar com estas análises, estes elementos foram quantificados e o resultado é mostrado na Tabela 7.

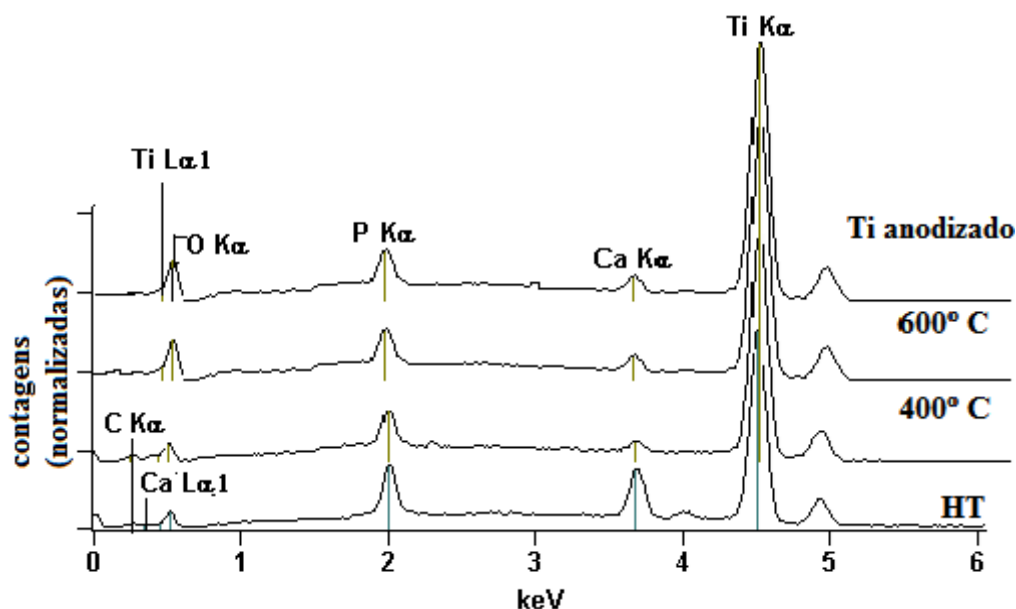


FIGURA 12 - Elementos presentes nas superfícies dos filmes anódicos com diferentes tratamentos térmicos identificados por EDS.

TABELA 7 - Valores da composição elementar (% atômico) por EDS para os filmes produzidos com eletrólito de Ca/P e posterior tratamento térmico.

<i>Elemento</i>	<i>Fósforo</i>	<i>Cálcio</i>	<i>Oxigênio</i>	<i>Titânio</i>
Ti anodizado	3.9 ± 0.8	2,0 ± 0.7	40.0 ± 5.0	41.0 ± 4.0
T.T a 600 °C	3.3 ± 0,1	1.9 ± 0.1	51.0 ± 6,0	42.0 ± 0.4
T.T. a 400 °C	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.1	40.0 ± 1.7	30.0 ± 0,2
HT a 120°C	6.0 ± 1.0	4.7 ± 0.1	35.0 ± 3.0	36.0 ± 1.0

Os valores calculados da Tabela 8 evidenciam que após o tratamento hidrotérmico a quantidade de cálcio e fósforo na superfície do Ti aumentou, isto porque no tratamento hidrotérmico, os íons de fosfato se ligam aos grupos hidroxila através de uma ligação de hidrogênio, e, em seguida, os íons de fosfato atraem os íons Ca^{2+} formando hidroxiapatita (ALSARAN et al., 2012).

Na Tabela 8 estão os valores de rugosidade e espessura dos filmes anódicos. Os resultados mostram que o tratamento térmico altera a rugosidade superficial das amostras e que esta aumenta com o aumento da temperatura, sendo levemente maior para a amostras tratada a 600°C , enquanto não foi observada variação na espessura do filme em função dos tratamentos térmicos.

TABELA 8 - Valores de rugosidade e espessura para os filmes estudados.

	Amostra oxidada	Tratamento hidrotérmico	Tratamento térmico 400°C	Tratamento térmico 600°C
Rugosidade (Ra) (μm)	0.37 ± 0.05	0.41 ± 0.04	0.45 ± 0.05	0.47 ± 0.07
Espessura (μm)	3.6 ± 0.3	3.5 ± 0.5	3.7 ± 0.3	3.5 ± 0.4

4.2 FASES CRISTALINAS

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios-X para o Titânio polido (a), titânio oxidado (b) e titânio oxidado e tratamento térmico à 600°C (c). Para o titânio polido, os picos de difração presentes no difratograma da Figura 13a são todos referentes à fase alfa (hexagonal compacta) do titânio (Ti- α).

Nos três difratogramas é possível observar a presença dos picos referentes ao Ti- α . Os picos de difração presentes em cada difratograma estão identificados: na superfície após a oxidação anódica (b): nota-se a formação de pequenas quantidades das fases do TiO_2 rutilo (R) e anatásio (A), sendo predominante a fase anatásio. Geralmente a estrutura anatásio é obtida por anodização, a quantidade de anatásio e/ou rutilo é importante para determinar a bioatividade da superfície. No filme anódico submetido ao tratamento térmico de 600°C (c) há picos mais intensos de rutilo em comparação com a condição apenas anodizada, indicando que este elemento está em maior quantidade. A presença do rutilo é devido à grande reatividade do Ti com o oxigênio, durante o tratamento térmico ocorre a oxidação da superfície, o que resulta na presença da fase cristalina do rutilo (KIM et al., 1997; LIU X.Y.

et al., 2004). Segundo MÄNDL et al., (2003) o rutilo apresenta uma melhor interação com proteínas presentes no meio corpóreo.

Embora CHEN et al., (2006) tenham reportado a presença de hidroxiapatita (HA) cristalina nas superfícies pesquisadas, os resultados aqui apresentados não mostram um pico definido desta fase.

Com relação a difração de raios-x, a profundidade de penetração dos Raios-X, para o Ti, quando utilizada a geometria Bragg-Brentano, é cerca de μm a dezenas de μm (de Souza, 2010). Contudo, o feixe tem uma largura maior do que o filme formado sobre o titânio, desta forma, as propriedades do substrato são altamente influenciadas nesta geometria o que resulta em picos com maior intensidade para a fase alfa do Ti. Para minimizar este problema foi utilizada a geometria de filmes finos, com ângulo rasante de $1,5^\circ$ para identificação das fases presentes nos filmes anódicos.

A Figura 14 mostra os difratogramas obtidos com esta técnica para as amostras oxidadas e com tratamento térmico e hidrotérmico. As curvas obtidas mostram que o tratamento térmico aumentou a quantidade das fases anatase e rutilo, sendo estas fases em maior quantidade no tratamento térmico a 600°C .

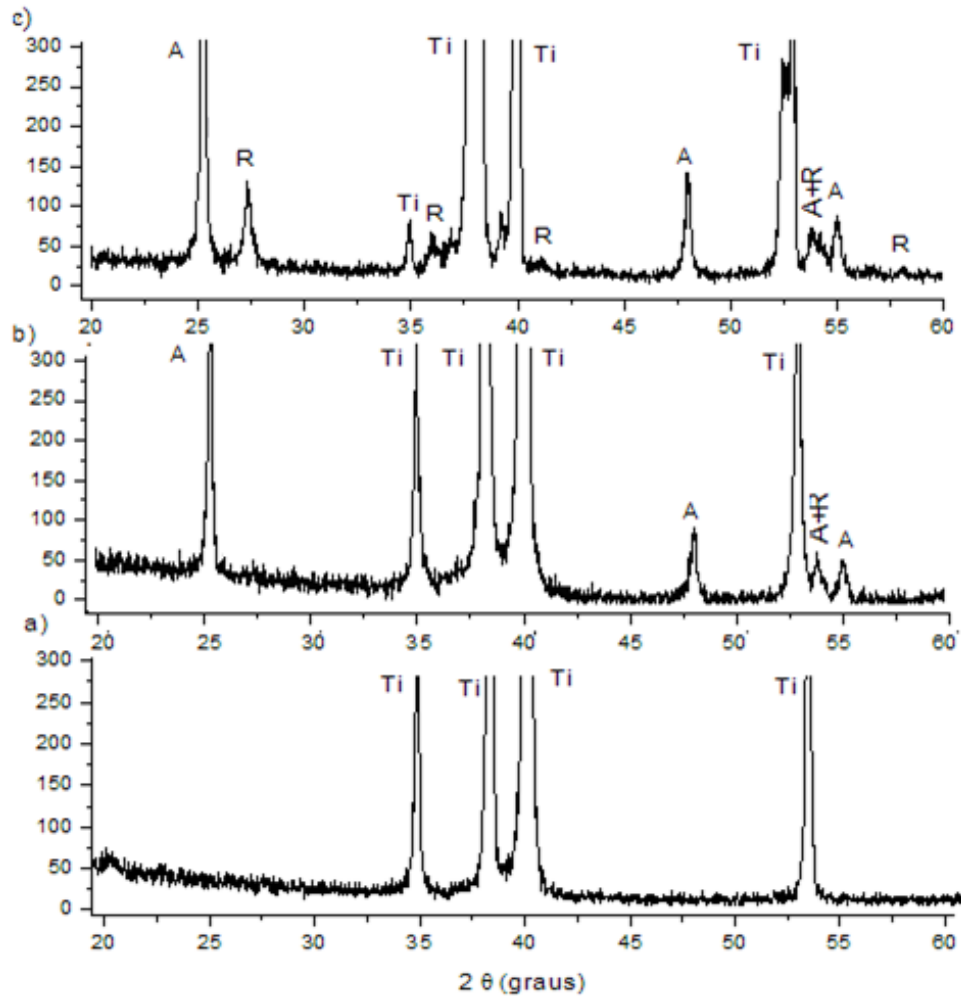


FIGURA 13 - Difratomogramas de XRD para o (a) Titânio polido, (b) Titânio oxidado, (c) Titânio oxidado com posterior tratamento térmico a 600 °C. Ti=titânio R=rutilo; A=anatásio.

É possível notar entre os tratamentos térmicos (figura 14.b-c), que a fase rutilo já aparece no tratamento de 400 °C e sua intensidade aumenta com o tratamento de 600 °C, observa-se um pico de grande intensidade (27°). Já no tratamento hidrotérmico não há a presença de picos intensos de rutilo, provavelmente devido ao tratamento ser realizado a temperatura mais baixa (~120 °C). A não observação dos picos de HA definidos na superfície do filme anódico com tratamento hidrotérmico pode ser devido ao curto tempo de tratamento, que foi de 5 horas enquanto a maioria dos autores utilizaram 10 horas (ALSARAN et al., (2011), RYU et al., (2008)) e temperaturas mais altas.

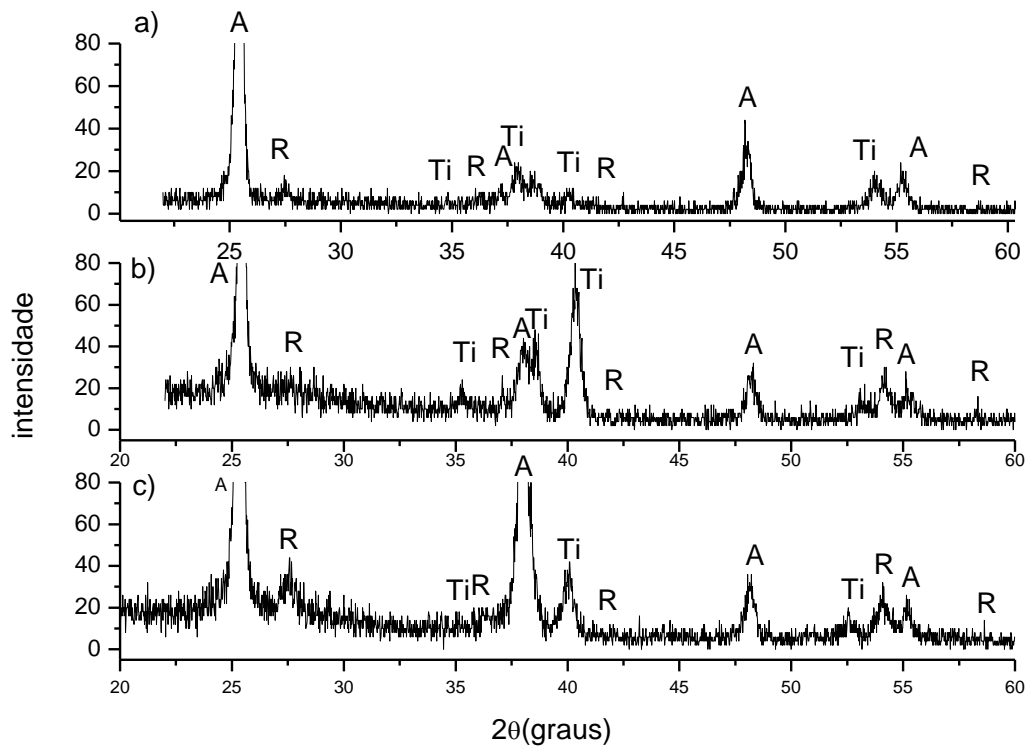


FIGURA 14 - Difratoogramas de TF-XRD (ângulo rasante de $1,5^\circ$) para (a) Titânio anodizado com posterior tratamento hidrotérmico, (b) Ti anodizado com posterior tratamento térmico a 400°C (c) Ti anodizado com posterior tratamento térmico a 600°C . Ti=titânio R=rutilo; A=anatásio.

Os resultados indicam que o tratamento térmico na superfície anodizada aumentou a cristalinidade de TiO_2 . As camadas porosas e rugosas de óxido de Ti produzidas por anodização e compostas principalmente de fases anatásio e rutilo após tratamento térmico apresentam indicativos de superfícies bioativas.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Figura 15 mostra os gráficos de dureza e módulo de elasticidade versus profundidade de contato, obtidos para o titânio polido, utilizando a técnica da indentação instrumentada. Esta superfície será utilizada com referência para comparação das propriedades mecânicas das demais superfícies. A dureza próxima à superfície foi de $(3,9 \pm 0,6)$ GPa enquanto que na profundidade máxima de contato a dureza é de $(2,2 \pm 0,2)$ GPa. E o módulo elástico foi de (145 ± 15) GPa superfície e (130 ± 5) GPa para a profundidade máxima de contato. Os valores maiores de dureza e módulo elástico na superfície foram devido ao encruamento após o polimento mecânico.

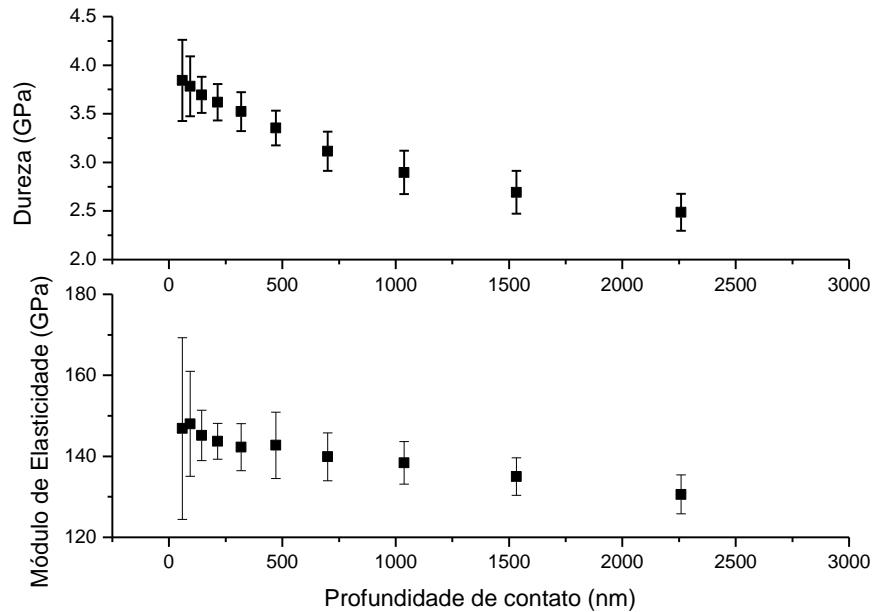


FIGURA 15 - Gráficos de dureza e módulo elástico em função da profundidade de contato para o Ti polido.

Nos resultados dos ensaios de indentação em superfícies modificadas há influência do substrato nas medidas de dureza, isto de fato ocorre quando o campo de deformações plásticas ultrapassa a espessura do filme a partir de certo valor de profundidade, de modo que o valor calculado para a dureza corresponderá ao conjunto formado pelo filme + substrato (SAHA e NIX, 2002). Uma regra obtida empiricamente determina que, no cálculo da dureza, a penetração não deve ser maior que 1/10 da espessura do filme (FISHCER-CRIPPS, 2004). Os filmes obtidos no presente estudo através da oxidação anódica e do tratamento térmico possuem espessura de 3,6 μm . Assim, os valores de dureza e módulo elástico apresentados neste trabalho referem-se ao composto filme+substrato.

O gráfico de dureza versus profundidade de contato para as superfícies estudadas no presente trabalho se apresenta na Figura 16. Por existirem muitos dados no mesmo gráfico foram retirados os dados referentes ao titânio polido. Observa-se que em todos os perfis de dureza em função da profundidade, os valores do conjunto filme + substrato decrescem com o aumento da profundidade de contato.

O Ti submetido à oxidação anódica apresentou um valor de dureza de $(8,3 \pm 1,9)$ GPa em sua superfície diminuindo continuamente até $(4,2 \pm 1,4)$ GPa (~ 260 nm) e finalmente chegando até $(1,8 \pm 0,3)$ GPa na maior profundidade de penetração da ponta, valor este levemente inferior ao do titânio polido.

Para o titânio anodizado com posterior tratamento térmico, não há uma variação da dureza entre os filmes próximo a superfície. Para uma profundidade de contato de 200nm, os valores medidos foram maiores do que para o titânio oxidado. As barras de erro no Ti anodizado com posterior tratamento térmico a 600 °C foram as que obtiveram o maior desvio padrão., isto pode ser explicado pela maior rugosidade desta superfície já que os componentes de Ca e P presentes no filme cristalizaram após o tratamento térmico e, tal tratamento foi o mais eficaz na cristalização do filme (seção 4.2). Observa-se que quando a profundidade de contato aumenta, as barras de erro diminuem, isto é, mais um indício da interação da ponta com a rugosidade superficial, pois para maiores carregamentos e, conseqüentemente maior profundidade de contato, menor é o efeito da interação com a superfície. O valor da dureza obtido para o tratamento térmico a 600 °C (~250 nm) foi de $(6,2 \pm 1,5)$ GPa. Em profundidades maiores, o valor da dureza é um pouco maior do que o titânio polido e o anodizado, isto pode ter sido do efeito do tratamento térmico sobre o filme anodizado, pois a fase rutilo possui maior dureza que a fase anatásio.

Para o titânio anodizado com posterior tratamento térmico a 400 °C o valor da dureza foi de $(7,7 \pm 0,9)$ GPa (~250 nm). Os valores também apresentam barras de erros consideráveis, devido também a rugosidade pois em 400 °C já existe cristalização dos fosfatos de cálcio amorfos.

Os valores de dureza para a superfície anodizada e com tratamento hidrotérmico foram os mais baixos, comparados com os tratamentos térmicos de 400 °C e 600 °C, sendo ainda levemente maior do que o titânio anodizado, isto pode ser devido à uma leve alteração da morfologia e conseqüentemente sua dureza.

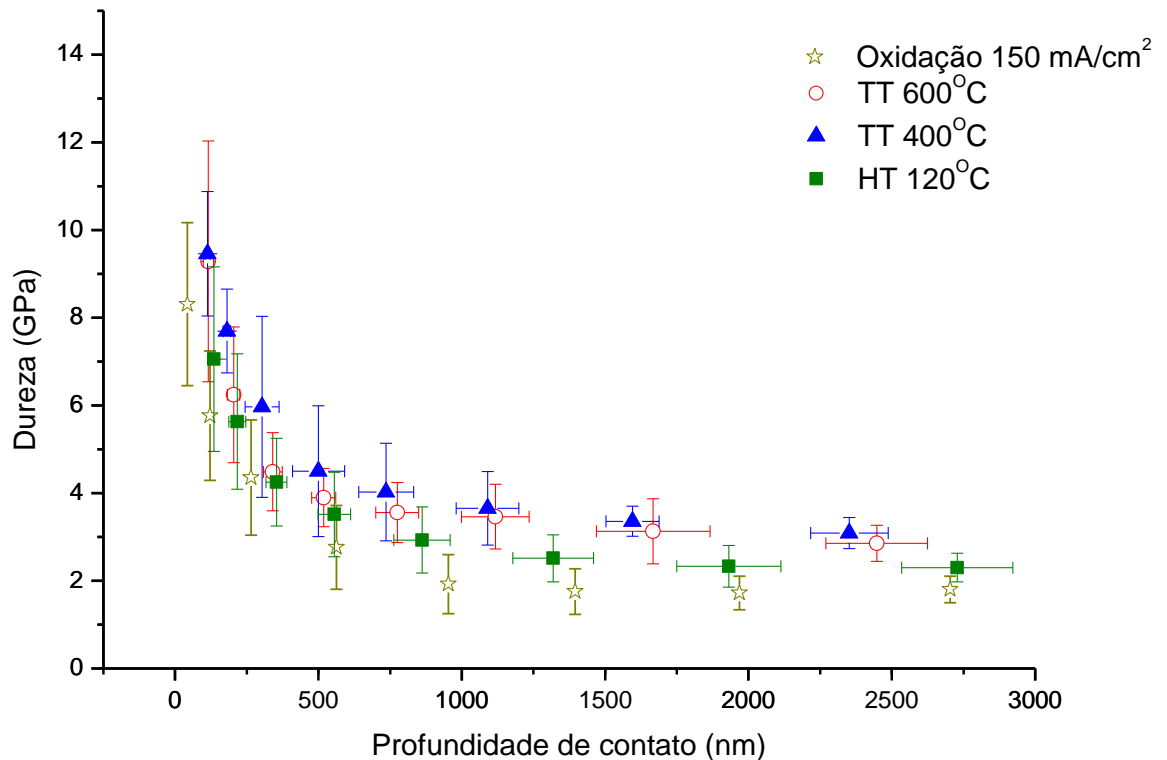


FIGURA 16 - Gráficos de dureza versus profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos térmicos e hidrotérmico

As Figuras 17 mostram as imagens das impressões deixadas pelo nanoindentador durante os testes de nanodureza nas amostras somente oxidadas (Figura 17g) e nas superfícies submetidas ao tratamento térmico e hidrotérmico (Figura 17a-f). Estes resultados apresentam características importantes: adesão e fragilidade dos filmes. Como esperado os filmes estão bem aderidos ao substrato, pois não foram identificadas regiões danificadas expondo o substrato metálico.

As imagens de MEV mostram, para a análise, duas regiões distintas com as impressões deixadas pelo indentador na superfície das amostras tratadas termicamente. As imagens revelaram as trincas decorrentes da força aplicada pelo nanoindentador.

Identifica-se na imagem de MEV da Figura 17 que a superfície com o tratamento térmico a 600 °C (c-d) possui um menor número de trincas e, uma menor fragilidade devido ao seu aumento da cristalinidade identificado pelo raio-x quando comparada com as superfícies decorrentes dos tratamentos térmico a 400 °C (a-b) e do tratamento hidrotérmico (e-f). Para a condição de 600°C, observou-se algumas regiões com impressões deixadas pela

ponta do indentador sem a presença de trincas (Figura 17.c). Já na amostra somente oxidada observa-se um intenso trincamento.

Então, pode-se afirmar que existem regiões no filme com diferentes graus de fragilidade. Dentre as superfícies, o tratamento hidrotérmico foi a que apresentou um maior número de trincas e maior fragilidade e, conseqüentemente, menores valores de dureza, comparados com os demais tratamentos térmicos.

O conhecimento do comportamento mecânico do filme através da técnica de indentação é importante, pois estes filmes podem estar submetidos a diferentes níveis de tensões quando aplicados como recobrimento em implantes odontológicos. O desempenho do material poderá ser comprometido se há o surgimento de muitas trincas durante a sua implantação no organismo.

Além da dureza outra propriedade que pode ser analisada pela técnica de nanoindentação é o módulo de elasticidade. A resistência de um material à deformação elástica é determinada pelo módulo de elasticidade. Quanto maior seu valor, menor a deformação elástica do material numa determinada tensão. A Figura 18 mostra o gráfico do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para as superfícies estudadas no presente trabalho. Pelos resultados nota-se um aumento do módulo de elasticidade em relação ao titânio oxidado e mais próximos ao titânio polido. Seus valores diferem do tratamento apenas oxidado devido à cristalinidade das superfícies tratadas termicamente, as fases rutilo e anatase aumentaram o valor do módulo elástico. O baixo módulo de elasticidade da superfície oxidada mesmo em relação ao substrato está de acordo com trabalhos anteriores do grupo (SOUZA, 2010), que mostrou que a influência da região rica em Ca e P na dureza do filme anódico.

Já entre os tratamentos térmicos/hidrotérmicos, as superfícies, não apresentaram grandes diferenças nos perfis do E em função da profundidade de penetração, e se aproximam do valor obtido para o substrato (Tabela 9). No caso da superfície anodizada com tratamento térmico a 600 °C para pontos próximos a superfície seu módulo elástico também possui maior dispersão devido à topografia irregular de sua superfície, e seu valor mesmo com a influência do substrato é o mais baixo dentre os tratamentos térmicos estudados. As superfícies que foram submetidas ao tratamento hidrotérmico foram as que apresentaram maior módulo elástico. O módulo de elasticidade do fêmur humano medido na direção paralela ao eixo do osso é de 17,4GPa (CALLISTER, 2001).

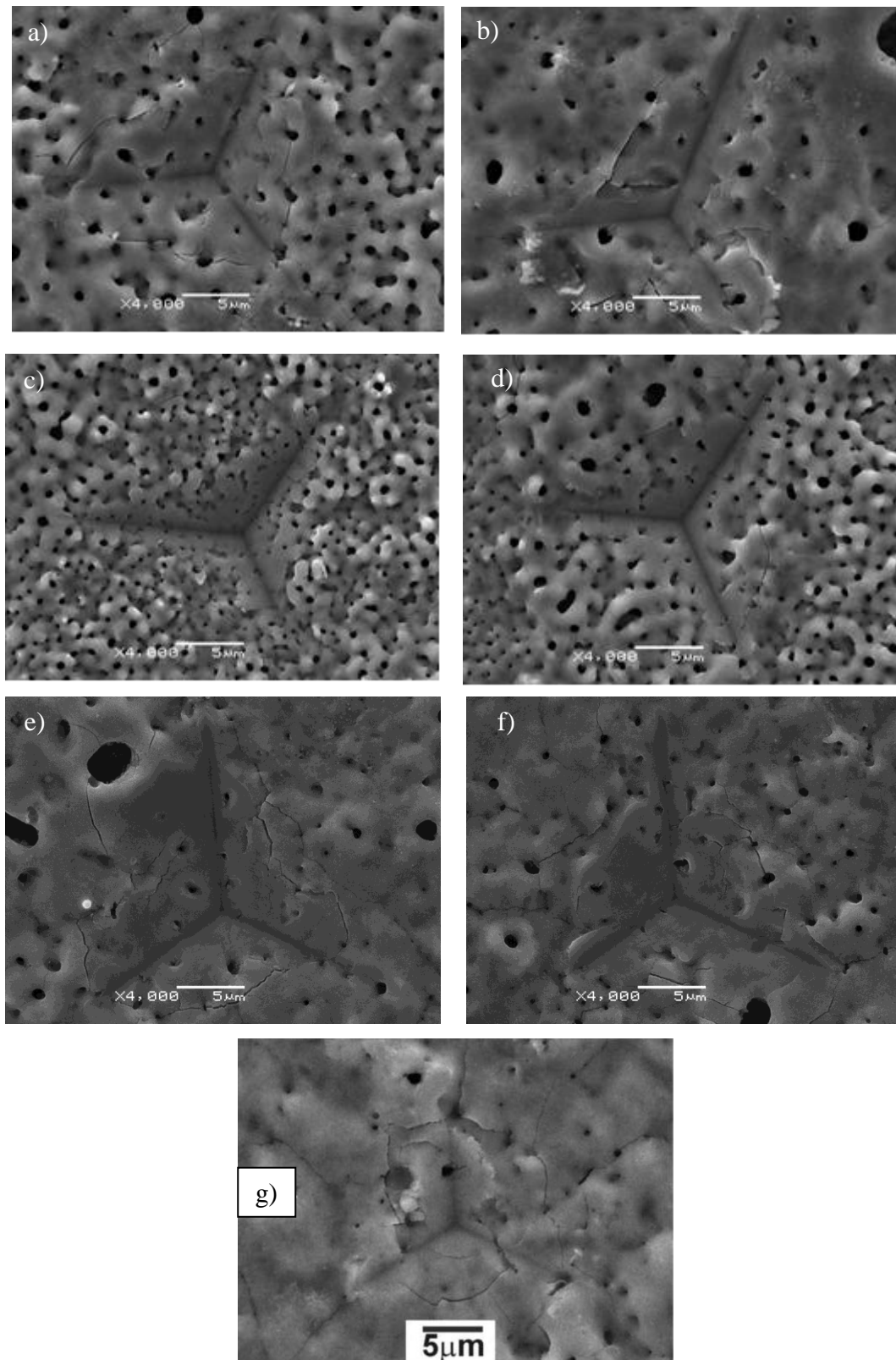


FIGURA 17 - Micrografias (MEV) das impressões de nanoindentações nos filmes anódicos com posterior tratamento térmico a (a-b) 400 °C, (c-d) 600 °C, (e-f) tratamento hidrotérmico (g) filme anódico sem pós-tratamento.

TABELA 9 - Valores do módulo elástico em diferentes profundidades dos diferentes filmes

	<i>Valores do módulo próximo da superfície (GPa)</i>	<i>Valores do módulo na profundidade de contato máxima (GPa)</i>
Tratamento térmico a 400 °C	158 ± 40	126 ± 13
Tratamento térmico a 600 °C	147 ± 45	116 ± 12
Tratamento hidrotérmico	156 ± 18	135 ± 14

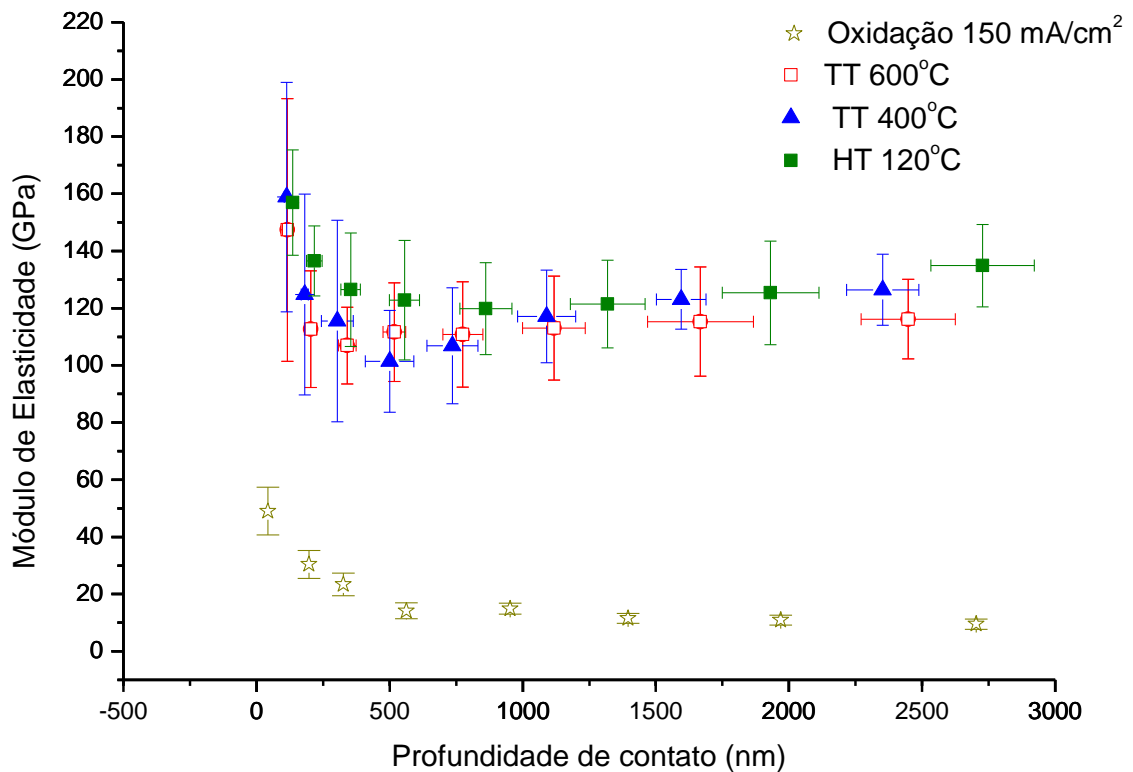


FIGURA 18 - Gráfico do módulo de elasticidade versus profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos.

É ideal que o módulo de elasticidade seja o mais próximo possível do valor do osso humano em materiais empregados na fabricação de implantes. Por outro lado, quando o material artificial apresenta módulo de elasticidade muito maior que do osso, maior quantidade de carga é transferida ao metal. Este efeito resulta na reabsorção óssea, pois o osso fica livre de esforço mecânico (NIINOMI, 2008). Já no ponto de vista do desgaste é

importante que o implante possua dureza elevada para evitar que resíduos de abrasão gerados durante os carregamentos funcionais sejam liberados no organismo.

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade indicaram que a superfície anodizada e tratada termicamente a 600°C apresenta uma pequena melhora no comportamento mecânico, comparado com os demais tratamentos.

Os resultados dos ensaios de riscos são mostrados a seguir. Nos ensaios de nanorisco, a presença de fragmentos no interior da trilha após a deformação pode dificultar a medida do perfil para se medir a recuperação elástica.

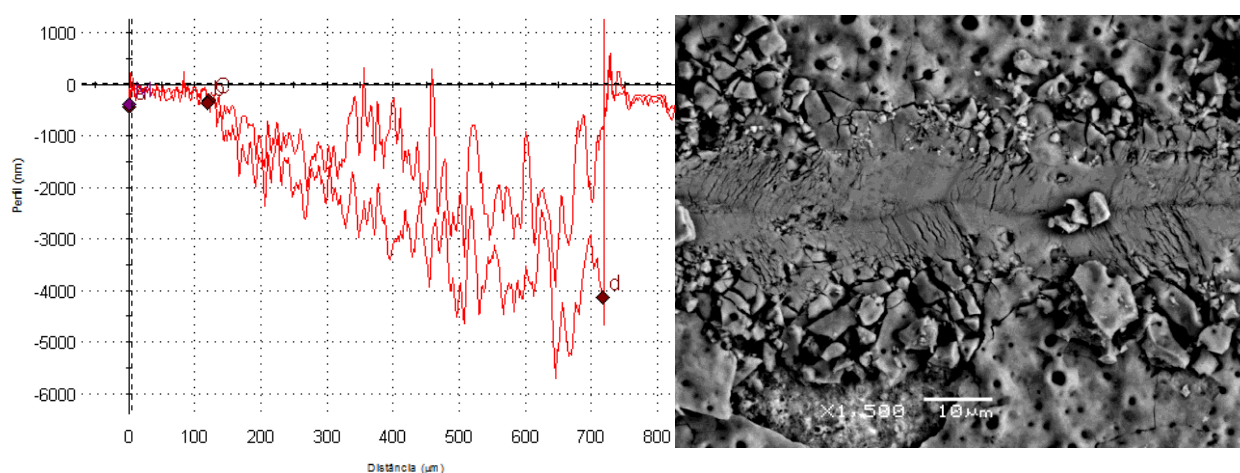


FIGURA 19 - Micrografia de MEV e perfil de penetração da ponta em função do comprimento do risco, para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado.

A Figura 19 mostra o perfil de riscamento da superfície anodizada e imagem de MEV do risco. Observa-se que o filme foi facilmente quebrado e retirado do substrato. No perfil da profundidade do risco em função do seu comprimento, observa-se a flutuação dos valores. Conforme mostrado por de Souza (2009) a carga crítica de resistência ao risco do filme oxidado foi de 220 mN.

A Figura 20 mostra o perfil de riscamento da superfície anodizada com posterior tratamento hidrotérmico e imagens de MEV do risco. É possível verificar que o filme é facilmente quebrado e retirado sobre o substrato, pelo acúmulo do material deixado nas bordas do risco, nas regiões 1, 2 e 3. No perfil da profundidade do risco em função do seu comprimento, mostrado na Figura 20, observa-se flutuação dos valores. A análise das flutuações da profundidade de penetração em conjunto com as imagens de MEV permite identificar o local onde ocorre o arrancamento do material.

A Figura 21 indica o perfil e imagens de MEV do risco da superfície anodizada com posterior tratamento térmico a 400 °C. Observa-se também que o material do filme é depositado sobre o substrato, mas em menor quantidade em comparação com a superfície submetida ao tratamento hidrotérmico..

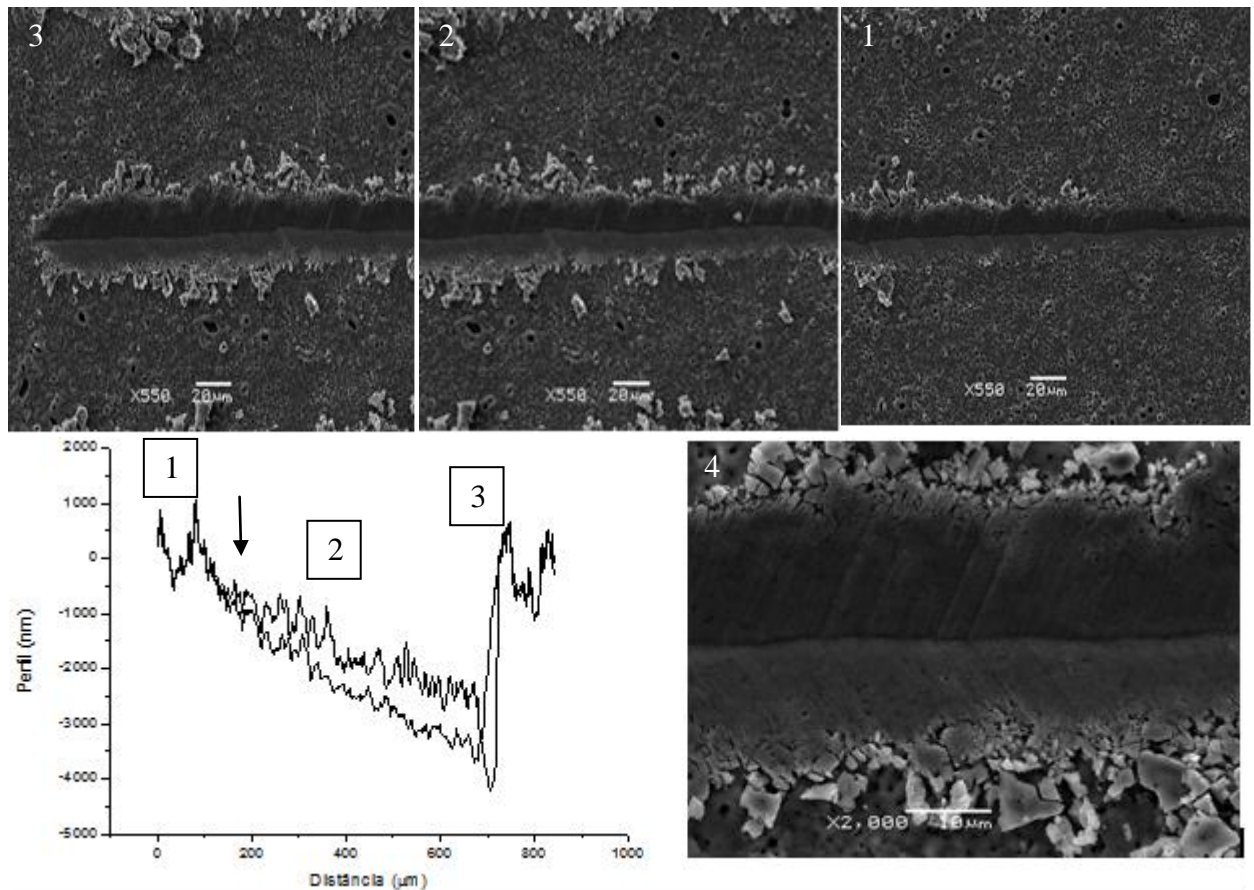


FIGURA 20 - Micrografias de MEV e perfis de penetração da ponta em função do comprimento do risco, para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado e com posterior tratamento hidrotérmico. Em (1) início (2) meio e (3) fim do risco, (4) detalhe no meio do risco.

Como o desprendimento do material não ocorre no começo do risco, isto significa que o filme possui uma rigidez maior do que as amostras somente oxidadas e com tratamento hidrotérmico. A profundidade de penetração máxima obtida foi de 2,5 μm

É possível observar também que o risco sobre a superfície com tratamento térmico é mais estreito do que para a superfície com tratamento hidrotérmico. Assim, pode-se afirmar que o tratamento térmico promove algum endurecimento da superfície. O tratamento térmico sobre a superfície do material promove a cristalização da superfície das regiões de Ca-P que são responsáveis pelo endurecimento superficial observado a partir dos testes de risco (GIL et al., 2007).

A Figura 22 indica o perfil e imagens de MEV do risco da superfície anodizada com posterior tratamento térmico a 600 °C. Observa-se, neste caso, a quantidade de filme retirada pela ponta do indentador é muito menor do que nas outras condições, visível apenas na região 3, Esta condição foi a que obteve a maior rigidez em comparação com todas as superfícies estudadas. A profundidade de penetração máxima obtida foi de 2 µm. A largura do risco, evidenciada pela imagem do MEV, também é menor em comparação com as outras superfícies isto é um bom indicativo, pois evidencia uma maior resistência ao risco.

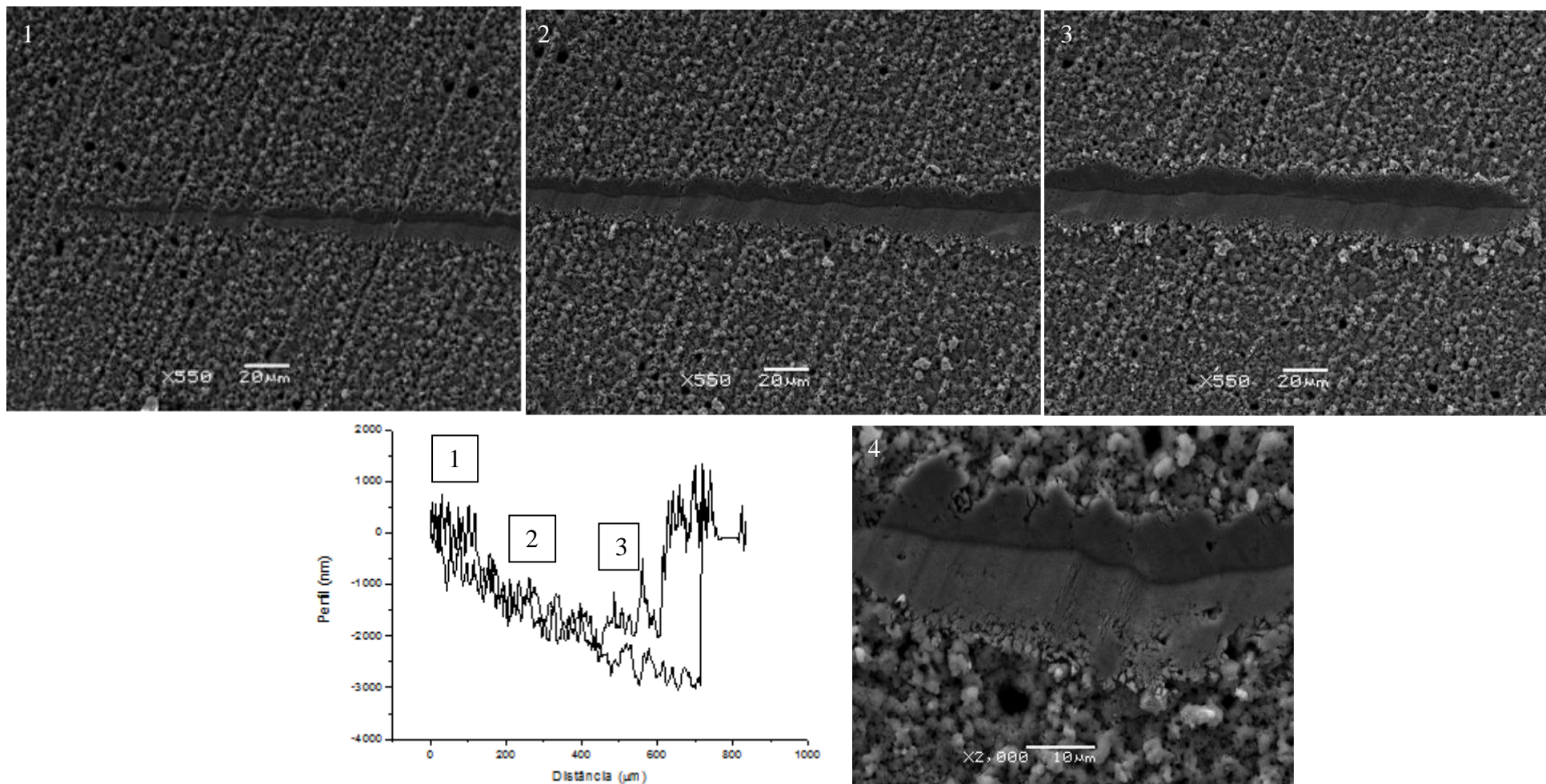


FIGURA 21 - Micrografias de MEV e perfis de penetração da ponta em função do comprimento do risco, para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado e com posterior tratamento térmico a 400 °C. Em (1) início (2) meio e (3) fim do risco, (4) detalhe no meio do risco.

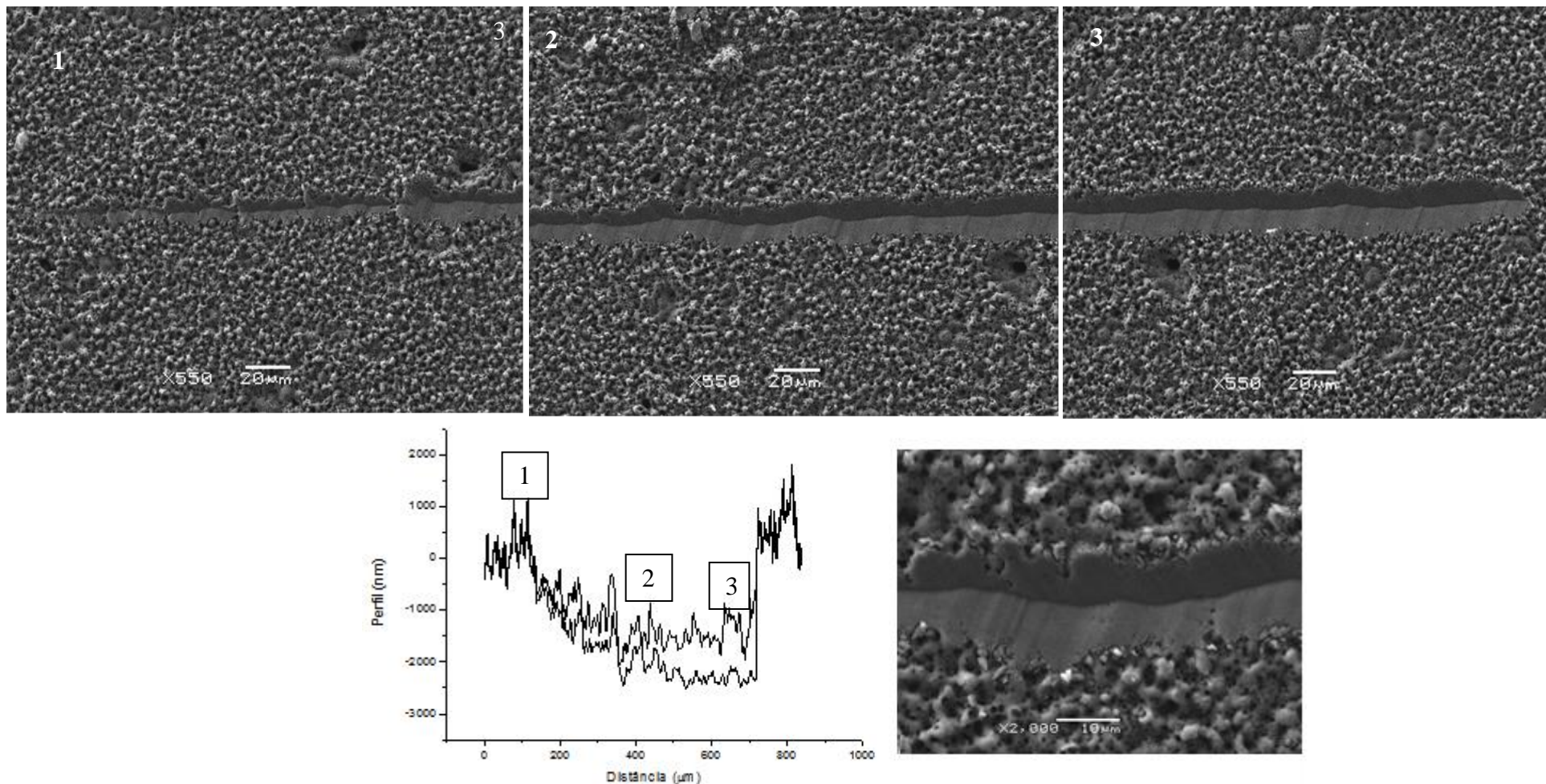


FIGURA 22 - Micrografias de MEV e perfis de penetração da ponta em função do comprimento do risco para ensaio em nanorisco sobre Ti oxidado e com posterior tratamento térmico a 600 °C. Em (1) início (2) meio e (3) fim do risco, (4) detalhe no meio do risco.

As Figuras 23, 24 e 25 são imagens de MEV das trilhas produzidas pelos ensaios de tribologia nas amostras estudadas no presente trabalho. Somente foram mostradas as imagens de MEV das amostras oxidadas com posterior tratamento térmico e hidrotérmico, já que são os tratamentos mais importantes neste trabalho. As imagens 23 e 24 que são das superfícies oxidadas com tratamento hidrotérmico e oxidada com tratamento térmico a 400 °C, respectivamente, possuem comportamentos parecidos. Em um mesmo aumento a trilha do risco evidencia que o filme foi completamente retirado e depositado nas bordas. Isto está evidenciado pela análise de EDS e indicado através das setas. Na borda da trilha observa-se que não foi detectado a presença de Ca e P, pois no tratamento hidrotérmico além do filme ter sido completamente retirado, parte do substrato também o foi.

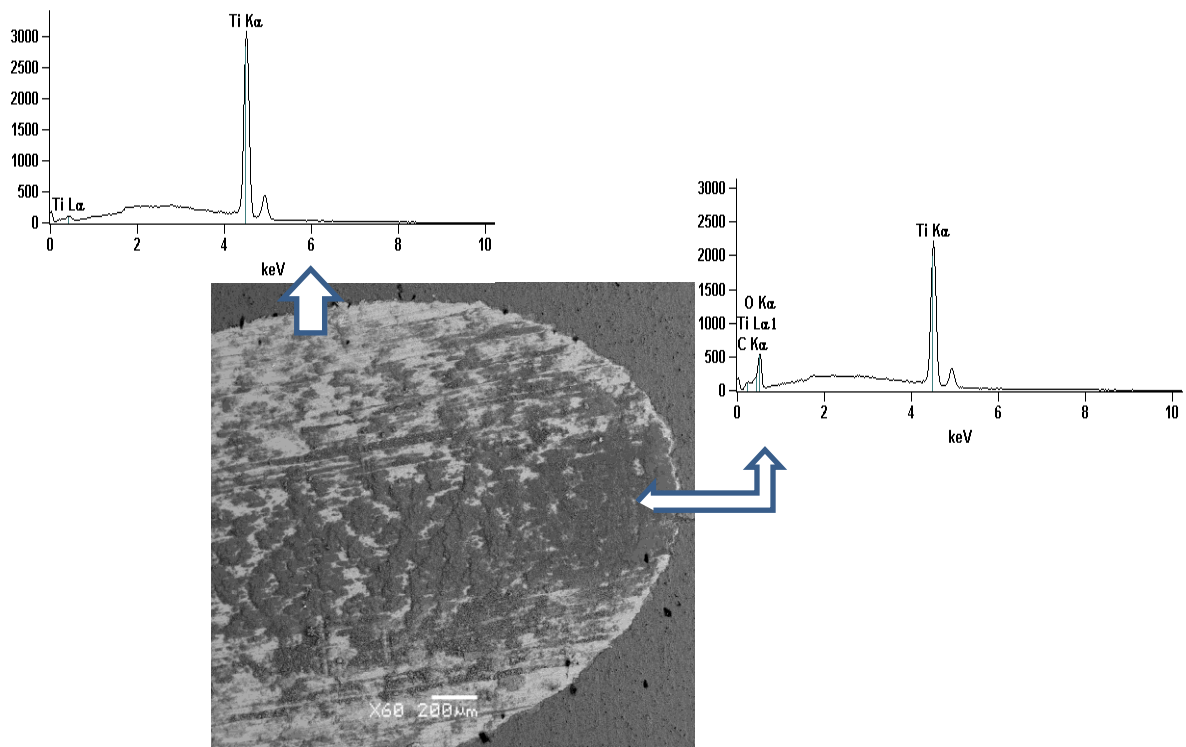


FIGURA 23 - Imagens de MEV da trilha produzida pelo ensaio de tribologia sobre a superfície oxidada com posterior tratamento hidrotérmico, em detalhe EDS das regiões indicadas.

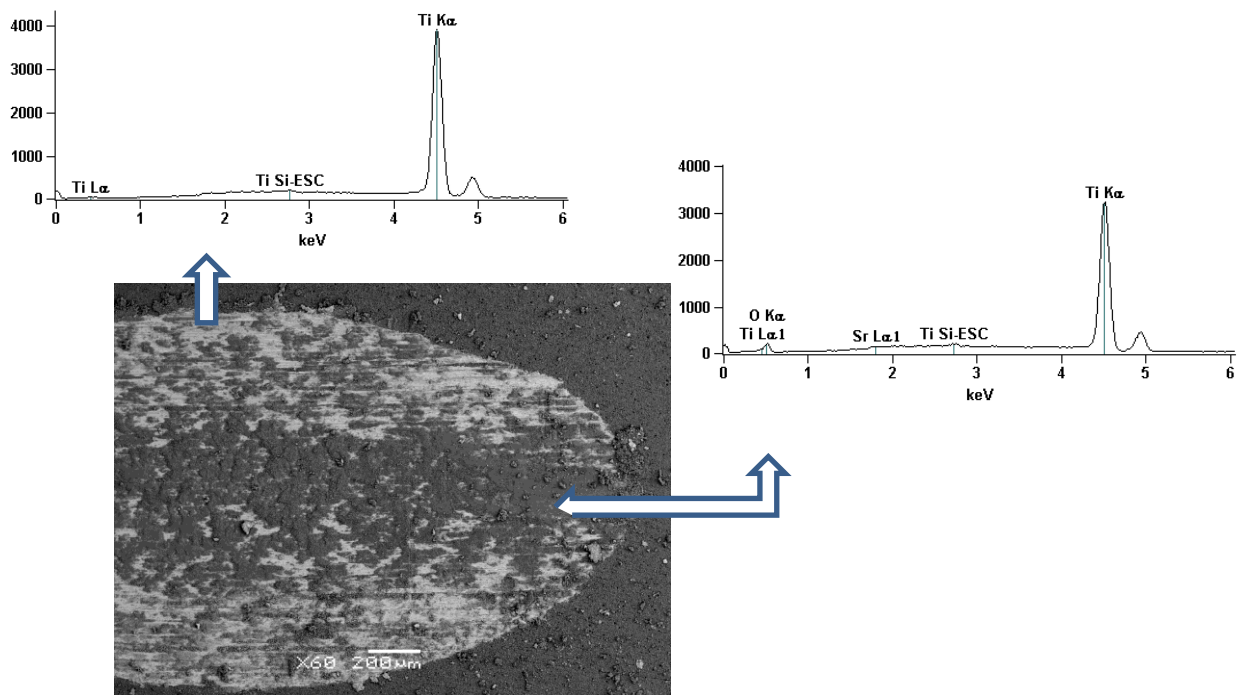


FIGURA 24 - Imagens de MEV da trilha produzida pelo ensaio de tribologia sobre a superfície oxidada com posterior tratamento térmico a 400 °C, em detalhe EDS das regiões indicadas.

No caso das superfícies oxidadas com tratamento térmico a 600 °C (Figura 25), o comportamento é completamente diferente, o filme não foi retirado e depositado nas bordas, mas apresenta trincas e um começo de desprendimento do filme ao longo de toda a trilha. Pelas análises de EDS, observa-se que ao longo da trilha encontram-se os elementos Ca e P, que são constituintes do filme oxidado estudado e encontra-se no meio da trilha regiões claras em que apenas o titânio é encontrado, isto indica que nestas regiões já não há a presença de filme, apenas o substrato. Mesmo que o filme oxidado com posterior tratamento térmico a 600 °C apresente trincas e desprendimento, para o número de ciclos em que foi submetido, estes são resultados positivos, pois o teste de tribologia é um teste em efeito simulado a longo prazo de um implante dentro do corpo humano. Desta forma, pode-se dizer que a amostra com a melhor resistência ao desgaste foi a com tratamento térmico a 600 °C.

A Tabela 10 indica os valores da taxa de desgaste para as superfícies estudadas, é possível verificar que o tratamento hidrotérmico obteve valores similares à superfície sem tratamento térmico, entretanto nos tratamentos térmicos um menor valor da taxa de desgaste foi observado. Dentre os tratamentos térmicos o de 600 °C foi o que obteve o menor valor da taxa de desgaste, que pode ser explicado juntamente com a imagem de MEV, pois o filme não foi retirado da superfície.

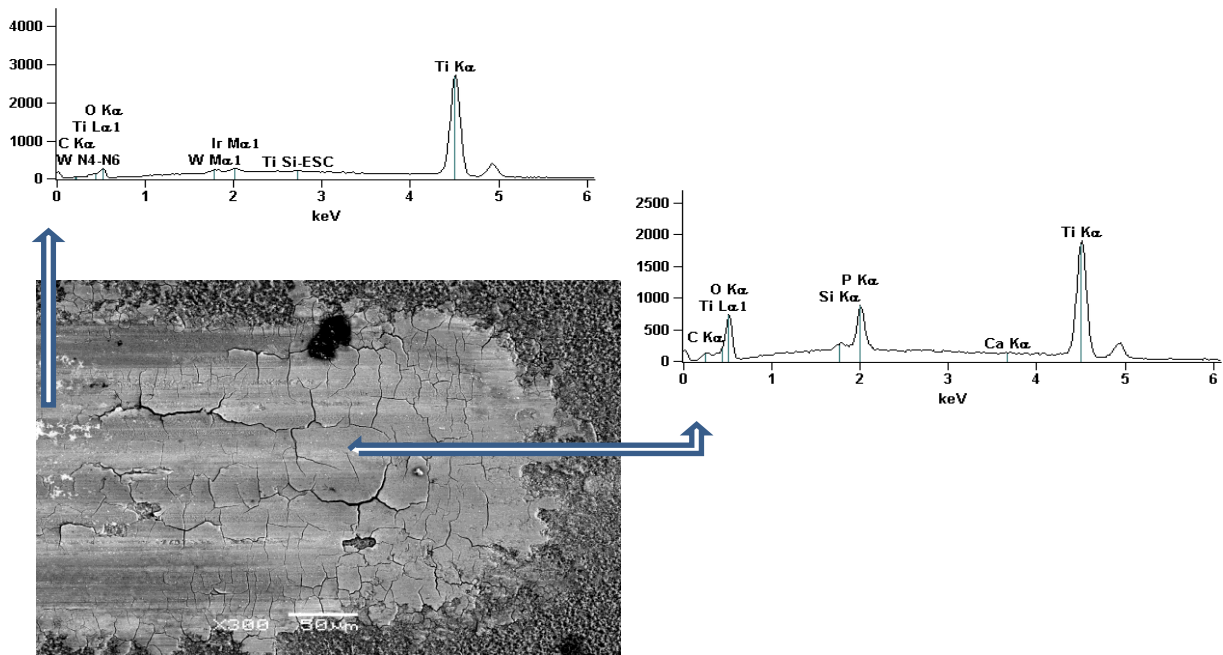


FIGURA 25 - Imagens de MEV da trilha produzida pelo ensaio de tribologia sobre a superfície oxidada com posterior tratamento térmico a 600 °C, em detalhe EDS das regiões indicadas.

TABELA 10 - Valores da taxa de desgaste para as superfícies estudadas.

	Taxa de Desgaste (mm ³ /N/m)
Ti Oxidado	1.1 E-4 ± 8 E-5
Tratamento hidrotérmico	2.2 E-4 ± 8 E-5
Tratamento térmico 400 °C	3.5E-5 ± 1E-5
Tratamento térmico 600 °C	3.2E-6 ± 1 E-7

O perfil do coeficiente de atrito em função da distância se encontra na Figura 26. Observa-se que os perfis para o titânio oxidado e tratamento hidrotérmico foram similares (curvas em vermelho e preto). Para a amostra de 600 °C observa-se um comportamento diferente, inicialmente os valores se mantêm constantes, em torno de aproximadamente 0,5 e decrescem com o aumento do número de oscilações. Com base nas imagens de MEV conclui-se que as amostras anodizadas com posterior tratamento térmico a 600°C foram as únicas em que ainda há a presença do filme anódico na superfície. Na amostra com tratamento térmico de 400°C no começo de seu perfil observa-se um comportamento similar ao de 600°C mas o

filme degrada com o aumento do número de oscilações e a partir de 5000 oscilações passa a ter um comportamento similar às amostras oxidadas e de tratamento hidrotérmico.

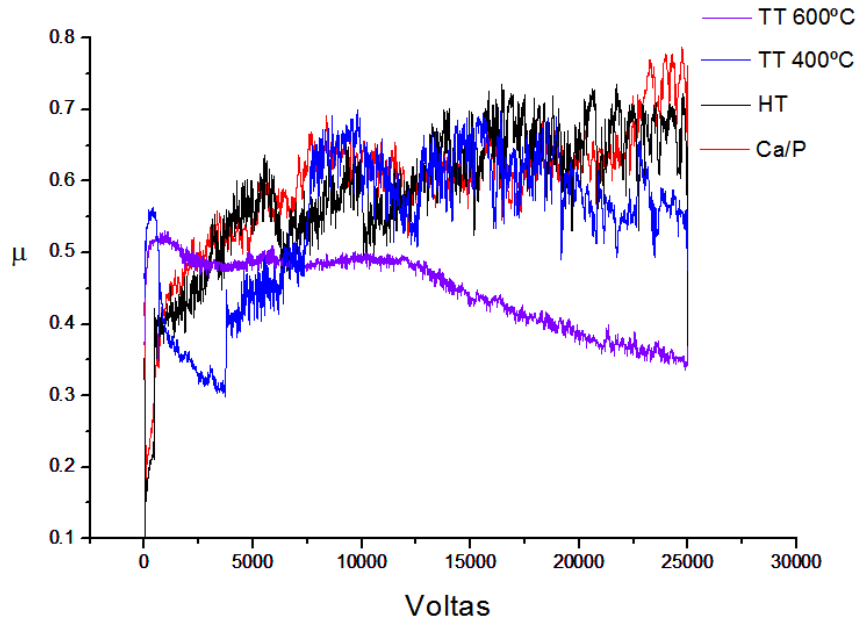


FIGURA 26 - Perfil do coeficiente de atrito para os diversos tratamentos.

Com base nos dados obtidos através das medidas de dureza, módulo de elasticidade e dos testes de riscamento é possível afirmar que o Ti submetido a oxidação anódica com posterior tratamento térmico a 600 °C apresentou valores de propriedades mecânicas (dureza e módulo elástico) e de tribologia que atendem os requisitos para a aplicação biomédica.

4.4 MOLHABILIDADE

Os resultados de molhabilidade estão indicados na Figura 27. Os testes foram feitos medindo-se o ângulo de contato da gota de SBF sobre as diferentes superfícies, em um intervalo de 15 s e os dados apresentados em um gráfico evidenciam que as superfícies que obtiveram os melhores valores de molhabilidade, isto é, menor ângulo de contato foram aquelas com tratamentos térmicos e hidrotérmicos. O filme oxidado possui uma melhor molhabilidade em comparação com o titânio puro, isto se deve à porosidade superficial, como observado pelas imagens de MEV 8-11, o que é uma grande vantagem, pois vários trabalhos na literatura (KASEMO, 2002) relacionam que uma maior porosidade influencia a molhabilidade de uma superfície fazendo com que haja uma maior proliferação celular, uma vez que superfícies com essas características possuem um contato mais íntimo com o líquido

biológico, o que proporciona uma maior interação com as proteínas e, conseqüentemente, com as células. O perfil de ângulo de contato para a superfície com tratamento hidrotérmico se mantém similar às superfícies sem tratamentos térmicos nos primeiros minutos e vai diminuindo com o tempo. Esta queda e menores valores do ângulo de contato resultaram da morfologia e composição desta superfície que já possui hidroxiapatita.

Há uma grande diferença entre as superfícies com tratamento hidrotérmico e as com tratamentos térmicos. As superfícies com os tratamentos térmicos sofreram uma queda abrupta em comparação com o tratamento hidrotérmico e, conseqüentemente, com as superfícies sem tratamentos térmicos. Nos primeiros segundos já há uma queda muito grande nos valores do ângulo de contato, fazendo com que os valores se tornem constantes em 10°, tais valores podem estar associados à cristalização da superfície das fases de Ca e P amorfas, fazendo com que haja uma maior porosidade e rugosidade. As superfícies oxidadas com posterior tratamento térmico apresentaram uma superfície hidrofílica, utilizando a solução de SBF, indicando que esta é uma superfície adequada para interagir com o corpo humano, já que o aumento na molhabilidade melhora a relação entre a superfície do implante e o meio biológico.

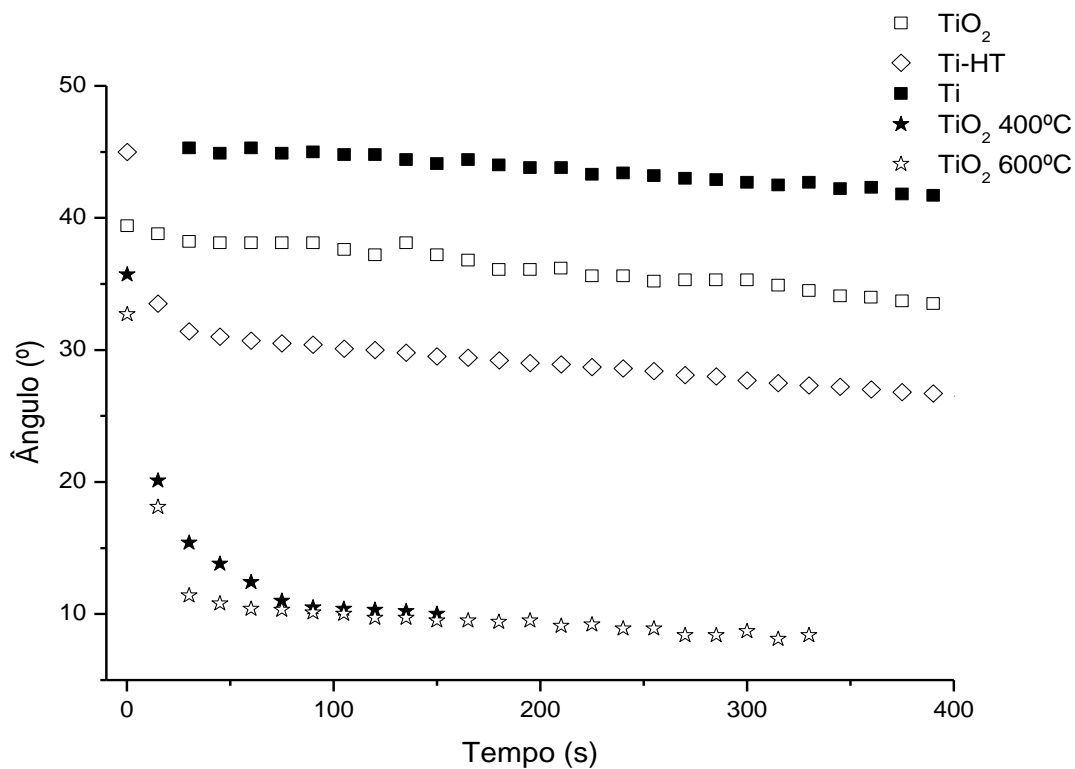


FIGURA 27 - Medidas de molhabilidade para as amostras estudadas.

4.5 BIOATIVIDADE

Os testes de bioatividade *in vitro* foram realizados utilizando a solução simuladora de fluído corpóreo (SBF), deixando as amostras durante 21 dias nesta solução, a temperatura de 37°C.

Na Figura 28 estão mostradas imagens feitas em MEV da superfície submetida apenas a oxidação anódica, na Figura 29, as imagens de MEV das amostras com posterior tratamento hidrotérmico. Observa-se uma nova camada formada sobre a superfície com morfologia globular nas amostras somente oxidadas (Figura 28), e nas amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico, a camada não apresenta a mesma morfologia globular. Análises realizadas para determinação dos elementos presentes nessa nova camada estão mostradas nos espectros de EDS (Figura 30). Observa-se que as duas superfícies contém Ca e P, portanto um fosfato de cálcio se formou sobre os filmes anódicos. A morfologia globular observada na superfície oxidada é um indicativo de formação da hidroxiapatita. Morfologias semelhantes tem sido reportada na literatura (JONASOVA et al., 2002 YANG et al., 2004 CUI et al., 2009).

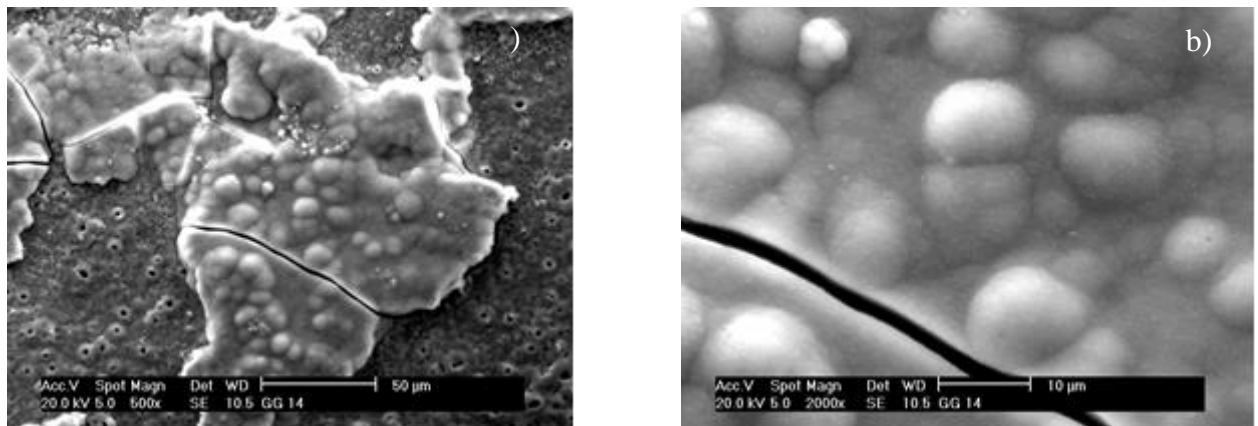


FIGURA 28 - Imagens de MEV mostrando morfologia das amostras após testes em SBF do titânio anodizado (a) Ampliação de 500x e (b) 2000x.

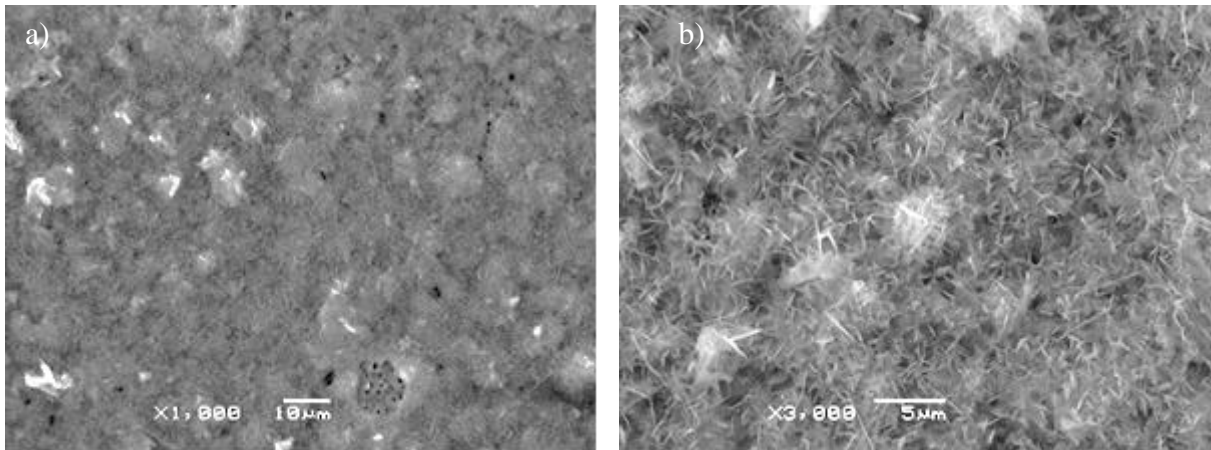


FIGURA 29 - Imagens de MEV mostrando morfologia das amostras apóstestes em SBF do titânio anodizado submetido a tratamento hidrotérmico (a) Ampliação de 1000x e (b) 3000x.

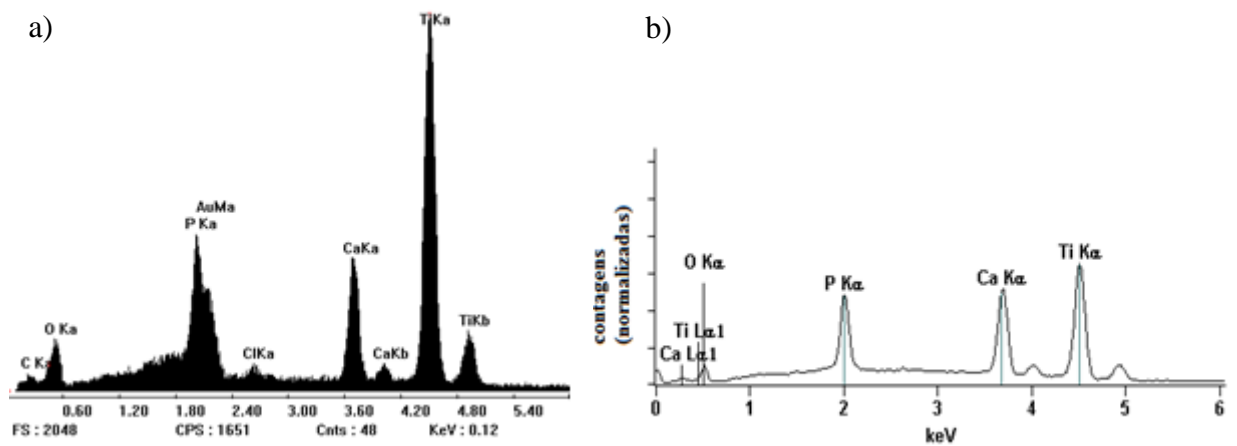


FIGURA 30 - Espectro de EDS das amostras somente oxidadas (a) e oxidadas com tratamento hidrotérmico (b)

As imagens estão mostradas nas Figuras 31. Observa-se novamente a nucleação de uma camada com morfologia similar ao da amostra somente oxidada. O espectro de EDS dessa superfície está mostrado na Figura 32. Usando os valores dos teores de Ca e P dados pelo EDS, foi determinada a relação Ca/P, sendo que este valor foi de 1.60 ± 0.09 , que é um valor próximo do esperado (1.63), confirmando assim, que a camada formada corresponde a hidroxiapatita., sendo que neste caso toda a superfície da amostra foi recoberta com hidroxiapatita.

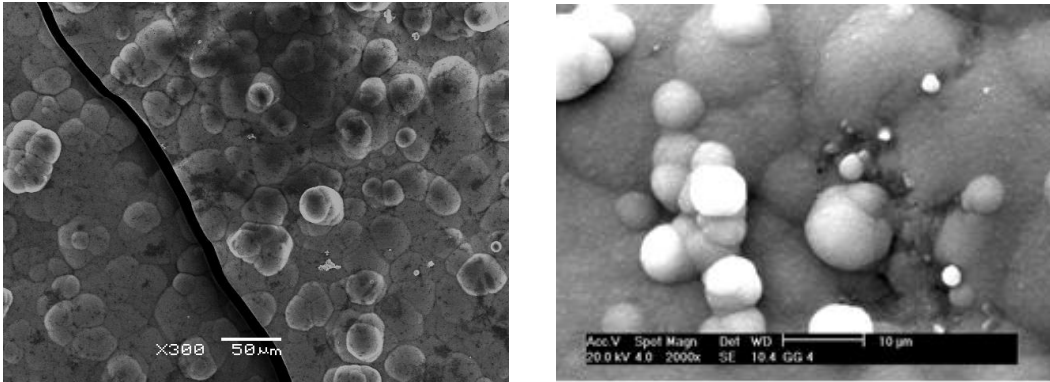


FIGURA 31 - Imagens de MEV mostrando morfologia das amostras submetidas após SBF do titânio anodizado submetido a tratamento térmico de 600 °C

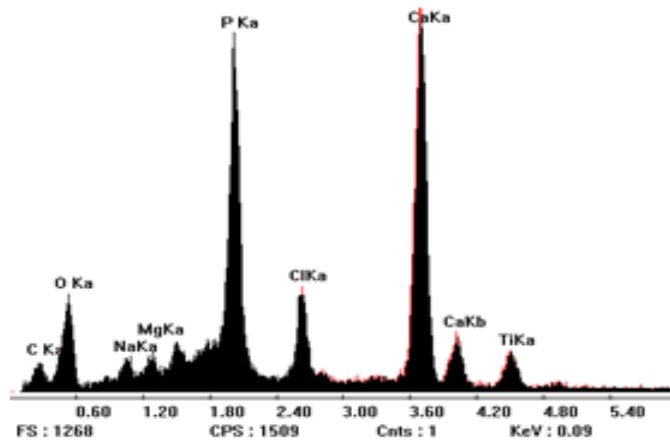


FIGURA 32 EDS da amostra oxidada com tratamento térmico a 600 °C

5. CONCLUSÃO

O presente estudo possibilitou a avaliação do efeito do tratamento térmico nas diferentes modificações na superfície do titânio comercialmente puro, grau 2, oxidado com eletrólitos contendo íons de cálcio e fósforo com a intenção de verificar suas propriedades mecânicas e de bioatividade para uso biomédico.

Quanto à morfologia, é possível afirmar que após a anodização, as superfícies apresentam uma estrutura porosa e rugosa, não havendo diferença entre os diferentes tratamentos.

Após a anodização foi verificada a presença das fases de rutilo e anatase, e, após os tratamentos térmicos há um aumento da quantidade destas fases no filme.

Todas as superfícies tratadas termicamente apresentaram um aumento do módulo de elasticidade comparados com a oxidação anódica, que está relacionado com a maior cristalinidade do óxido de titânio. Os módulos de elasticidade dos filmes após os tratamentos continuam ainda menores do que o do titânio comercialmente puro. A dureza das superfícies tratadas termicamente apresentaram um leve aumento comparados com a dureza do filme anodizado. Os resultados dos testes de riscamento indicam que os filmes de TiO_2 tratados termicamente possuem maior dureza do que o filme anodizado. No ensaio de tribologia a superfície anodizada com posterior tratamento térmico a 600°C foi a única condição em que o filme ainda permaneceu sobre o substrato após o ensaio de desgaste e que apresentou menor coeficiente de atrito enquanto as demais superfícies degradaram e apresentaram um perfil crescente a medida em que o filme foi arrancado do substrato. Estes resultados indicam que a superfície anodizada com posterior tratamento térmico a 600°C apresenta boas propriedades mecânicas (elevada dureza, boa resistência ao desgaste e módulo elástico menor do que o titânio de referência) para aplicação do Ti como implante.

Quanto a bioatividade avaliada através dos testes *in vitro usando simulação de fluido corpóreo*, as superfícies tratadas termicamente se mostraram bioativas após 21 dias de imersão em SBF, devido à presença das fases anatase e rutilo.

ANEXO

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O *microscópio eletrônico de varredura* (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são muito importantes para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra. A diferença básica entre o microscópio óptico e o eletrônico é que neste último não é utilizada a luz, mas sim feixes de elétrons. No microscópio eletrônico não há lentes de cristal e sim bobinas, chamadas de lentes eletromagnéticas. O sistema de lentes do MEV, situado logo abaixo do canhão de elétrons tem a função de diminuir o diâmetro do feixe de elétrons (do ~10-50 μm no caso das fontes termoiônicas) para um tamanho final de 1 nm - 1 μm ao atingir a amostra. Isto representa uma diminuição da ordem de 10.000 vezes e possibilita que a amostra seja varrida por um feixe muito fino de elétrons.

O feixe de elétrons incide na amostra e acarreta a emissão de elétrons (elétrons secundários) que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Em um MEV típico, os elétrons são emitidos através do efeito termiônico a partir de um cátodo (filamento) de *tungstênio* (W) ou *hexaboreto de lantânio* (LaB6) e acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter elétrons por efeito de emissão de campo.

Quando o feixe incide sobre a amostra analisada, causa um desprendimento de elétrons e fótons da amostra, que são captados por detectores e transmitidos na forma de sinal eletrônico para um analisador específico. Este sinal captado permite formar imagens tridimensionais e ampliadas da amostra. A área focalizada do feixe é um ponto muito pequeno, de forma que a imagem é formada fazendo uma varredura numa área pré-determinada, ponto a ponto. São gerados vários tipos de sinais, provenientes dos vários tipos de elétrons e fótons desprendidos da amostra, e de diversas regiões dos átomos desta, tais como elétrons Auger, elétrons secundários, luminescência e raios-X característicos, entre outros. Descrevendo mais detalhadamente alguns destes sinais, tem-se:

- Elétrons Primários (EP): Gerados pelo próprio feixe de elétrons do MEV quando incide sobre uma amostra
- Elétrons Secundários (ES): Provenientes da amostra quando interage inelasticamente com o MEV, que ganharam energia dos elétrons do feixe incidente, e então são arrancados da amostra, gerando um sinal de baixa energia. A imagem resultante mostra a topografia com contraste entre os picos claros e vales escuros.
- Elétrons Retroespalhados (BSE – Backscattered electrons): São elétrons do feixe incidente que sofreram colisões aproximadamente elásticas com os núcleos da amostra, e conseqüentemente de alta energia, oriundos de uma profundidade maior da amostra e cuja energia é altamente dependente do número atômico das espécies envolvidas, podendo ser usado para identificar fases com composições químicas diferentes .
- Raios-X Característicos: Derivados das colisões inelásticas entre o feixe de elétrons incidente com a amostra, mas diferente dos ES, estes elétrons originam-se somente das camadas internas dos átomos, e então um elétron de mais energia decai para preencher o vazio. Este decaimento forma o raios-X. Este procedimento forma um mapa da distribuição dos elementos químicos presentes na amostra, e é usado quando a amostra é heterogênea.

Acoplada ao equipamento geralmente encontra-se um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS), que quando ambos trabalham em conjunto permite ter informações quantitativas e qualitativas sobre os elementos químicos presentes na amostra analisada através do sinal obtido da captação dos raios-X. O EDS é constituído de material semicondutor e um analisador de multicanal que transforma o sinal do raio-X em uma contagem eletrônica, que formam um gráfico do espectro representando a análise química.

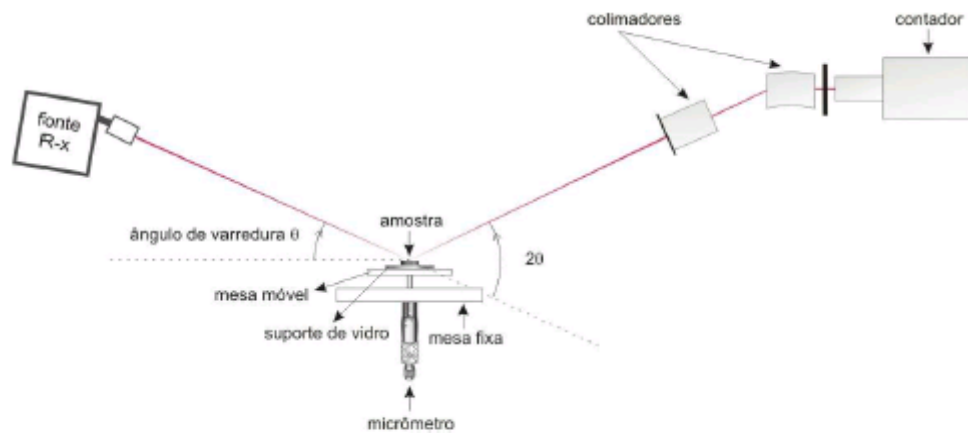
A.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Fundamentalmente, Raios-X é um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda variando entre 1pm e 10nm, e se situa entre o ultravioleta e o infravermelho. Geralmente são usados três diferentes procedimentos para obter os raios-x: exposição ao feixe

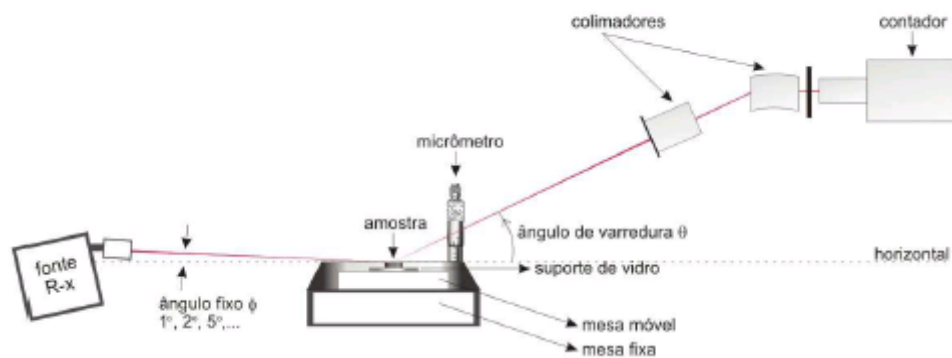
de raios-x excita a amostra que gera um segundo feixe de raios-x, bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons e utilizando o processo de decaimento de uma fonte radioativa.

Na geometria Bragg-Brentano, ou θ - 2θ (Figura 33a), a fonte de raios-X percorre uma faixa angular em torno da amostra; os fótons difratados nos planos cristalinos do material são detectados pelo detector.

Já na técnica de ângulo rasante de filmes finos (TF-XRD – “thin film XRD”, Figura 33b), neste caso a fonte permanece fixa em ângulos pequenos enquanto o detector varre a amostra em θ . O θ medido é numericamente igual ao 2θ da geometria Bragg-Brentano, uma vez que ambos correspondem ao feixe incidente e difratado.



(a) geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ)



(b) geometria de filmes finos (ângulo rasante)

FIGURA 33 - Diferentes tipos de geometrias na análise de difração de raios-X. (Ilustração: Sandra Nadal)

Quando o feixe passa paralelamente por ao menos uma fenda, ocorre o fenômeno da difração, causado devido às interferências construtivas e destrutivas, resultando num padrão geralmente com espaçamentos entre vales da ordem do próprio comprimento de onda do raio-X no caso.

Estes raios-X gerados pelo feixe de elétrons ao colidir com os elétrons da amostra, que sofrem então difração, pois os feixes saem de diferentes pontos da amostra e portanto não são paralelos entre si, portanto interferem, de acordo com a equação de Bragg:

$$N\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{A.1})$$

onde d é o espaço interplanar e θ é o ângulo de espalhamento.

A profundidade máxima de alcance dos raios-X em um material pode ser obtida pela expressão (CULLITY; STOCK, 2001):

$$t = \frac{3,45 \sin\theta}{\frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{A.2})$$

já que μ é o coeficiente de absorção do material e ρ sua densidade.

O XRD é utilizado para identificar padrões de difração, que variam de acordo com as fases cristalinas de cada sólido, como uma impressão digital. É possível também verificar propriedades estruturais como deformação, tamanho do grão, composição da fase, estrutura de defeitos, orientação preferencial, e em filmes finos é possível medir sua espessura, multicamadas e arranjos atômicos. Estas análises são quantitativas, pois os picos e vales dos gráficos gerados mostram a quantidade de cada elemento químico ou espécies químicas presente na amostra, o que é muito útil.

A.3 MOLHABILIDADE

É um dos efeitos que afetam a adesão, no caso dos biomateriais, entre a amostra em forma de implante e a região do corpo humano onde o material será implantado. Diretamente associado à molhabilidade está o ângulo de contato na interface de uma gota do líquido que simula os fluidos humanos, que é depositado na amostra, onde este ângulo é a tangente entre a gota e o plano que forma a superfície da amostra, conforme mostrado na Figura 34 (RATNER, 1996).

O ângulo de contato θ é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais ao longo da linha de contato e definido por:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \right) \quad (\text{A.3})$$

Onde: σ_{sv} , σ_{sl} e σ_{lv} , são as tensões resultantes das interações entre os três meios sólido, líquido e vapor (KWOK, 2000).

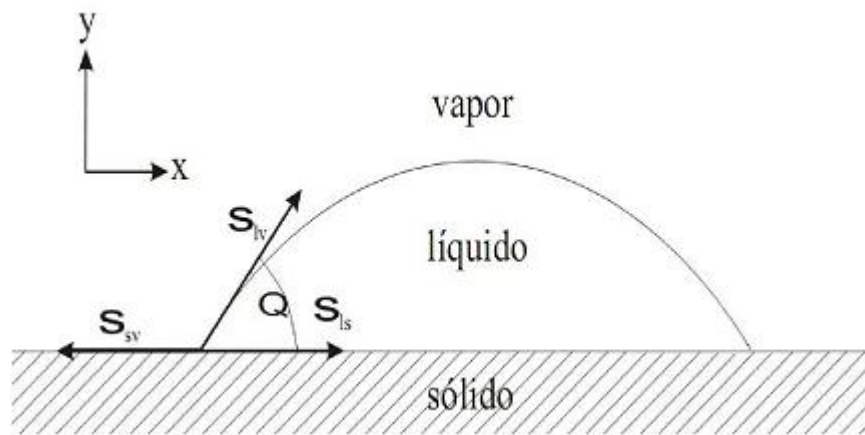


FIGURA 34 - Esquema do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície horizontal plana. S_{sv} , S_{lv} e S_{sl} são as tensões resultantes da interação entre os três meios sólido, líquido e vapor (KWOK, 2000).

O ângulo de contato de uma superfície líquida depende apenas das propriedades físicas dos meios de contato (sólido, líquido e vapor).

Na Figura 34 a linha pela qual as três fases se encontram é denominada “linha de contato”. Desta forma, o parâmetro molhabilidade, como o nome sugere, indica quanto e de qual maneira uma gota líquida pode aderir e espalhar-se por uma superfície horizontal. Quanto menor o ângulo de contato entre a gota e a superfície, mais propensa a molhar é, portanto mais hidrofílica. Se o ângulo de contato for maior que 90° , o líquido não aderiu à superfície e esta não estará molhada, portanto hidrofóbica. Ao contrario, se o ângulo for menor que 60° é chamada hidrofílica (YILDIRIM, 2001; BURKARTER, E., 2006). A Figura 35 ilustra estas situações.

Superfícies hidrofílicas apresentam uma maior afinidade por células e menor afinidade por proteínas do que superfícies hidrofóbicas, e este aumento na molhabilidade melhora a relação entre a superfície do implante e o meio biológico.

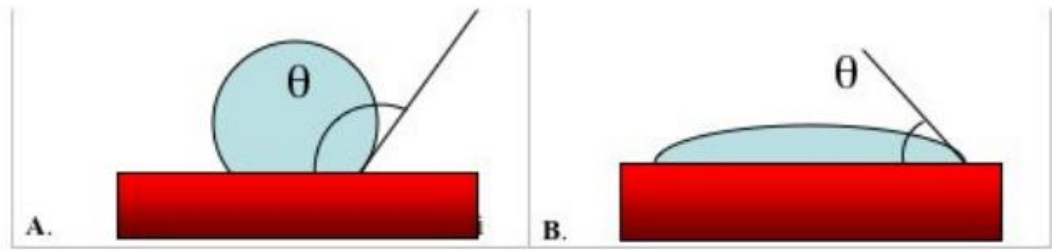


FIGURA 35 - Superfície hidrofóbica em A; Superfície hidrofílica em B. (Adaptado de Ferreira, 2004)

A.4 NANOIDENTAÇÃO

É uma técnica versátil que visa a medição de propriedades elásticas e plásticas em escalas micrométricas. É uma expansão das capacidades do tradicional teste de dureza. Consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração em escala nanométrica com grande quantidade de dados, que são plotados num diagrama força-deslocamento, formando uma curva carregamento-descarregamento. É utilizado para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos, entre outros (OLIVER E PHARR, 1992).

A Figura 36 mostra a superfície de uma amostra após ser penetrada por um indentedor até a profundidade h da superfície devido a aplicação de uma força P . Nesta profundidade há deformação elástica e plástica, formando uma impressão do formato da ponta utilizada para qualquer profundidade de contato, h_c . Após a ponta ser retirada a parte do material que sofreu deformação elástica é recuperada.

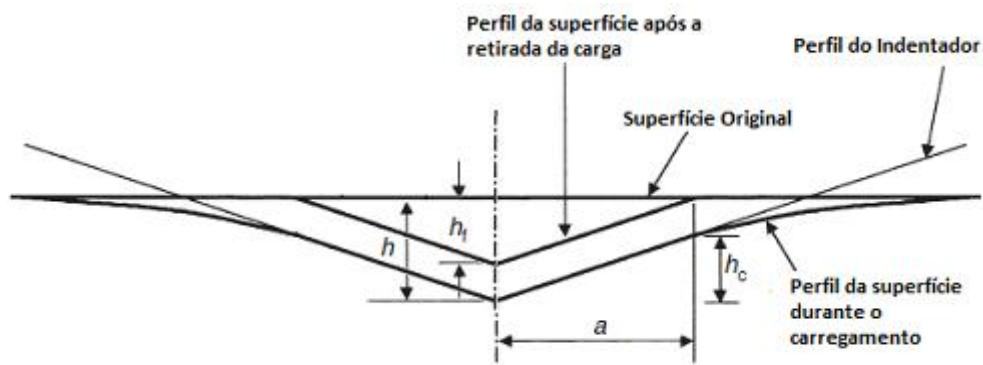


FIGURA 36 - Esquema de uma secção em dois momentos de uma penetração.

Na figura A.4.1, h_c é a profundidade de contato entre a ponta e a amostra, h_s o deslocamento da superfície do perímetro de contato. A profundidade h será então:

$$h = h_c + h_s \quad (\text{A.4})$$

Depois da retirada da ponta e a recuperação da deformação elástica, permanece uma impressão residual final h_f . Como h_e corresponde a recuperação elástica, a relação entre estas grandezas é dada por:

$$h_{max} = h_f + h_e = h_c + h_s \quad (A.5)$$

As deformações da ponta de diamante, ainda que pequenas devem ser levadas em consideração. Então é definido E_R o módulo reduzido do conjunto indentador e amostra dado por: quem é o E_i

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1}{E^*} + \frac{1}{E_i^*} \quad (A.6)$$

Onde o asterístico E^* indica módulo efetivo, definido da seguinte forma:

$$E^* = \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (A.7)$$

Onde também é necessário definir que:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (A.8)$$

E é o módulo de elasticidade, ν a razão de Poisson da amostra e, ν_i e E_i correspondem a razão de Poisson e módulo elástico da ponta de diamante, sendo $E_i = 1141 \text{ GPa}$ e $\nu_i=0,07$.

O Gráfico da Figura 37, mostra um ciclo de carregamento-descarregamento (carga aplicada em função da penetração). A rigidez de contato S , pode ser determinada usando o ponto de carga máxima da curva de descarregamento, isto é, corresponde a inclinação dos primeiros momentos da recuperação elástica :

$$S = \frac{dP}{dH} \quad (A.9)$$

Que está relacionada ao modulo reduzido (OLIVER, PHARR, 2000), por:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (A.10)$$

Onde A é a área de contato projetada para a carga máxima e β é uma constante adimensional que corrige desvios na rigidez causada pela falta de simetria axial de indentadores piramidais, para o indentador Berkovich, $\beta = 1,05 \pm 0,05$. Avaliação esta, feita durante o contato e não após a retirada da ponta.

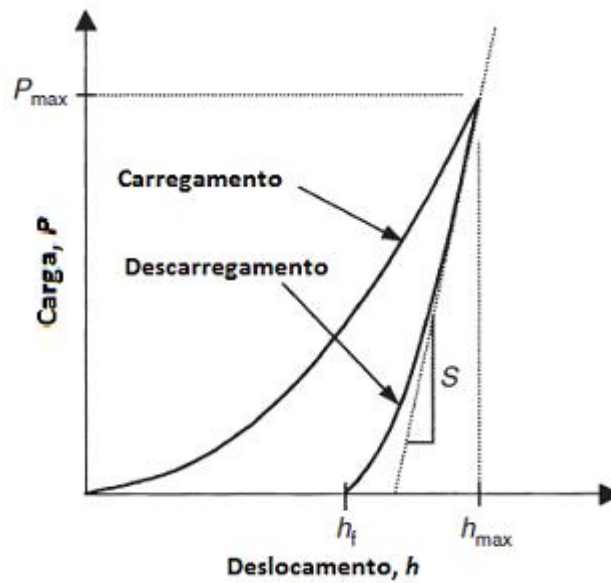


FIGURA 37 - Representação esquemática de uma curva de carga P por um deslocamento h para um ciclo completo de carga-descarga (HAY, PHARR, 2000).

Admitindo-se que a ponta não se deforma significativamente, A é função da profundidade de contato entre indentador e amostra, que se obtém durante calibração da ponta:

$$A = F(H_c) \quad (\text{A.11})$$

Para o penetrador Berkovich ideal,

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 \quad (\text{A.12})$$

Onde h_c é a profundidade de contato:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (\text{A.13})$$

a deflexão da superfície h_s no perímetro de contato depende da geometria do penetrador e tem a seguinte relação:

$$h_s = \varepsilon \left(\frac{P_{max}}{S} \right) \quad (\text{A.14})$$

O ε é uma constante com valor 1,0 para pontas planas, 0,75 para parabolóides de revolução e 0,72 para cônicas, e P_{max} é a carga máxima aplicada. Para o indentador Berkovich, $\varepsilon = 0,75$.

Extraindo-se os valores de P_{max} , h_{max} e S de uma curva carregamento-descarregamento, calcula-se o módulo de elasticidade E do material a partir de combinação

das expressões (3.4.e) e (2.4.k). A dureza H é dada pela expressão, onde A é a área projetada de contato da impressão, dada pela equação 2.6.i no momento de aplicação da carga máxima P_{max} :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (A.15)$$

A.5 NANORISCO

Equipamentos de indentação instrumentada também podem fazer análises tribológicas através do nanorisco. O teste consiste em percorrer certa distância sobre a superfície de um material, geralmente em torno de centenas de μm , com um indentador enquanto uma carga é aplicada perpendicularmente à sua superfície.

Esta técnica é muito utilizada na caracterização de superfícies modificadas e no estudo da adesão de filmes sobre substratos. Neste tipo de teste, a carga é, em geral, aplicada de duas maneiras: (a) de modo constante durante todo o teste; (b) de modo crescente de um valor mínimo até a carga máxima no ponto final da trajetória do penetrador. Vários indentadores podem ser utilizados nos testes de riscamento, sendo eles do tipo esférico, cônico ou piramidal.

O teste de resistência ao risco em conjunto com a microscopia óptica/eletrônica permite analisar o formato do risco e fragmentos liberados durante o teste. Estudando comparativamente materiais ou modificações superficiais é possível verificar o comportamento dúctil ou frágil dos materiais ou das superfícies modificadas. No caso de testes realizados com carga crescente sobre materiais dúcteis, estes apresentam inicialmente deformação plástica, e com o aumento da carga aplicada pode ocorrer abrasão significativa, caracterizada por acúmulo de material deformado, de forma ondulada nas laterais do risco, e aumento gradativo da profundidade do risco. Para materiais frágeis, conforme a carga aumenta, se deformam inicialmente por fratura frágil, e há alguma deformação plástica até que se gere a fratura em um valor crítico de carga, ocorrendo liberação de pequenos fragmentos. O material fraturado muitas vezes não se acumula das laterais do risco, mas é arrastado pelo indentador. A largura, a profundidade do risco e o número de fragmentos gerados é uma estimativa para a extensão do dano gerado pelo risco.

A adesão de filmes pode ser determinada através da produção de riscos com carga crescente. Utilizando curvas de carga e deslocamento em conjunto com imagens de

microscopia é possível obter o carregamento crítico que produz o descolamento do filme do substrato (LEPIENSKI e FOERSTER, 2003).

A.6 TRIBOLOGIA

Fazer uma estimativa das condições tribológicas em processos reais; sejam em motores ou em humanos são muito complexos em vários sentidos. A solução mais viável são modelos mistos de partes reais e outras simuladas (ANDERSSON et al., 2001). Levando em conta as diversas grandezas físicas há vários equipamentos que medem coeficiente de atrito e desgaste. (BUSHAN et al., 1991), sob condições seca ou imersa em fluido. Os parâmetros utilizados nestes equipamentos permitem profundidades entre centenas de micrometros e dezenas de milímetros. (de SOUZA, 2001).

A Figura 38 mostra o esquema de um tribômetro de movimento recíproco. A esfera utilizada para gerar uma trilha sobre a amostra é de material mais denso que a superfície analisada, e está sujeita a aplicação de uma força F_N , movendo-a de um lado para outro sobre o mesmo caminho figura (A.6.1 a-b). A força tangencial F_T gerada por este movimento é adquirida com um software específico para a determinação do coeficiente de atrito μ entre o par de superfícies (a aceleração e desaceleração constantes em módulo):

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{A.16})$$

O desgaste pode ser avaliado a partir da taxa de desgaste específico, relacionando V , que é o volume removido pelo desgaste e L a distância total do deslizamento:

$$W = \frac{V}{LF_N} \quad (\text{A.17})$$

Considerando que na figura (A.6.1c) a trilha de desgaste apresenta um perfil elíptico (BUCHNER, 2009), então o volume é dado por:

$$V = \frac{\pi}{2} w h l \quad (\text{A.18})$$

Onde w é a meia-largura, h profundidade e l o comprimento da trilha. Na figura (A.6.1d) mostra a trilha após o término do ensaio. É possível observar as ranhuras paralelas no interior da trilha usando microscopia óptica/eletrônica de varredura (ANDERSSON et al., 2001) que demonstra desgaste de abrasão por junção e encruamento de material aderido. Como a aceleração ocorre até o centro da trilha, onde há velocidade máxima, quando então muda o sentido, então o desgaste é melhor calculado na região central.

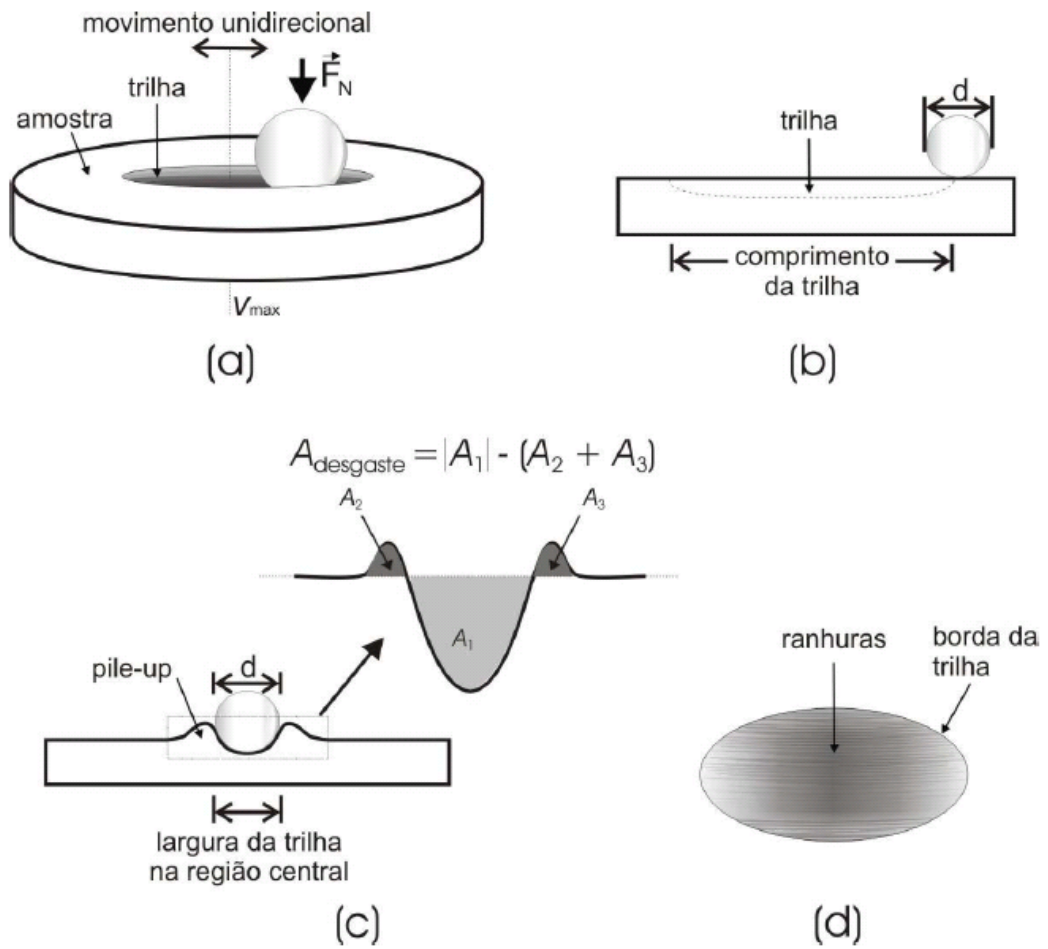


FIGURA 38 - (a) Esquema de um tribômetro, (b) corte longitudinal indicando o comprimento da trilha, (c) corte transversal indicando empilhamento de material nas bordas da trilha (d) visão superior da trilha do desgaste. (Ilustração: Sanda Nagal)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSARAN A., Purcek G., Hacisalihoglu I., Vangolu Y., Bayrak Ö, Karaman I., Celik A. Hydroxyapatite production on ultrafine-grained pure titanium by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment. **Surface and Coatings Technology** V. 205, S. 2, 25 July 2011, pp. S537–S542

ANDERSSON, J., P. HOLLMAN, and S. JACOBSON. Abrasive Capacity of Thin Film Diamond Structures. **Precision machining of advanced materials** 196 (2001): 141-48.

BAN, S.; MARUNO, S. Deposition of calcium phosphate on titanium by electrochemical process in simulated body fluid. **J Appl Phys** 1993;32:1577–80

BHUSHAN, B.; GUPTA, B.K. **Handbook of tribology: Materials, coatings and surface treatments**, Mc Graw Hill. Inc., New York, USA.

BLACK J., Does Corrosion Matter?, **Journal of Bone and Joint Surgery** 70B (1988) p.517–520.

Bottino, M.C.; Coelho, P.G.; Yoshimoto, M.; Konig Jr., B.; Henriques, V.A.R.; Bressiani, A.H.A.; Bressiani, J.C. Histomorphologic Evaluation of Ti-13Nb-13Zr Alloys Processed via Powder Metallurgy: A Study in Rabbits. **Materials Science & Engineering C**, (2008). P.223-227.

BRÅNEMARK, P. I., et al., 1985 ,Introduction to osseointegration. In: Tissue integrated prostheses. **Osseointegration in clinical dentistry**, Chicago, Quintessence, p. 1-6.

BRASIL. Ministério da Saúde. Coordenação Nacional de Saúde Bucal. Condições de saúde bucal da população brasileira – **Projeto SB Brasil 2003 – Resultados Principais. Brasília: Ministério da Saúde**, 2004. 68p.

BURKARTER, E., 2006, **Construção de imagens por padrões Hidrofóbicos/Hidrofílico**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.

CALLISTER, W. D., **Materials Science and Engineering: an introduction**. New York: John Willey & Sons, 2001.

CARVALHO, P.S.P.;Paleckis, L.G.P.; Mendes V.C.; Bassi, A.P.F. Fundamentos da implantodontia – Basis of implantology. **3i Innovations Journal**. V.5, n.2, 2001, p.06-13.

CHEN J., SHI Y., WANG L., YAN F., ZHANG F., Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation, **Materials Letters** 60 (2006) 2538–2543.

CHEN,Z.X.; TAKAO,W.X.; MATSUBARA,T.; REN,L.M. Surface characteristics and *in vitro* biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages. **Biomedical Materials** 4 (2009), (8pp)

CUI,X.; KIM,H.M.; KAWASHITA,M.; WANG,L.; XIONG,T.; KOKUBO,T.; NAKAMURA,T. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. **Dental Materials**, 25 (2009) 80-86

DAVIES, J.E. Mechanisms of endosseous integration. **Int. J. Prosthodont**. V.11, n.5, 1998.

ELLINGSEN, J.E. Surface configurations of dental implants. **Periodontol**. 2000, v.17, p.36-46, 1998.

FERREIRA, J. P. M. Tensão Superficial sua Natureza e Efeitos, **Quimica-Boletim da SPQ**, v.93, p. 43-48, 2004.

FILGUERIAS M.R., TORRE G.R. AND HENCH L.L., Solution effects on the surface reaction of a bioactive glass, **J Biomed Mater Res** 27 (1993), pp. 445–453.,

FISCHER-CRIPPS, A. C.; **Nanoindentation**. New York: Springer-Verlag, 2004.

GUEHENNEC, L. L.; LOPEZ-HEREDIA, M-A.; ENKEL, B.; WEISS, P.; AMOURIQ, Y.; LAYROLLE, P.; **Acta Biomaterialia**, v. 4, p. 535-543, 2008.

HABAZAKI, H., UOZUMI, M., KONNO, H. et al., 2003, Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys, **Corrosion Science**, v. 45, pp 2063-2073

HEIMANN R.B., **Plasma-Spray Coating: Principles and Applications**, VCH Publishers Inc., New York, NY, USA, 1996.

HIGNETT B., ANDREW T. C., DOWNING W., DUWELL E. J., BELANGER J., TULINSKI E. H., Surface cleaning, finishing and coating, in: **J of Materials Science** 1987 pp. 107–127.

HWANG K.S., LEE Y.H., KANG B.H., KIM S.B. AND OH J.S. Effect of annealing titanium on in vitro bioactivity **Journal of Materials Science: Materials in Medicine** V. 14, Number 6, 521-529.

ISHIZAWA H., M.OGINO, Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. **J Biomed Mater Res** 29 (1995) 1071–9.

JIFENG SUN, YONG HAN, XIN HUANG, **Surface and Coatings Technology** 201 (2007) 5655–5658.

JIN, F., CHU, P., WANG, K., ZHAO, J., HUANG, A., TONG, H. Thermal stability of titania films prepared on titanium by micro-arc oxidation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 4766, n.1-2, p. 78-82. 2008.

JOSANOVA, L.; MÜLLER, F.A.; HELEBRANT, A.; STRNAD, J.; GREIL, P.; **Biomaterials**, v. 23, p. 3095-3101, 2002.

JONES L. C., HUNGERFORD D. S., Cement Disease, **Clin. Orthop.** 225 (1987) 192-206.

KASEMO, B. Biological surface science. **Surf. Sci.** 500, 2002,656–677.

KAY C. DEE, DAVID A. PULEO, RENA BIZIOS, Tissue Biomaterial Interactions, **Hoboken, NJ**, 2003

KAWACHI, E. Y., BERTRAN C. A., REIS, R. R. dos e ALVES, O. L., Biocerâmicas; Tendências e Perspectivas de uma área interdisciplinar, **Química Nova** **23**, Vol. 4 (2000) p. 518.

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 8, p. 341-347, 1997.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; **Biomaterials**, v. 24, p. 2161-2175, 2003.

KOKUBO, T., KIM, H.M., KAWASHITA, M. et al. Bioactive metals: preparation and properties, **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 15, n. 2, pp. 99-107. 2004

KOKUBO T. e TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, **Biomaterials**, Volume 27, Issue 15, May 2006, Pages 2907-2915

KOKUBO T.; MATSUSHITA T.; TAKADAMA H.; Titania-based bioactive materials, **Journal of the European Ceramic Society**, Volume 27, Issues 2-3, (2007), Pages 1553-1558.

Korkusuz F, Korkusuz P. Hard Tissue: Biomaterial Interactions. In. **Encyclopedia of Biomaterials and Biomaterial Engineering**, (Eds: Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donald L. Wise. Marcel Dekker) Inc, New York, 2006, pp. 1-40.

KUROMOTO, N. K.; Simão, R. A.; Soares, G. A.; Titanium Oxide Films Produced on Commercially Pure Titanium by Anodic Oxidation with Different Voltages, **Materials Characterization**, v.58, p.114 - 121, 2007.

KWOK, D. Y.; NEUMMANN, A. W.; Contact Angle interpretation in terms of solid surface tension. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.161, p. 31-48, 2000.

LAMPIN, M.; WAROCQUIER-CLEROUT, R.; LEGRIS, C.; DEGRANGE, M.; SIGOT-LUIZARD; M.F. Correlation between substratum roughness and wttability, cell adhesion and cell migration. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 36, n.1, p.99-108, 1997.

LANDGRAF, J. G.; 2003, Biomateriais: aspectos tecnológicos do titânio, **Revista Metalurgia & Materiais**, v. 59, pp 442.

LARRY L. HENCH, JULIA M. POLAK, Third-generation biomedical materials, **Science** 295 (2002), 1014–1017.

LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; In: NALWA, H.S. (Ed.) **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**, v. 7, p. 1-20, 2003.

LI L. H.; KIM H. W.; LEE S.H.; KONG Y. M.; KIM. H. E., Biocompatibility of titanium implants modified by microarc oxidation and hydroxyapatite coating. **Journal of biomedical materials research**. Part A 2005;73(1):48-54.

LI H.X., RUDNEV V.S., ZHENG X.H., YAROVAYA T.P., SONG R.G., Characterization of Al₂O₃ ceramic coatings prepared in borate electrolytes by micro-arc oxidation, **Journal of Alloys and Compounds**, 2008, 462:99-102

LIU S., YANG X., CUI Z., ZHU S.,WEI Q., One-step synthesis of petal-like apatite/titania composite coating on a titanium by micro-arc oxidation, **Materials Letters** 65 (2011) 1041–1044.

LIU X.Y., CHU P. K., DING C.X., Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications **Mater. Sci. Eng.**, R 47 (2004) 49.

LIU X., POON RAY W. Y., KWOK SUNNY C.H., CHU PAUL K. AND DING C. H. Structure and properties of Ca-plasma-implanted titanium. **Surface and Coatings Technology**, Volume 191, Issue 1, 1 February 2005, Pages 43-48.

LU, X.; LENG, Y.; Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid, **Biomaterials**, v. 26, pp. 1097-1108. 2005

MACEDO, HAROLDO REIS ALVES de. **Efeito do tratamento térmico do titânio sobre a proliferação de células pré-osteoblásticas**, Tese (Doutorado). 2008. Programa de pós graduação em engenharia mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MÄNDL, S.; SADER, R.; THORWARTH, G.; KARUSE, D.; ZEILHOFER, H. F.; HORCH, H. H.; RAUSCHENBACH, B.; **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 206, p. 517–521, 2003

MULLER K., Nutritional and Anthropometric Analysis of Edentulous Patients Wearing Implant Overdenture Conventional Dentures. **Braz Dent J** (2008) 19(2): 145-150

NIE X., LEYLAND A., MATTHEWS A., JIANG JC. & MELETIS EL, ‘Effects of solution pH and electrical parameters on hydroxyapatite coatings deposited by a plasma-assisted electrophoresis technique’. **J. Biomed. Mater. Res.** (2001) 57/4 612-618.

NIINOMI, M., Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008 v.1 p.30-42.

NG, B.S., ANNERGREN, I., SOUTAR, A.M. et al., 2005, “Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement”, **Biomaterials**, v. 26, pp. 1087-1095.

NOORT, V. R. Titanium : The Implant Material of Today, **journal of Materials Science**, vol. 22, pp. 3808-3811, 1987

OGINO M., OHUCHI F., HENCH L. L., Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass, **Journal of Biomedical Materials Research**, Volume 14, Issue 1, pages 55–64, 1980.

PARK, I., Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte, **Electrochimica Acta**, v. 53, pp. 863-870, 2007.

RATNER B.D., HOFFMAN A.S., SCHOEN F.J., LEMONS J.E., **Biomaterials science: An introduction to materials in medicine**, 2nd ed., Elsevier Academic Press, 2004 p. 628-648.

RESENDE C. X.; **Estudo teórico – experimental de duas soluções para testes de bioatividade e revestimentos de metais**. Curitiba, 2007. Dissertação (Mestrado), Programas de pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RYU H. S., SONG W-H., HONG S-H., Biomimetic apatite induction of P-containing titania formed by micro-arc oxidation before and after hydrothermal treatment. **Surface & Coatings Technology** 202 (2008) 1853 – 1858

SAHA, R.; NIX, W. D.; **Acta Materialia**, v. 50, p. 23-38, 2002.

SAMEER R. PAITAL, NARENDRA B. DAHOTRE, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, **Materials Science and Engineering R** 66 (2009) 1–70

SANTOS, J. E.; **Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas**. Rio de Janeiro, 2005, Dissertação (Mestrado), Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SANTOS JÚNIOR, E., KUROMOTO, N. K., G. A. Soares, Mechanical properties of titania films used as biomaterials, *Materials Chemistry and Physics*. , v.102, p.92 - 97, 2007.

SENA, L.A; ANDRADE, M.C.; ROSSI, A.M.; SOARES, G.A.; Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing. 2002;60:1–7.

SOARES JR, P.C., MIKOWISKI, A., LEPIENSKI, C. M., SANTOS JÚNIOR, E., SOARES, G. A , SWINKA FILHO, V., KUROMOTO, N. K., Hardness and elastic modulus of TiO₂ anodic films measured by instrumented indentation. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials**. , v.84b, p.524 - 530, 2008.

SOARES P., LAURINDO C. A. H., TORRES R., KUROMOTO N. K., PEITL O, ZANOTTO E. D., Effect of a bioactive glass-ceramic on the apatite nucleation on titanium surface modified by micro-arc oxidation, **Surface & Coatings Technology** 206 (2012) 4601–4605.

SOUZA, G. B.; FOERSTER C. E.; da SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M.; **Materials Research**, v. 9, p. 159-163, 2006.

SOUZA, G. B.; **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas para Aplicação Biomédica**. Curitiba, 2010. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná.

SOUZA, G.B.; LIMA G. G.; KUROMOTO N. K.; LIPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; MIKOWSKI A.; SOARES P.; Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** 4 (2011), 796-806

SUL, Y.T., JOHANSSON, C.B., JEONG, Y. et al., 2001a, The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes, **Medical Engineering & Physics**, v. 23, pp. 329-346.

TANG, G. X., ZHANG, R. J., YAN, Y. N., et al., 2004, Preparation of porous anatase titania film, **Materials Letters**, v. 58, pp 1857-1860.

TAO X.J., LIA S.J., ZHENG C.Y., FUB J., GUOB Z., HAOA Y.L., YANGA R., GUOC Z.X., Synthesis of a porous oxide layer on a multifunctional biomedical titanium by micro-arc oxidation. **Materials Science and Engineering: C**, Volume 29, Issue 6, 1 August 2009, Pages 1923-1934.

TEH, T.H., BERKANI, A., MATO, S. et al., 2003, “Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium, **Corrosion Science**, v. 45, pp. 2757-2768.

THOMAS, K. A.; COOK, S. D., 1985, "An evaluation of variables influencing implantfixation by direct bone apposition", **Journal Biomedical Material Research.**, New York, v.19, n.8, pp.875-901.

TOMASZEK, R.; PAWLOWSKI, L.; GENGEMBRE, L.; LAUREYNS, J.; LE MAGUER, A. Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide. **Surface & Coatings Technology** v. 201, p. 7432-7440, 2007.

THOMSON REUTERS. **Isi web of knowledge** disponível em: <www.isiknowledge.com>. Acesso em 25 de julho de 2011.

UCHIDA M, KIM HM, KOKUBO T, FUJIBAYASHI S, NAKAMURA T. Effect of water treatment on the apatite-forming ability of NaOH-treated titanium metal., **J Biomed Mater Res.** 2002;63(5):522-30.

VALERIE O., NATHALIE F., HARDOUIN P., Biomaterial challenges and approaches to stem cell use in bone reconstructive surgery, **Drug Discovery Today** 9 (2004)803–811.

VELTEN, D., BIEHL, V., AUBERTIN, F. et al., 2002, "Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization", **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 59, pp. 18-28

VERMILYEA DA. The kinetics of formation and structure of anodic oxide films on tantalum. **Acta Met** 1953; 1;282-94.

WEI D., ZHOU Y., JIA D., WANG Y., Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions. **Surface & Coatings Technology** 201 (2007) 8723–8729.

WEI J, YOSHINARI M, TAKEMOTO S, HATTORI M, KAWADA E, LIU B, ODA Y., Adhesion of mouse fibroblasts on hexamethyldisiloxane surfaces with wide range of wettability. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater.** 2007 Apr;81(1):66-75.

WENG J., WANG M., and CHEN J. Plasma-sprayed calcium phosphate particles with high bioactivity and their use in bioactive scaffolds. **Biomaterials**, Volume 23, Issue 13, July 2002, Pages 2623-2629.

WILLIAMS, D.F., 1987, Definitions in biomaterials. Elsevier ed. Amsterdam. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**. V 26, p 72-73, 1987.

XIONG T. Y., CUI X., KIM H. N., KAWASHITA M., KOKUBO T., WU J., JIN H., NAKAMURA T., Effect of Surface Morphology and Crystal Structure on Bioactivity of Titania Films Formed on Titanium Metal via Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Solution, **Key Engineering Materials**, (Volumes 254 - 256), Bioceramics 16, 2009.

YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H. M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T.; “Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment” **Biomaterials**, v. 25, p.1003-1010, 2004.

YEROKHIN, A. L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., et al., 1999, “Plasma electrolysis for surface engineering”, **Surface & Coating Technology**, v. 122, pp. 73-93.

YILDIRIM, I., 2001, **Surface free energy characterization of powders**. Dissertação (Mestrado) dae Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Mining and Minerals Engineering. Chapter 1. April.