

Heitor Caetano de Assis Araújo

***Grau de molhabilidade de liga experimental Ti-30Ta. Influência da
modificação de superfície por tratamento biomimético***

Trabalho de Conclusão de Curso como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Odontologia da Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientadora:

Prof^a. Adj. Maria Cristina Rosifini Alves-Rezende

Araçatuba – SP

2010

Dedicatória

Dedicatória

Aos meus pais pelo esforço, dedicação e compreensão em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

Agradecimentos

Agradecimentos

Inicialmente quero agradecer a Deus, que me iluminou, protegeu-me e me guiou no caminho percorrido.

Aos meus pais, Helder e Égina pela colaboração, confiança, carinho e paciência.

Ao meu irmão Helder Filho, que mesmo longe, sempre me apoiou.

A todos meus familiares que me incentivaram desde o início da jornada deste curso e nunca deixaram de me apoiar.

Aos moradores da minha república, sempre amigos e às vezes pais.

Aos colegas de classe que sempre presentes contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

Aos funcionários da FOA, da esterilização, da triagem, que proporcionaram um melhor andamento nas clínicas.

Aos professores de clínica que muitas vezes me ensinaram a pensar como profissional e não como um aluno.

As diversas pessoas que passaram na minha vida até este momento, que de algum modo contribuíram de forma significativa para a realização deste trabalho.

Aos que tentaram fazer com que eu desistísse desta realização: eles sempre fizeram com que aumentasse a minha vontade, determinação para conclusão deste pequeno trecho de uma longa caminhada.

À professora Maria Cristina que sempre apostou em meu potencial, me proporcionou oportunidades de trabalhos, estágios e por fim a realização deste trabalho.

Epígrafe

Na realidade, viver como um homem significa escolher um objetivo e dirigir-se para ele com toda a conduta, pois não ordenar a vida a um fim é sinal de grande estupidez.

Aristóteles

Resumo

ARAÚJO HCA, ALVES-REZENDE MCR. **Grau de molhabilidade de liga experimental Ti-30Ta. Influência da modificação de superfície por tratamento biomimético.** 2010 69p. (Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação). Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba.

RESUMO

Desde que Branemark introduziu o conceito de osseointegração, diferentes materiais de implante têm sido avaliados por diversos estudos in vivo e in vitro. Entre os materiais testados, o titânio vem sendo amplamente utilizado devido sua excelente biocompatibilidade e adequada propriedade mecânica. Muitos estudos têm relatado que a resposta celular e tecidual nos implantes não é afetada apenas pela sua propriedade química, mas também pela sua topografia ou rugosidade de superfície. É amplamente aceito, que quatro propriedades das superfícies controlam os eventos na interface osso-implante: composição, energia, rugosidade e topografia. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da modificação de superfície por cobertura de fosfato de cálcio biomimético sobre o grau de molhabilidade de liga experimental Ti-30Ta. Para tanto foram confeccionados 20 discos de liga Ti-30Ta com 13mm de diâmetro e 3 mm de espessura, divididos em 2 grupos: GI-controle; GII-tratado (tratamento biomimético). Todos os espécimes foram levados a Goniômetro300-F1(Ramé-Hard Inst. Co) para leitura do ângulo de contato. Os resultados obtidos apontaram valores médios de $82,1+0,72$ para GI e $11,08+0,20$ para GII. Conclui-se que o tratamento biomimético permitiu maior molhabilidade e menor tensão superficial ao material.

Unitermos: Titânio, tensão superficial, durapatita.

Abstract

ARAÚJO HCA, ALVES-REZENDE MCR. **Wettability of experimental alloy Ti-30Ta. Influence of surface modification by biomimetic treatment.** 2010. 69p. (Academic Paper). Araçatuba: Faculty of Dentistry – São Paulo State University.

ABSTRACT

Since Branemark introduced the concept of osseointegration, different implant materials have been evaluated by several studies in vivo and in vitro. Among the materials tested, titanium has been widely used because of its excellent biocompatibility and adequate mechanical properties. Many studies have reported that the cellular and tissue implants are not only affected by their chemical properties, but also by its topography or surface roughness. The aim of this study was to evaluate the influence of surface modification by coverage biomimetic calcium phosphate on the degree of wettability of experimental Ti-30Ta alloy. Therefore, were made 20 discs of Ti-30Ta alloy with 13mm in diameter and 3 mm thick, divided into two groups: untreated (control group) and treated (biomimetic surface treatment). All specimens were taken Goniômetro300-F1(Ramé-HardInst.Co) for reading the contact angle. Results showed mean values of 82.1 ± 0.72 for GI and 11.08 ± 0.20 for GII. It is concluded that the *biomimetic surface treatment* allowed higher wettability and lower surface tension to the material.

Descriptors: titanium, surface tension, durapatite.

Lista de Tabelas

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Métodos de tratamentos superficiais em implantes de titânio e suas ligas.....	31
Tabela 2 – Características das principais fases de fosfatos de cálcio.....	40
Tabela 3 - Composição de soluções corpórea simulada.....	41
Tabela 4 - Composição SBF 5x.....	54
Tabela 5 - Valores obtidos para os ângulos de contato.....	58
Tabela 6 - Médias das medidas do ângulo de contato.....	58

Lista de Figuras

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática da formação da apatita sobre a superfície de titânio tratada com NaOH imersa em SBF.....	39
Figura 2 – Representação esquemática do ângulo de contato.....	44
Figura 3 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.....	44
Figura 4 - Forno a arco voltaico empregado no preparo das ligas.....	50
Figura 5 - Forno tubular empregado para homogeneização das ligas. Detalhe do lingote encapsulado a vácuo.....	50
Figura 6 - Equipamento para forjamento a frio FENN e os martelos.....	51
Figura 7- Detalhe do tarugo preso a castanha do torno antes da usinagem.....	52
Figura 8 - Banho termostatizado (TE 184, Tecnal).	53
Figura 9 - Forno EDG com aquecimento por resistência elétrica.....	53
Figura 10 - Preparo do SBF com inserção de CO ₂ (A) início e (B) final do preparo	54
Figura 11- Detalhe das amostras imersas em SBF utilizando funil para homogeneização do depósito da apatita.....	55
Figura 12 - Representação esquemática da amostra no tubo Falcon; montagem dos tubos em uma mesa agitadora.....	55
Figura 13 - Equipamento empregado para medida do ângulo de contato.....	56
Figura 14 - Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta: (Grupo I - Controle).....	59
Figura 15 - Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta: (Grupo II - Tratado).....	60

Sumário

Sumário

1. Introdução.....	21
2. Revisão da Literatura.....	24
3. Proposição.....	47
4. Material e Método.....	49
5. Resultados e Discussão.....	58
6. Conclusão.....	62
7. Referências	64

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
Heitor Gaetano de Assis Araújo

Desde o século XVI os materiais metálicos têm sido utilizados em aplicações como implante. Metais nobres como o ouro, a prata e a platina, em função de suas propriedades mecânicas inadequadas para a maioria das aplicações e devido ao custo elevado, tiveram sérias restrições.

Atualmente, existem três grupos de materiais metálicos em amplo uso como biomateriais, são eles: os aços inoxidáveis, as ligas à base de cobalto, especialmente o Vitallium com 66% de Co, 28% de Cr e 6% de Mo e as ligas à base de titânio.

O metal titânio e suas ligas têm sido usados com sucesso como biomateriais, devido às suas propriedades mecânicas, químicas, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Um biomaterial é qualquer material, sintético ou natural, que pode ser usado como um sistema ou parte de um sistema que oferece, aumente, ou substitua algum tecido, órgão ou função do corpo. Já a biocompatibilidade de um implante por longo período compreende a capacidade do dispositivo cumprir com sua função destinada, com o desejado grau de incorporação no hospedeiro, sem provocar efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis.

Milhares de implantes são utilizados no mundo para restaurar ou restabelecer a função de órgãos ou dentes perdidos. Há uma grande variedade de implantes disponíveis no mercado, já que modificações no formato ou nos materiais podem melhorar o índice de sucesso desses implantes. Especificamente, eles deveriam promover uma aceleração no processo normal de cicatrização, resultando em uma matriz interfacial com composição e estrutura similares ao osso, além de adequada propriedade biomecânica. Muitos estudos têm relatado que a resposta celular e tecidual nos implantes não é afetada apenas pela sua propriedade química, mas também pela topografia ou rugosidade da superfície dos implantes. É amplamente aceito, que quatro propriedades das superfícies controlam os eventos na interface osso-implante: composição, energia, rugosidade e topografia.

Contudo, independente da topografia da superfície do titânio, a bioatividade desta superfície não é grande o suficiente para induzir o crescimento de tecido ósseo em um curto período de tempo.

Este tratamento visa obter uma camada de apatita na superfície dos implantes de titânio, aumentando sua osseocondutividade e conseqüentemente melhorando a osseointegração. Além disso, estes materiais criam uma adesão química entre o implante e o osso, que associado a diversas topografias de superfície permitem ancoragem mecânica na interface osso-implante.

Há um grande empenho dos pesquisadores em modificar a superfície dos implantes de titânio, visando melhorar a resposta celular ⁴². Contudo, independente da topografia da superfície do titânio, a bioatividade desta superfície não é grande o suficiente para induzir o crescimento de tecido ósseo em um curto período de tempo⁴³. Diversos estudos têm demonstrado maior osteocondutividade nos implantes de titânio que foram submetidos a tratamentos químicos e térmicos. Para alguns autores ⁴⁰ estes tratamentos são processos específicos, capazes de formar na superfície dos implantes, fosfatos de cálcio “in vitro” como a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). O tratamento da superfície dos implantes de titânio, com soluções de íons, é capaz de precipitar heterogeneamente fosfatos de cálcio em substratos metálicos sendo conhecido como processo biomimético. Segundo Andrade et al.², métodos biomiméticos de revestimento de hidroxiapatita sobre titânio baseiam-se na nucleação e crescimento do fosfato de cálcio em fluido corpóreo simulado.

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

➤ Tratamentos da superfície do titânio

Titânio e hidroxiapatita são largamente usados na Odontologia como biomateriais. O titânio possui resistência à corrosão em fluidos fisiológicos, enquanto a hidroxiapatita possui a capacidade de interagir quimicamente com o tecido ósseo humano. No entanto, os materiais cerâmicos apesar de possuírem superfície bioativa não podem ser usados como implantes devido a sua fragilidade. Por outro lado, o titânio tem boas propriedades mecânicas, porém sua interação com os tecidos não é tão alta como a hidroxiapatita e fosfatos de cálcio. O titânio forma espontaneamente uma camada de fosfato de cálcio durante a exposição em SBF (solução de fluido corpóreo). No entanto, decorridos 30 dias a espessura dessa camada é de aproximadamente poucos nanômetros. Modificando-se a superfície do titânio, a formação de hidroxiapatita pode ser aumentada. Um dos métodos usados para a modificação da superfície do titânio é a implantação iônica. A técnica de implantação iônica é útil para produção de camadas superficiais mais reativas, as quais são integradas no substrato e possuem uma composição específica. Hanawa et al.¹⁸ constataram que a implantação de cálcio melhora a capacidade de o titânio induzir a formação de precipitados de fosfato de cálcio. Porém, as avaliações da resistência à corrosão após a implantação de cálcio na superfície do titânio mostraram que há formação de “*pites*” de corrosão durante a polarização anódica.

➤ Tratamentos com hidróxido de cálcio e fosfatos

A capacidade de alguns materiais cerâmicos, entre eles os fosfatos de cálcio, de se ligarem aos tecidos ósseos é atribuída às propriedades de seus componentes CaO (óxido de cálcio) e P₂O₅ (óxido de fósforo). Por conseguinte, pode-se esperar que com o enriquecimento da camada de óxido da superfície do titânio com óxido de cálcio (CaO) e

óxido de fósforo (P_2O_5) seja possível aumentar a capacidade de haver a nucleação do fosfato de cálcio. Análise de espectroscopia de fotoelétron de raio X do cálcio implantado no titânio revelou que o cálcio implantado possui a forma de óxido de cálcio (CaO), enquanto o fósforo implantado no titânio está parcialmente oxidado. Acredita-se que a implantação em dois passos (a primeira implantação com cálcio e a segunda com fósforo) permita a formação de superfície mais bioativa. Wieser et al.⁶⁰ avaliaram o efeito da implantação de cálcio e fósforo, em duas etapas, na composição química da camada da superfície do titânio e observaram formação de óxido de cálcio, sem no entanto ocorrer a deposição de fosfato de cálcio. Pham et al.⁴⁷ estudaram a bioatividade do titânio sujeito a implantação de cálcio e fósforo seguido de aquecimento a 500°C em atmosfera de oxigênio. A camada de superfície obtida foi enriquecida com óxido de cálcio (CaO) e óxido de fósforo (P_2O_5) e, quando imersa em solução simulada de fluido corpóreo (SBF) mostrou maior capacidade de nucleação da hidroxiapatita, em relação ao titânio não modificado. A implantação em dois passos de íons cálcio e fósforo sobre o titânio têm sido bem combinada com vários tratamentos de implantação com o objetivo de produzir camadas contínuas de hidroxiapatita.

Também Pham et al.⁴⁷ submeteram o titânio implantado com íons ao aquecimento hidrotérmico, enquanto Baumann et al.⁴ realizaram a implantação de cálcio em temperatura de 600°C. As camadas de hidroxiapatita obtidas nos experimentos mostraram boa adesão ao substrato. Além disso, na análise de difração de raios X os anéis não definidos indicaram que a camada superficial era amorfa e, pela observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV) constatou-se que as superfícies das amostras foram cobertas com precipitados, os quais não formaram camada contínua. Após imersão em SBF, as amostras apresentaram aumento no número e tamanho dos precipitados e também se observou a presença de oxigênio além de cálcio, fósforo e titânio. Outra observação destes autores foi que a profundidade de penetração do oxigênio mostrou-se

menor do que dos elementos implantados: profundidade de penetração do cálcio foi de aproximadamente 100nm, a do fósforo em torno de 60nm e a do oxigênio mostrou-se menor. A concentração máxima de cálcio foi encontrada na superfície e mostrou-se constante até a profundidade de 30nm, o que sugere o local onde se realiza a reação química com o titânio. Os perfis de concentração dos elementos presentes na camada de superfície depois de expostos à solução de fluido corpóreo (SBF) indicou que a composição da superfície da amostra foi alterada. As concentrações dos principais elementos (titânio e cálcio) diminuíram, o contrário ocorreu com as concentrações do fósforo e oxigênio. Essas mudanças podem ser atribuídas à formação de precipitados de fosfato de cálcio²⁶. Portanto, é provável que a modificação da camada de superfície pela implantação dos íons de cálcio e de fósforo melhore a resistência à corrosão e a bioatividade do titânio. Embora as doses de cálcio e fósforo fossem as mesmas (1017 íons/cm²), a concentração de cálcio na superfície foi quatro vezes maior do que a do fósforo. A concentração de cálcio mostrou-se constante e abaixo da profundidade de aproximadamente 20nm; isso sugere que o cálcio presente na camada está na forma de composto químico. Por meio das análises em XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raio X), mostrou-se que este composto era CaO (óxido de cálcio) e, que durante a implantação, parte do fósforo resistiu à oxidação e outra parte ocorria em forma de fosfatos.

Espera-se que a presença de óxido de cálcio (CaO) e óxido de fósforo (PO₄₋₃ ou P₂O₅) estimule a precipitação de fosfato de cálcio pela solução de fluido corpóreo (SBF). As avaliações da capacidade de nucleação da hidroxiapatita na superfície do titânio têm mostrado que a nucleação depende da quantidade de grupos hidroxila presentes na superfície do titânio. Hanawa et al.¹⁸ observaram que a quantidade de grupos hidroxila na superfície do titânio com cálcio implantado é maior que no titânio não-implantado. O mecanismo de formação de fosfatos de cálcio na superfície metálica de titânio ocorre em dois estágios: primeiro, há a adesão do íon fosfato da solução ligado ao grupo hidroxila

através do envolvimento com o hidrogênio e, então os íons fosfatos atraem os íons de cálcio da solução. A maior quantidade de grupos hidroxilas na superfície, o maior número de fosfato adsorvido e, por sua vez, o maior número de íons cálcio atraídos da solução têm como consequência, o aumento do número de precipitados. Quando há presença de cálcio na camada implantada, gradativamente ocorre difusão na região ao redor da solução, levando ao aumento do pH e da concentração de cálcio na superfície do titânio e, com isso ocorre à nucleação dos fosfatos de cálcio^{25,26}. Por outro lado, pesquisadores também constataram que a aplicação de potenciais acima de 2,5 V expõe o cálcio implantado no titânio a “pite” de corrosão. Por essa razão, começou-se a implantar fósforo, o qual é um constituinte dos fosfatos.

Ferdjani et al.¹⁵ avaliaram a distribuição do fósforo na camada implantada com dose de 5×10^{16} P⁺/cm² e energia de 130 keV. Observaram que os átomos de fósforo ocupam os sítios intersticiais nessa camada. O efeito da implantação do íon fósforo na superfície do titânio sobre a composição química da camada implantada foi avaliado através de amostras implantadas com doses de 1×10^{15} a 3×10^{17} P⁺/cm² com uma energia de 20 keV.

Estes autores observaram também que em doses abaixo de 10^{16} , o fósforo não apresenta reação química com o titânio, enquanto que em doses equivalentes e acima de 10^{17} P⁺/cm², há formação de uma nova fase de fosfato de titânio (TiP). A quantidade da fase fosfato de titânio aumentou de acordo com o acréscimo da dose de fósforo. Os efeitos da energia do íon fósforo e a dose de fósforo na composição química, além da estrutura da camada implantada na superfície foram analisados por Wieser et al.⁶⁹. Seus parâmetros para a implantação foram de 3×10^{17} P⁺/cm² com energia de keV e 5×10^{17} P⁺/cm² com energia de 195 keV. A espessura da camada implantada era de 60nm com energia de 30 keV e, 250nm com energia de 195 keV. Pela análise de difração de raio X, não se

identificou compostos químicos de fósforo, mas sim uma camada superficial parcialmente amorfa²⁵. Barrere et al.³ investigaram a cinética da liberação de gás carbônico/óxido de carbono (CO_2) em relação à composição de SBF fator 5 (SBF_{x5}) e a formação da camada de fosfato de cálcio (CaP). Quanto à intensidade iônica ou os íons anfóteros observaram que afetam a solubilidade do gás, influenciam as quantidades de cloreto de sódio e bicarbonatos na liberação de CO_2 (gás carbônico). Estes mesmos autores também estudaram o efeito das alterações individuais na concentração de cloreto de sódio (NaCl) ou ácido carbônico (HCO_3) em relação à formação de fosfato de cálcio (CaP) imersa em solução e nas amostras da liga de titânio (Ti-6Al-4V).

Barrere et al.³ prepararam diversos fluidos corpóreos simulados, mudando as concentrações salinas. Todas as soluções foram derivadas da solução clássica proposta por Kokubo et al., na qual as concentrações iônicas foram multiplicadas por 5. O ponto inicial do experimento ocorre quando o gás carbônico (CO_2) interrompe a formação de bolhas ($t=0$ h). Todos os experimentos foram avaliados em reator com termostato a 37°C e imersão de 24 horas. As soluções foram agitadas com ímã magnético. A formação da camada de fosfato de cálcio (CaP) nas soluções SBF altamente concentradas, depende dos mecanismos de liberação do gás carbônico (CO_2) (Soluções REF1, 2, 3 e 4), os quais dependem da quantidade de ácido carbônico (HCO_3) e da intensidade iônica na solução devido à quantidade de NaCl. Com base nas curvas de pH x tempo para as várias soluções, observou-se que no caso da solução REF1 e REF3, o pH inicial foi de 4,06 e 3,75 respectivamente, enquanto que nos casos da solução REF2 e REF4, o pH inicial foi maior, sendo de 6,29 e 5,99 respectivamente. Essa diferença de pH foi devido à capacidade do ácido carbônico (HCO_3) borbulhar. Aumentando a quantidade de ácido carbônico os valores iniciais e finais de pH foram maiores. Portanto, o pH inicial foi ligeiramente menor quando a solução continha mais cloreto de sódio (NaCl). Com isto, houve maior solubilidade do gás CO_2 para alta intensidade iônica. A precipitação de Ca e

P indica o limite de solubilidade ou saturação das soluções SBFx5, as quais possuem diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) e carbonato ácido de sódio (NaHCO₃). Com a observação visual da precipitação em várias soluções SBFx5, pode-se definir três grupos. Primeiro, no caso da solução livre de cloreto de sódio (NaCl), a precipitação ocorre imediatamente no final da adição de gás carbônico (CO₂) em pH igual a 6. Segundo, a precipitação ocorre em pH igual a 6,8 no caso de menor percentual de cloreto de sódio (NaCl) e soluções contendo ácido carbônico (HCO₃) SBFx5 (NaClx3) e SBFx5 (HCO₃-x3) e, no caso de solução SBFx5 regular. Terceiro, no caso da solução ser livre de ácido carbônico (HCO₃) a precipitação ocorre em pH igual a 6,2. As quantidades de cloreto de sódio (NaCl) e ácido carbônico (HCO₃) afetam a cinética da precipitação e a estrutura precipitada. A respeito da influência de cloreto de sódio (NaCl), isto é, a intensidade iônica, as soluções referência mostraram que a quantidade de gás carbônico (CO₂) é quase igual à intensidade iônica. Portanto, no início dos experimentos, as soluções gasosas SBFx5 possuem maior concentração de cloreto de sódio (NaCl) que as outras soluções calcificantes.

Assim, com menor intensidade iônica, o número de sítios de nucleação presentes na solução é maior. O aumento no número de sítios de nucleação obviamente aumenta a precipitação de fosfato de cálcio (CaP) na solução. Barrere et al.³ concluíram que o uso de gás acidífero em solução de fluido corpóreo simulado altamente concentrado permite a formação de camada de fosfato de cálcio em liga Ti-6Al-4V em tempo inferior a 24 horas. Esse método biomimético impede o tratamento da superfície do titânio. A cinética da deposição da camada é influenciada pela intensidade iônica da solução e, por isso controla a liberação de gás carbônico e perfil do pH. Portanto, a intensidade iônica e a precipitação lenta de fosfato de cálcio na solução SBFx5 favorece a nucleação de fosfato de cálcio (CaP) na liga Ti-6Al-4V. Além disso, a presença de ácido carbônico (HCO₃) reduz o tamanho do cristal de apatita da camada, permitindo um melhor ataque ao substrato Ti-

6Al-4V. Após experimentos, dois importantes parâmetros podem ser realçados no processo de formação do CaP biomimético das soluções SBFx5. Primeiro, a precipitação na solução deve ser demorada para favorecer a nucleação heterogênea no Ti-6Al-4V. Segundo, partículas de fosfato de cálcio (CaP) depositadas no substrato devem ter tamanho nanométrico para permanecer fisicamente aderida à liga Ti-6Al-4V.

➤ Métodos mecânicos

Entre os métodos mecânicos de modificação das superfícies estão a usinagem³⁷, moagem, polimento, moldagem, ou a remoção de materiais superficiais⁵⁹. O objetivo da modificação mecânica é o de obter topografias e rugosidade superficial específicas, remover contaminação da superfície e melhorar a aderência²⁷.

A usinagem dos implantes provoca uma aspereza superficial, diferente da superfície lisa ou polida e é determinante na formação da superfície não tratada, porém a maioria dos implantes de titânio tem sua superfície posteriormente tratada por diferentes métodos, a fim de torná-la bioativa⁹.

➤ Métodos físicos

Durante alguns processos de modificação da superfície, tais como deposição física a vapor e a aspersão térmica, não ocorrem reações químicas. Neste caso, a formação da camada de superfície modificada, filmes ou revestimentos em titânio e suas ligas são atribuídos principalmente à energia térmica, cinética e elétrica.

No processo de deposição física a vapor (PVD) ocorre o crescimento do filme pela reação entre um substrato e uma superfície de vapor adjacente, que fornece o material de revestimento na forma de átomos, moléculas ou íons, gerados a partir de um alvo. Este processo se caracteriza pela alta densidade do revestimento, forte adesão ao substrato, formação de uma camada com múltiplos componentes, e pode ser feito com resistência de aquecimento, feixe de elétrons, laser ou descarga elétrica no vácuo. Na deposição física a

vapor, estão incluídos os processos de evaporação, desintegração do catodo e eletrodeposição³⁶.

Tabela 1 - Métodos de tratamentos superficiais em implantes de titânio e suas ligas (Adaptado de LIU et al.³⁶)

Tratamentos superficiais	Camadas modificadas	Objetivo
Métodos Mecânicos Usinagem Moagem Polimento Moldagem	Superfícies ásperas ou lisas formadas por processos de subtração	Obter topografias/rugosidade superficial específicas; remover contaminação da superfície; melhorar a aderência
Métodos Físicos Aspersão térmica Spray de chama Plasma Spray HVOF Deposição física a vapor (PVD) Evaporação Revestimento iônico Sputtering <i>Beam-line ion</i> Implantação Tratamento por descarga de plasma	Recobrimentos com filmes de HA, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e TiO ₂ como feitos em titânio (≈ 30 μm a 200 μm). Filmes finos (≈ 1 μm). TiN, TiC e TiCN, diamante e carbono diamante ≈ 10 μm de camada superficial modificada ou ≈ 1 μm de filme fino ≈ 1 nm a 100 nm de camada superficial modificada	Melhora resistência a corrosão, ao desgaste e propriedades biológicas Resistência a corrosão, ao desgaste e biocompatibilidade sanguínea Modificação da composição superficial melhora resistência a corrosão, e ao desgaste. Limpa e esteriliza superfícies. Remove camada de óxido
Métodos Químicos Tratamento químico Tratamento ácido Tratamento alcalino Tratamento com peróxido De hidrogênio Sol-gel Oxidação anódica Deposição química a vapor (CVD) Modificações bioquímicas	Camada superficial de óxido (<10 nm) Gel de titanato de sódio (≈ 5 μm) Camada de óxido (≈ 5 nm). Internamente densa Externamente porosa Filmes fino (≈ 10 μm). Fosfato de cálcio, sílica ou TiO ₂ Camada de 10 μm a 40nm. Incorporação e deposição de íons elétricos Filmes finos (≈ 1 μm). TiN, TiC e TiCN, diamante e carbono diamante Modificação fotoquímica, resistência a proteínas e auto-Montagem de monocamadas	Remoção de camadas óxidas Melhora da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade óssea. Melhora da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade Óssea. Melhora da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade Óssea. Produz topografias específicas; melhora a resistência a corrosão. Resistência a corrosão, ao desgaste e biocompatibilidade sanguínea. Indução de resposta celular específica imobilizando peptídeos, proteínas e fatores de crescimento.

A aspersão térmica (AT) consiste na deposição de camadas metálicas ou não

metálicas, sobre uma superfície previamente preparada. Esses materiais de revestimento

são fundidos em uma fonte de calor gerada pela combustão de gases, arco elétrico ou plasma e revestidos com o substrato em alta velocidade¹³.

➤ Métodos químicos

São considerados métodos químicos as modificações bioquímicas, deposição sol-gel (SG), deposição de vapor químico (CVD) e os tratamentos químicos e eletroquímicos (oxidação anódica).

A deposição de vapor químico é um processo que envolve reações químicas entre as substâncias químicas na fase gasosa e a superfície da amostra resultando na deposição de um composto não volátil sobre o substrato. Por outro lado, no processo sol-gel, reações químicas não ocorrem na interface entre a superfície da amostra e da solução ou gel, mas sim na solução³⁶.

Durante os tratamentos químicos, eletroquímicos e modificações bioquímicas, na interface entre o titânio e uma solução, ocorrem reações químicas, eletroquímicas e químicas, respectivamente. Os tratamentos químicos podem ser à base de peróxido de hidrogênio, tratamentos ácidos ou alcalinos.

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um importante componente oxidante por curar lesões no corpo. Assim é importante investigar a interação entre implante e H_2O_2 . No caso de titânio, é muito interessante a supões-se que alguns radicais de hidroxila (os agentes potentes para deterioração celular) se formam da interação com H_2O_2 .

Superfícies de titânio têm mostrado reagir com H_2O_2 produzindo gel de peróxido de hidrogênio^{44,45}. A interação titânio / H_2O_2 funciona como pré-tratamento para precipitação de apatita^{44,45} e resulta na formação de uma camada amorfa de gel de titânia na superfície do titânio, a qual pode melhorar a bioatividade de implante de titânio, induzindo a formação de apatita quando imersa em (SBF) fluido corpóreo simulado⁴⁶.

Segundo Wang et al.⁵⁶ a espessura da camada de gel de titânia depende da

duração do tratamento químico. Um tempo reduzido de tratamentos químicos rende uma fina camada de gel com maior porosidade, porém camadas espessas permitem a deposição de uma maior quantidade de apatita, após imersão em SBF por período de 1 dia. Após a imersão durante 2 dias, as superfícies das amostras são cobertas quase completamente com apatita, independente das densidades das camadas de gel de titânio⁵⁶.

O tratamento ácido tem como objetivo a remoção de óxidos e obtenção de acabamentos superficiais limpos e uniformes. Takeuchi⁵¹ investigou a eficácia da descontaminação de três ácidos, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 , e HCl , e descobriu que HCl é um excelente agente descontaminante, pois pode facilmente dissolver sais de titânio Ti , sem fragilizar a superfície. Condições ácidas geralmente levam a uma fina camada de TiO_2 (<10 nm), no entanto resíduos provenientes de soluções de decapagem são freqüentemente observados. Também é sabido que alguns tratamentos podem levar à incorporação de hidrogênio na região abaixo da superfície de óxido⁵⁰.

Além disso, o tratamento ácido foi usado diversas vezes para combinar outros métodos de tratamento para melhorar as propriedades de titânio e suas ligas. Wen et al.⁵⁷ mostraram que a bioatividade da liga Ti pode ser melhorada empregando-se duas etapas de tratamentos químicos, com HCl e H_2SO_4 , respectivamente, seguido de imersão em uma solução alcalina.

Diniz et al.¹¹ demonstrou a importância do tratamento superficial com HF a 4% e H_2O_2 a 8% em placas de titânio, após o processo de jateamento com alumina (Al_2O_3) para a homogeneização da superfície. Estas soluções retiraram os resíduos de alumina fixadas na superfície do substrato e possibilitaram a suavização da topografia.

➤ Tratamento alcalino

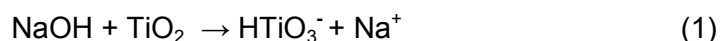
Os tratamentos alcalinos e térmicos foram empregados pela primeira vez por Kim et

al.²¹ para melhorar a bioatividade de biomateriais metálicos. Ao submeterem titânio CP a uma solução de NaOH (5M) a 60°C, durante 24 horas, seguido de um tratamento térmico a 600°C por 1 hora, os autores observaram a formação de uma camada de titanato de sódio microporosa. Quando implantados *in vivo*, essa camada de titanato de sódio estimula a formação de uma camada de apatita biologicamente ativa, capaz de se ligar ao osso.

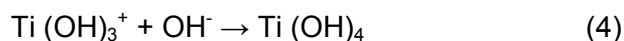
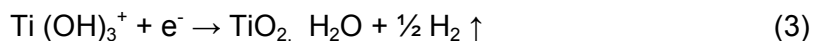
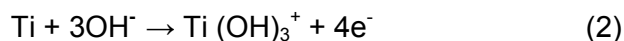
Nessa técnica, inicialmente as amostras são imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 ou 10 M por 24 horas, seguido de lavagem em água destilada e limpeza em ultra-som por 5 minutos e depois secas em estufa a 40° C por 24 horas. Finalmente as amostras são aquecidas entre 600 - 800°C por 1 hora, a uma pressão de 10⁻⁴ a 10⁻⁵ Torr, devido à forte tendência de oxidação do titânio^{19,21,29,30,31,21}. Após os tratamentos, verifica-se a formação de uma estrutura porosa de titanato de sódio sobre a superfície do titânio conforme observado por Nishiguchi et al.⁴¹.

Segundo Lee et al.³² as reações químicas envolvidas no método alcalino podem ser expressas da seguinte forma:

a) Durante o tratamento alcalino, a camada de TiO₂ parcialmente se dissolve na solução alcalina em razão dos ataques de grupos hidroxila.



b) Esta reação ocorre simultaneamente, com a hidratação do titânio,



c) Um ataque à hidroxila do TiO₂ ainda mais hidratado produz hidratos carregados negativamente sobre as superfícies do substrato da seguinte forma:



Estas amostras carregadas negativamente incorporam íons Na⁺ e produzem uma camada de hidrogel de titanato de sódio. Durante o tratamento térmico, a camada de

hidrogel é desidratada e densificada para formar uma camada estável de titanato de sódio.



De acordo com Muller, Muller³⁸ na década de noventa, Abe et al.¹ desenvolveram um procedimento que permite recobrir praticamente qualquer substrato com camada uniforme de apatita biológica. Inicialmente esse procedimento foi empregado sobre titânio, ligas de titânio (Ti - 6Al - 4V) e aço inoxidável SUS 316. Essa técnica consiste em colocar o substrato a ser recoberto em solução sintética (SBF) de composição iônica semelhante a do plasma sanguíneo. Junto ao substrato é colocada placa de vidro bioativo distante cerca de 0,5 mm do substrato. Após 7 dias de imersão a 36,5°C forma-se camada contínua e homogênea de 1 µm de espessura, composta por cristalitos de hidroxiapatita biológica muito finos e de aparência fibrosa e alongada. Por meio de nova imersão, por mais sete dias, em solução 1,5 vezes mais concentrada do que a primeira obteve-se aumento na espessura da camada de até 15 µm³⁸.

Após a imersão em SBF verifica-se que a superfície do titanato de sódio é carregada negativamente e, conseqüentemente, combina-se seletivamente com os íons cálcio (Ca²⁺) carregados positivamente no fluido, formando assim titanato de cálcio²⁴.

Como os íons cálcio se acumulam na superfície, esta se torna carregada positivamente e como resultado, esses íons combinam-se com os íons fosfatos carregados negativamente, formando assim fosfato de cálcio amorfo.

O fosfato de cálcio se transforma espontaneamente em apatita, pois é a fase mais estável no corpo humano⁵². Os fosfatos têm sido identificados como as principais fases que se precipitam durante os testes de bioatividade realizados *in vitro*¹⁴. Muitas fases químicas do fosfato de cálcio estão presentes nos tecidos humanos, como nos dentes e ossos, o que justifica o uso de alguns fosfatos de cálcio como biomateriais. A parte inorgânica do tecido ósseo consiste em uma fase amorfa e uma fase cristalina, a primeira sendo fosfato tricálcio enquanto que a última é hidroxiapatita. A fase amorfa predomina em

ossos novos e é parcialmente transformada em fase cristalina com a idade⁶.

Na Tabela 2 destacam-se as principais fases de fosfatos de cálcio que se precipitam durante os testes de bioatividade realizados *in vitro*, com algumas características importantes. A razão cálcio / fósforo (Ca /P) é um parâmetro importante, pois através desta é possível determinar a fase de fosfato presente e a sua solubilidade. O tipo de fase de fosfato formado vai depender das condições do meio, tais como: temperatura, pH, concentração de íons e razão molar Ca/P. Solubilidade alta requer razão Ca/P inferior a 1,0 enquanto razão próxima de 1,67 significa solubilidade baixa⁵⁴.

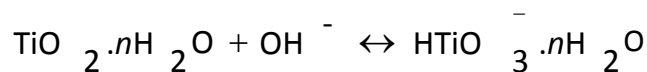
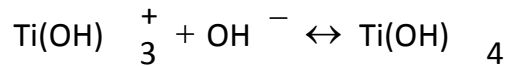
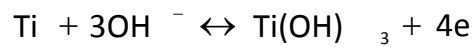
A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é um fosfato de cálcio hidratado, que compõe cerca de 95% da fase mineral dos ossos e dentes humanos. Sua similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos a torna um dos materiais biocompatíveis mais conhecidos, pois favorecem o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondução) e possibilitam ligações químicas entre ela e o tecido ósseo (bioatividade) com a conseqüente proliferação de osteoblastos. Sua superfície permite ainda a interação de ligações do tipo dipolo, possibilitando a adsorção de moléculas de água, proteínas e colágenos, o que induz a regeneração tecidual³⁰.

Na Figura 1 observa-se o esquema da formação da apatita sobre a superfície do titânio. O titânio é coberto com uma camada passiva de óxido de titânio, quimicamente durável. Quando imerso em uma solução aquosa alcalina reage pelo seguinte mecanismo:

- Inicialmente, a camada passiva reage de acordo com a equação:



- Então o substrato reage como segue:



As amostras carregadas negativamente incorporam íons Na^+ formando uma camada de titanato de sódio hidrogel. Quando essa camada é exposta ao SBF, o revestimento de titânio formado por tratamento químico libera íons sódio (Na^+) da camada de titanato de sódio em troca de íons H_3O^+ do fluido, o que aumenta o pH da solução e favorece o processo de nucleação de alguns fosfatos. Os grupos Ti-OH carregados negativamente reagem com íons Ca^{2+} do fluido, formando titanato de cálcio amorfo, que por sua vez reagirão com os íons fósforo, dando origem à camada de apatita.

Assim, conclui-se que o tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) resulta em filme poroso aderente ao substrato, enquanto a imersão em SBF resulta em uma camada de fosfato de cálcio (apatita) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Esse tipo de tratamento pode ser realizado em outros tipos de metais, como por exemplo, nióbio, conforme verificado por Godley et al.¹⁶.

Esta técnica tem sido proposta por apresentar algumas vantagens em relação às demais^{3,36}: a) pode ser realizada em condições fisiológicas; b) a temperatura utilizada fica em torno de 37°C, o que possibilita revestir materiais sensíveis à temperatura como os polímeros; c) apresenta baixo custo; d) pode ser utilizada para revestir materiais que apresentem geometria complexa; e) os revestimentos apresentam boa uniformidade e

adesão, devido à existência de ligação química que é responsável pela união do revestimento ao substrato; f) existe a possibilidade de incorporar moléculas orgânicas, como proteínas, na estrutura dos cristais.

Li et al.³³ estudaram o revestimento da superfície do titânio modificado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) a 5 M por 72 horas a 80°C, e imersão em SBF por 28 dias, obtendo revestimentos de fosfatos de cálcio com espessura na faixa de 30-40 µm. Já Chen et al.⁸ analisaram a formação de apatita sobre a superfície de titânio comercialmente puro (TiCP) tratado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 M por 48 horas a 80°C, seguido por lavagem em água deionizada, e imersão das amostras em fluido corporal simulado (SBF) de acordo com Kokubo et al.^{23,24} por 14 e 28 dias.

Verificaram que nas amostras imersas em SBF por 14 dias ocorreu a formação de partículas esféricas de apatita de 5-10 µm, e as amostras imersas em SBF por 28 dias foram recobertas por partículas esféricas de apatita de 10-20 µm.

Quando o método biomimético é utilizado para revestir implantes metálicos, um dos pontos críticos é a questão do tempo, que é considerado relativamente grande para recobrir todo o substrato. Em função dessa problemática, vários trabalhos têm sugerido alguns tratamentos com o objetivo de diminuir o tempo de formação da apatita, como por exemplo, imergir os substratos em soluções cujas concentrações são maiores que as dos fluidos corpóreos, ou apenas de algumas espécies³.

Habibovic et al.¹⁷ avaliaram o uso de três tipos de soluções de SBF: solução SBF convencional, solução preparada com uma concentração 5x superior e solução com teores de magnésio (Mg^{2+}) e ácido carbônico (HCO_3^-) reduzidos e sem potássio (K^+) e sulfatos (SO_4^{2-}). Os autores concluíram que para o crescimento de camada uniforme de apatita é necessário pré-tratamento térmico antes da imersão em SBF e que as amostras imersas em solução com concentração cinco vezes superior a solução convencional foram as que

apresentaram maior crescimento de fosfato de cálcio.

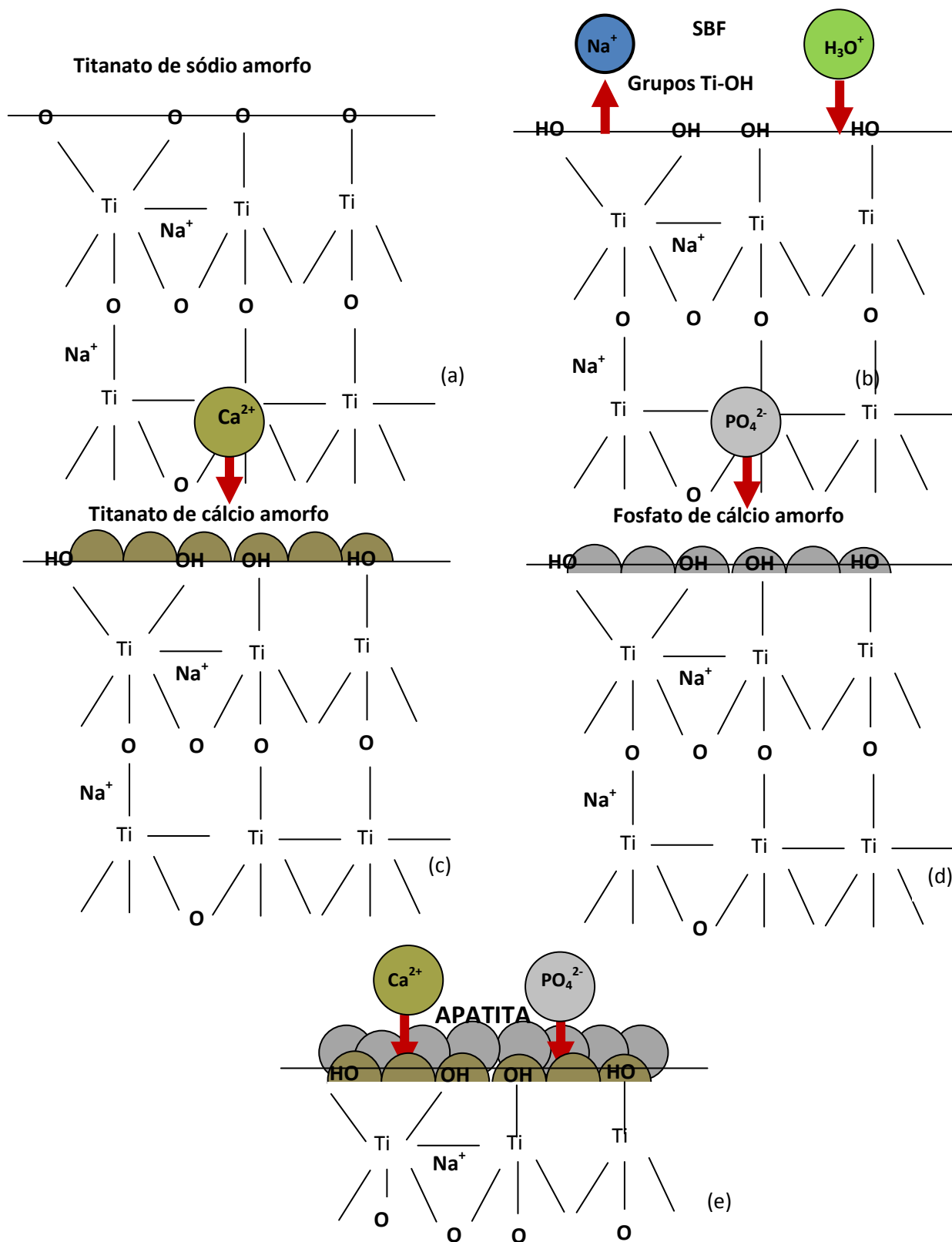


Figura 1 - Representação esquemática da formação da apatita sobre a superfície de titânio tratada com hidróxido de sódio imersa em SBF (adaptado de KOKUBO²³)

Tabela 2 – Características das principais fases de fosfatos de cálcio¹⁴

Nome	Fórmula	Razão molar Ca/P	Solubilidade a 37°C -log (Kps)
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	117,2
Hidroxiapatita deficiente em Cálcio (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	1,5 - 1,67	85,1
Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,2 - 2,2	-
α -Fosfato Tricálcio (α -TCP)	$\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	25,5
β -Fosfato Tricálcio (β -TCP)	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	29,5
Fosfato Octacálcio (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	95,9
Hidrogenofosfato de Cálcio Dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	6,63
Hidrogenofosfato de Cálcio Anidro (DCPA)	CaHPO_4	1,0	7,02

Barrere et al.³ estudaram várias composições de soluções corpórea simulada com o propósito de avaliar a influência dos íons HCO_3^- e NaCl^- (Tabela 3), no processo de mineralização dos fosfatos de cálcio e observaram que a camada de apatita formada sobre a superfície do Ti-6Al-4V variou de acordo com a solução utilizada.

Para as soluções SBF 5x, SBF 5x ($\text{HCO}_3^- \times 0$), SBF 5x ($\text{HCO}_3^- \times 3$) e SBF 5x ($\text{NaCl} \times 3$), o revestimento com fosfato de cálcio (CaP) ocorreu em simultâneo com a precipitação. A camada de fosfato de cálcio apresentou-se densa e com cristais alongados. Tal como os precipitados, a deposição do revestimento foi dependente da composição da solução saturada. Já para a solução SBF 5x ($\text{NaCl}^- \times 0$), devido à baixa força iônica, o revestimento com fosfato de cálcio (CaP) no substrato Ti-6Al-4V ocorreu no prazo máximo de precipitação da solução. Este início súbito de precipitação diminuiu acentuadamente a saturação da solução, e menos espécies iônicas ficaram disponíveis na solução para a

nucleação fosfato de cálcio (CaP) sobre Ti-6Al-4V. A camada de fosfato de cálcio apresentou constituída por cristais menores, e o substrato não foi totalmente revestido.

Tabela 3 - Composição de soluções corpórea simulada³.

Soluções	Varição dos íons HCO_3^- e NaCl^-
SBF 5x	—————
SBF 5x ($\text{HCO}_3^- \times 0$)	Isento de HCO_3^-
SBF 5x ($\text{HCO}_3^- \times 3$)	Concentração de $\text{HCO}_3^- \times 3$
SBF 5x ($\text{NaCl}^- \times 0$)	Isento de NaCl^-
SBF 5x ($\text{NaCl}^- \times 3$)	Concentração de $\text{NaCl}^- \times 3$

Além das soluções cujas concentrações são maiores que as dos fluidos corpóreos, muitos pesquisadores têm estudado o emprego do tratamento alcalino simultâneo ao tratamento térmico para melhorar o crescimento da apatita.

Lee et al.³¹ analisaram amostras da liga Ti-6Al-4V tratadas em hidróxido de sódio (NaOH) a 5M por 24 horas, seguido por tratamento térmico a 600°C e 800°C por 1 hora e imersão em SBF. Os autores verificaram que em ambas as superfícies ocorreram à formação de camada porosa de titanato de sódio, porém após os tratamentos térmicos diferenças significativas foram encontradas. O aquecimento a 600°C proporcionou a formação de filme de titanato de sódio cristalino, o que favoreceu o crescimento de apatita, enquanto o aquecimento a 800°C permitiu crescimento bem menor de apatita.

Wei et al.⁵⁸ estudaram diversos parâmetros de tratamento alcalino com posterior tratamento térmico e imersão em solução SBF, na tentativa de agilizar a formação de apatita na liga Ti-6Al-4V. As amostras foram tratadas em soluções de hidróxido de sódio (NaOH) em concentração 3, 5, 10 e 15M e em temperaturas de 60 ou 80°C; por 1, 3 ou 7 dias. Verificou-se que o melhor tratamento para a liga Ti-6Al-4V ocorreu em solução de NaOH 5M a 80°C por 3 dias. As amostras tratadas nestas condições foram posteriormente submetidas a tratamento térmico a 500, 600 e 700°C por 1 hora, a fim de consolidar a

camada de hidrogel de titanato de sódio e melhorar sua adesão ao substrato. O tratamento térmico realizado a 600°C por 1 hora resultou na melhor adesão e melhor taxa de formação de apatita. Após a imersão em SBF, a formação de apatita sobre a liga Ti-6Al-4V ocorreu em apenas 3 dias, período bem mais curto que os 7 dias relatado por Kim et al.²¹.

Uchida et al.⁵³ demonstraram que a habilidade de formação de apatita em titanato é dependente da estrutura cristalina do titanato. Gel de titanato com estrutura amorfa não induz a formação de apatita em sua superfície após imersão em SBF, enquanto géis com estrutura cristalina (rutilo ou anatásio) induzem a formação de apatita em sua superfície. Além disso, deposição de apatita é mais pronunciada em gel de anatásio que em gel de rutilo.

➤ Energia superficial e molhabilidade

Lim, Donahue³⁴ classificam a energia de superfície e a molhabilidade como características de extrema importância aos implantes dentários, as quais atuarão em contato com meios líquidos.

A aplicação de tratamentos sobre a superfície do titânio pode modificar as propriedades de molhabilidade e o desempenho biológico, além de modificar a topografia de superfície²². Vários estudos têm sido realizados para se tentar explicar a influência da energia de superfície de um material de implante sobre o comportamento celular.

Acredita-se que estas propriedades possuam efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são adsorvidas sobre um substrato, e que a associação de fatores sorológicos com a superfície do material, previamente à deposição local de células, é influenciada pela energia de superfície, que é sensível à rugosidade e topografia da superfície do implante⁵.

A albumina e a fibronectina são proteínas presentes no soro humano que estão envolvidas com a adesão celular, no entanto, como a concentração de albumina é cerca de 100 vezes maior do que a de fibronectina, a albumina é a primeira proteína a chegar sobre

a superfície de um substrato¹⁰.

As superfícies hidrofílicas apresentam, de maneira geral, uma melhor afinidade por células e menor afinidade por proteínas (principalmente albumina) do que superfícies hidrofóbicas²⁸. O aumento da molhabilidade melhora a interação entre a superfície do implante e o meio biológico¹⁰.

A água possui propriedades polares que por meio de pontes de hidrogênio geram fortes interações biológicas em meio aquoso, as quais podem ser repulsivas ou atrativas. O estudo dessas forças pode determinar a adesão de substâncias sobre uma superfície⁵⁵.

A tensão superficial e a energia superficial estão relacionadas ao ângulo de contato (θ), o qual é definido como o ângulo formado pela tangente entre duas interfaces em uma linha trifásica de contato, quando um líquido tem a capacidade de se espalhar sobre a superfície de um substrato²⁰ (Figura 2).

Quando este ângulo é menor que 90° , diz-se que o material possui uma característica hidrofílica; quando é maior que 90° , esse possui uma característica hidrofóbica. Essa propriedade é denominada molhabilidade do material, e está ligada com a energia de superficial do material. Em tecido vivo, como o osso, tem se observado que tanto a hidrofiliidade como a hidrofobicidade influenciam de forma marcante o comportamento celular²¹.

O conceito de energia superficial pode ser compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) estejam em equilíbrio. No entanto, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido (Figura 3), garantindo as superfícies maior energia. A diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia superficial⁵.

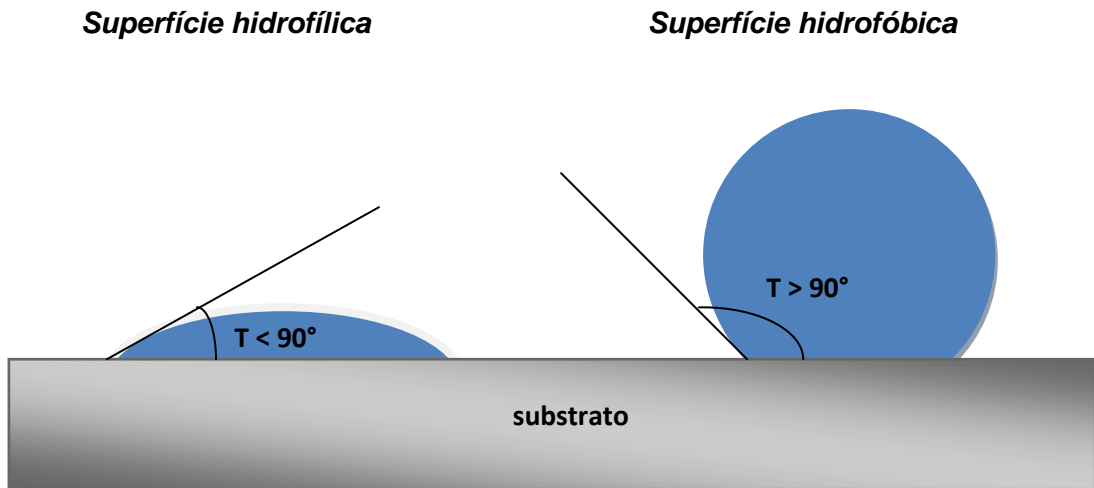


Figura 2 – Representação esquemática do ângulo de contato

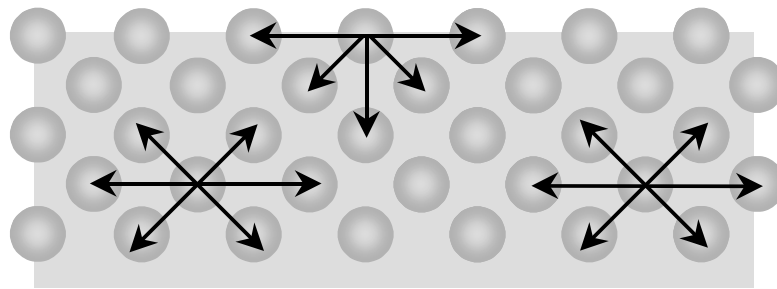


Figura 3 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material

Para se aumentar a molhabilidade pode-se usar dois métodos. Um método envolve o aumento da energia superficial através da incorporação de grupos polares na sua estrutura. O segundo método envolve o princípio da minimização da barreira de energia, através do aumento de rugosidade do material, o que gera um conseqüente aumento a resistência adesiva. Esses dois métodos são complementares e um melhor entendimento dos resultados experimentais é obtido quando eles são combinados¹².

A relação entre o ângulo de contato e a energia superficial livre ocorre de forma inversa em uma mesma superfície. Uma diminuição no ângulo de contato ocorre com o aumento da energia superficial livre, e conseqüentemente, a capacidade de molhabilidade

da superfície torna-se maior³⁵.

Algumas respostas estão sendo obtidas pela compreensão dos fenômenos da interface. O mapeamento das diversas topografias tem sido de grande relevância para entender o comportamento da fixação dos implantes às células⁴⁹. O estudo da molhabilidade e da energia superficial tem sido de grandes auxílios e demonstrado a relevância da hidrofília do titânio.

Segundo Rupp et al.⁴⁸ a rugosidade tende a aumentar a energia de superfície e conseqüentemente a molhabilidade, promovendo maior capacidade hidrofílica dos implantes, fator relevante em relação ao ambiente biológico.

Proposição

3. PROPOSIÇÃO

O propósito deste trabalho foi o estudo da influência da modificação de superfície por tratamento biomimético no grau de molhabilidade de liga experimental Ti-30Ta.

Material e Método

4. MATERIAL E MÉTODO

➤ Processamento da liga

Foram fundidos lingotes da liga Ti-30Ta%p a partir dos elementos puros, de acordo com a seqüência:

- limpeza dos materiais;
- pesagem;
- fusão.

A limpeza foi realizada empregando-se a decapagem química, a partir de solução preparada com reagentes de grau analítico (P.A.Merck) composta por 50ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄), 20ml de ácido fluorídrico (HF), 20ml de ácido nítrico (HNO₃) e 10ml de água destilada. A pesagem na composição escolhida para estudo (Ti-30Ta%p) foi então realizada em balança analítica e a fusão dos elementos em forno a arco voltaico com atmosfera controlada e cadinho de cobre refrigerado (Figura4).

➤ Tratamento térmico da liga

Após a fusão, os lingotes foram encapsulados a vácuo, em tubo de quartzo, para tratamento térmico. Esse tratamento foi realizado em forno tubular (Departamento de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP), com aquecimento a 1100 °C por 24 horas, seguido de resfriamento rápido em água gelada (Figura 5).

Posteriormente ao tratamento térmico foi realizado o forjamento a frio dos lingotes de tal forma que tarugos com 13 mm fossem obtidos. O forjamento foi realizado em uma forja do tipo *swaging* (forjamento rotativo), FENN, utilizando matrizes 6F (2² até 3/8²) e 3F

($1/2^2$ até $1/8^2$), com potência de aproximadamente 30 CV (HP) e velocidade de 1700 rpm, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais, EEL, USP (Figura 6). A cada passe ocorreu troca das matrizes (martelos), causando redução da ordem de 20% no diâmetro das amostras (diâmetro final de 13mm).

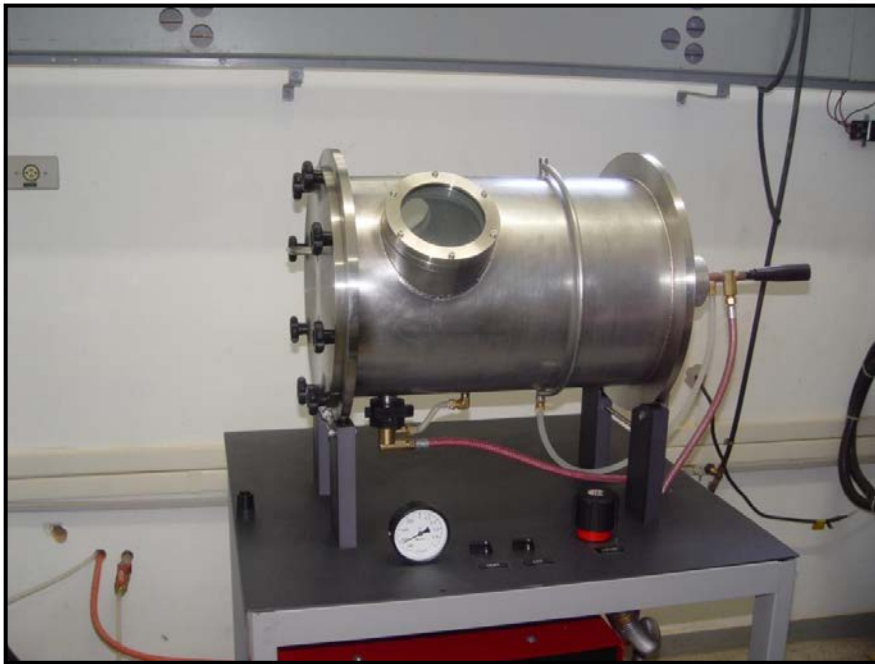


Figura 4 - Forno a arco voltaico empregado no preparo das ligas



Figura 5 - Forno tubular empregado para homogeneização das ligas. Detalhe do lingote encapsulado a vácuo



Figura 6 - Equipamento para forjamento a frio FENN e os martelos.

➤ Usinagem dos discos

Após o forjamento a frio, os tarugos foram usinados, sendo faceada uma de suas faces de tal forma a atingir rugosidade de aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$ (Figura 7). Esse procedimento foi adotado buscando simular as condições encontradas na usinagem de implantes.

A rugosidade (R_a) foi medida utilizando rugosímetro digital (Prazis Rug-03, Mitutoyo, São Paulo) sendo tomados cinco valores em regiões distintas para o cálculo rugosidade média (R_a). Para a usinagem foi utilizado torno CNC Centur 30 Romi, utilizando ferramenta

UBMT 110404-UF 4225 (ISO P25), com avanço de 0,2 mm/volta, profundidade de usinagem de 0,1 mm e velocidade de corte de 70 m/min.

Após cada usinagem, o tarugo faceado foi levado à máquina de corte (Isomet 1000, Buehler) sendo seccionados 20 discos (3mm de espessura e 13 mm de diâmetro) contendo uma face usinada e outra lisa. Posteriormente, as amostras foram lavadas em ultrassom com acetona (P.A. Merck) por 15 minutos e divididas em dois grupos: Grupo I (Controle - Usinado) e Grupo II (Tratado - Tratamento Biomimético)..

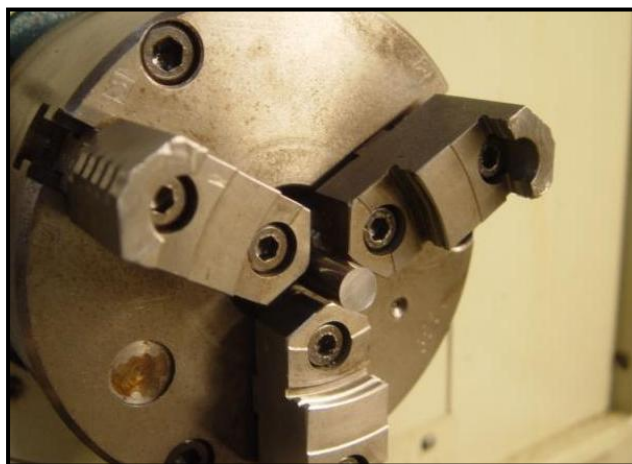


Figura 7- Detalhe do tarugo preso a castanha do torno antes da usinagem

➤ *Tratamento Biomimético - NaOH + Heat treatment (HT) + Simulated Body Fluid (SBF)*

As amostras do Grupo II foram imersas em solução aquosa de NaOH a 0,5M, em banho termostático (TE 184, Tecnal) a 60°C, por 24 horas conforme metodologia adotada por Miyazaki et al.³⁹ para o tântalo C.P. (Figura 8). Após esse período foram lavadas abundantemente em água destilada e secas em estufa (Quimis) a 40°C por 24 horas.

Em seguida os discos foram levados ao forno EDG com aquecimento por resistência elétrica, a 300°C por 24 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min (Figura 9). O resfriamento das amostras foi realizado dentro do forno até a temperatura ambiente.

A composição escolhida para a elaboração do SBF (Simulated Body Fluid) foi a proposta por Barrère et al.³, cuja concentração dos componentes é cinco vezes maior do que a solução original proposta por Kokubo²³(Tabela 4).



Figura 8 - Banho termostatizado (TE 184, Tecnal)



Figura 9 - Forno EDG com aquecimento por resistência elétrica.

Os reagentes foram dissolvidos em água destilada (900 ml), mantida a 36,5°C com auxílio de mesa aquecedora, com agitação magnética. A adição do Tris (hidroximetil - aminometano) foi feita após a dissolução dos reagentes e até que a solução atingisse pH de 7.45, medido com auxílio de peagômetro. A seguir, a solução foi colocada em balão volumétrico e seu volume completado com água destilada até 1000 ml.

Os discos foram imersos em 30 ml de SBF, em tubo Falcon, com a superfície usinada paralela ao fundo do tubo conforme representado na Figura 10. Os tubos foram colocados em mesa agitadora (Tecnal TC- 420) a 36,5 °C com rotação de 175 rpm durante 24 horas (Figura 11). Após esse período as amostras foram retiradas, lavadas em ultrassom com água destilada por 10 minutos e secas em estufa a 50°C por 24 horas.

Tabela 4 - Composição SBF 5x (Barrère et al.²³)

Componente	Quantidade (g/l)
NaCl	40,0
MgCl₂. 6H₂O	1,52
CaCl₂. 2H₂O	1,84
Na₂HPO₄. 2H₂O	0,89
NaHCO₃	1,76

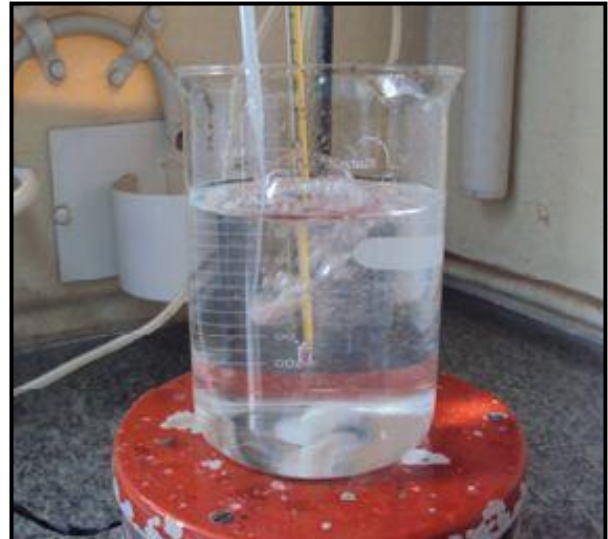


Figura 10 - Preparo do SBF com inserção de CO_2 (A) início e (B) final do preparo



Figura 11- Detalhe das amostras imersas em SBF utilizando funil para homogeneização do depósito da apatita

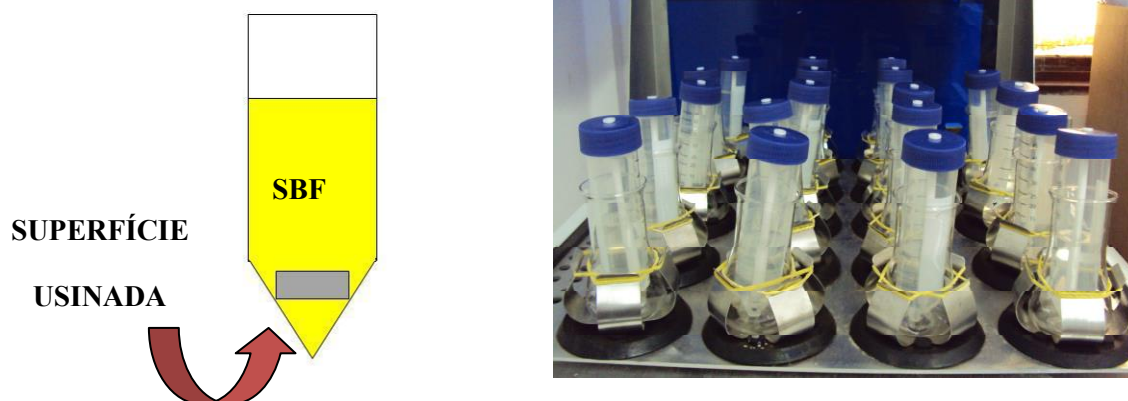


Figura 12 - Representação esquemática da amostra no tubo Falcon; montagem dos tubos em uma mesa agitadora

➤ Análise do grau de molhabilidade

A análise do ângulo de contato foi realizada utilizando Goniômetro automatizado (Ramé-Hard Instrument Co.–modelo-Advanced Goniometer model n° 300-F1, Serial n° 709262) (Figura 13). O equipamento possui câmera acoplada, a qual captura a imagem da gota sendo depositada sobre a amostra, por meio de dispositivo semelhante a conta-gotas. O perfil desta gota é determinado por meio programa de computado (software) que calcula o ângulo de contato da superfície.

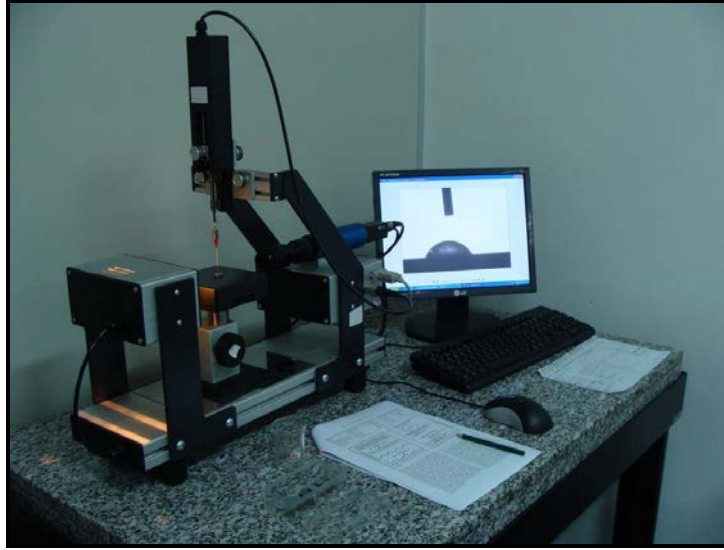


Figura 13 - Equipamento empregado para medida do ângulo de contato

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das médias das medidas do ângulo de contato dos Grupos I e II estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Valores obtidos para os ângulos de contato (°)

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10
Controle	81.5	82.3	81.7	83.1	81.4	81.4	82.1	83.0	81.6	82.9
Tratado	11.5	11.2	11.1	11.6	10.9	10.9	10.8	10.8	10.9	11.1

Tabela 6 - Médias das medidas do ângulo de contato (°)

Amostras	Ângulo de Contato
Grupo I (Controle - Usinado)	82,1± 0,72
Grupo II (Tratado – Tratamento Biomimético) (NaOH + HT + SBF)	11,08±0,20

Como a relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade ocorre de forma inversa em uma mesma superfície, uma diminuição deste ângulo eleva a capacidade de molhabilidade da superfície³⁴.

A Figura 14 mostra a imagem da gota de água sobre a amostra no Grupo Controle (Grupo I). Na Figura 15 pode ser observada a imagem da gota de água sobre amostra do Grupo II (tratamento biomimético). A observação das imagens permite afirmar que existe coerência entre as mesmas e os resultados numéricos coerência obtidos para as medidas do ângulo de contato e listados nas Tabelas 5 e 6.

A molhabilidade é uma medida macroscópica que permite a determinação da energia de superfície de um determinado material. Para isso, uma gota de uma dada solução é pipetada sobre uma determinada amostra em estudo. Após a deposição da gota observa-se a forma da gota e a curvatura da mesma, ou seja, o ângulo de contato. Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado.

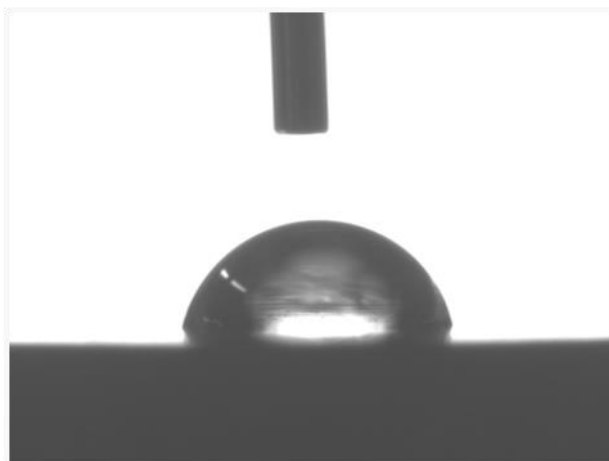


Figura 14 - Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta: (Grupo I - Controle)

Pela medida do ângulo da curvatura pode-se relacionar ângulo de contato com a tensão superficial apresentada pelo material em relação à solução empregada. O aumento no ângulo de contato, que corresponde à menor tensão superficial apresentada, significa menor aderência da solução aos materiais empregados. O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das amostras na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.



Figura 15 - Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta: (Grupo II - Tratado)

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que o tratamento biomimético permitiu maior hidrofiliabilidade da liga Ti-30Ta, com redução no valor do ângulo de contato de $82,1^\circ$ para $11,8^\circ$. Este resultado está de acordo com os estudos realizados por Chen et al. ⁸ para o Ti CP.

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Com base na metodologia empregada e a partir dos dados e resultados coletados é possível concluir:

- No Grupo Controle (espécimes usinados) os valores obtidos para o ângulo de contato foram maiores;
- No Grupo Controle (espécimes usinados) obteve-se menor grau de molhabilidade;
- No Grupo Controle (espécimes usinados) obteve-se maior tensão superficial;
- No Grupo Tratado (espécimes tratados biomimeticamente) os valores obtidos para o ângulo de contato foram menores;
- No Grupo Tratado (espécimes tratados biomimeticamente) obteve-se maior grau de molhabilidade;
- No Grupo Tratado (espécimes tratados biomimeticamente) obteve-se menor tensão superficial.

Referências

7. REFERÊNCIAS

1. Abe Y, Kokubo T, Yamamuro T. Apatite Coating on Ceramics, Metals and Polymers utilizing a Biological Process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1990; 1:233-8.
2. Andrade MC, Sader MS, Filgueiras MRT, Ogasawara T. Microstructure of ceramic coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment. *J Mater Sci Mater Med*. 2000;11:751-5
3. Barrere F, Van Blitterswijk CA, De Groot K, Layrolle P. Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBFx5 solution. *Biomaterials*. 2002; 23:1921-30.
4. Baumann B, Rader CP, Seufert J, Nöth U, Rolf O, Eulert J, Jakob F. Effects of polyethylene and TiAlV wear particles on expression of RANK, RANKL and OPG mRNA. *Acta Orthop Scand*. 2004;75:295-302.
5. Boyan BD, Hummert TW, Dean DD, Schwartz Z. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. *Biomaterials*. 1996; 17(2):137-46.
6. Branemark PI. Osseointegration and its experimental back-ground. *J Prosthet Dent* 1983;50(3):399-410.
7. Branemark PI, Adell R, Albrektsson T, Lekholm U, Lundkvist S, Rockler B. Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness. *Biomaterials*. 1983;4:25-8.
8. Chen X , Li ANY, Lin J, Hodgson PD, Wen C. Effect of Surface Roughness of Ti, Zr, and TiZr on Apatite Precipitation From Simulated Body Fluid *Biotechnology and Bioengineering*. 2008; 101: 378-87.
9. Cooper LF, Masuda T, Whitson S W. Formation of mineralizing osteoblast cultures on machined, titanium oxide grit-blasted, and plasma sprayed titanium surfaces. *Int J Oral Maxillofac Implant*. 1999; 14: 37-47.

10. Deligianni DD, Katsala N, Ladas S, Sotiropoulou D, Amedee J, Missirlis YF. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and protein adsorption. *Biomaterials*. 2001; 22:1241-51.
11. Diniz MD, Fernandes MH, Soares GA. Influência da Micromorfologia da Superfície de Titânio Sobre o crescimento In Vitro e a Diferenciação de Osteoblastos da Medula Óssea Humana. *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica*. 2000. Florianópolis, Brasil.
12. Dorai R, Kushner MJ. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges *J Phys D Appl Phys*. 2003; 36: 366
13. Dorfman M R. Thermal Spray. *Advanced Materials & Processes*. 2002; 160:66-8.
14. Dorozhkin SV, Epple M. Biological and medical significance of calcium phosphate. *Chem Int Education*. 2002; 41:3130-46.
15. Ferdjani, S. et al. Phosphorus implantation in titanium: application to calibration analysis. *J. Alloys Compounds*. 1991; 177:265-72.
16. Godley R, Starosvetsky D, Gotman I. Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2004;15: 1073-7.
17. Habibovic P, Barrère F, Van Blitterswijk CA, Groot K, Layrolle P. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85:517-22.
18. Hanawa T, Ota M. Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution, *Biomaterials*. 1991; 12: 767-74.
19. Hench LL. *Biomaterials: a forecast for the future*. *Biomaterials*. 1998; 19: 1419-31.
20. Iupac. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-)

21. Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura T. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1996; 32:409-17.
22. Kilpadi DV, Weimer JJ, Lemons JE. Effect of passivation and dry heatsterilization on surface energy and topography of unalloyed titanium implants. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 1998; 135: 89-101.
23. Kokubo T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. *Acta Biomaterialia*. 1998; 46:2519-27.
24. Kokubo T, Takadaman H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*. 2006; 27:2907-15.
25. Krupa, D. et al. Effect of phosphorous-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials*. 2002; 23:3329-40.
26. Krupa, D. et al. Effect of dual ion implantation of calcium and phosphorous on the properties of titanium. *Biomaterials*. 2005;26:2847-56.
27. Lausmaa J in: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. *Titanium in Medicine*. Springer. 2001;2001: 231-66.
28. Lampin M, Warocquier-Clerout R, Legris C, Degrange M, Sigot-Luizard MF. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion and cell migration. *J Biomed Mater Res*. 1997;36:99-108.
29. Legeros RZ. Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monographs in Oral*. 1991;15
30. Legeros, R. et.al., *Bioceramics - tissue interfaces: characterization of ultrastructural properties* proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine Philadelphia. 1993; 11:79-84.
31. Lee CM, Ju CP, Chern Lin JH. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Oral Rehabil*. 2002;29:314-22.

32. Lee WS, Lin CF, Chen TH, Hwang HH. Effects of strain rate and temperature on mechanical behaviour of Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al alloy. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008;1:336-44.
33. Li F, Feng QL, Cui FZ. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. *Surface & Coatings Technology.* 2002;154:88-93.
34. Lim YJ, Donahue, H.J. Biomaterials characteristics important to skeletal tissue engineering. *Journal of Musculoskeletal and Neuronal Interactions.* 2004;4:396-98.
35. Lim YJ, Oshida Y. Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials. *Biomed Mater Eng.* 2001;11:325-41.
36. Liu X, Chu PK, Chuanxian D. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R.* 2004; 47: 49-121.
37. Lucchini JP, Aurelle JL, Therin M, Donath K, Becker W. A pilot study comparing screw-shaped implants. Surface analysis and histologic evaluation of bone healing. *Clin Oral Implants Res.* 1996; 7:397-404.
38. Müller L, Müller FA. Preparation of SBF with different HCO₃ - content and its influence on the composition of biomimetic apatites. *Acta Biomaterialia.* 2006 ;2:181-9.
39. Miyazaki T, Kim HM, Kokubo T. Induction and acceleration of bonelike apatite formation on tantalum oxide gel in simulated body fluid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2001; 21:83 - 8.
40. Nguyen HQ, Deporter DA, Pilliar RM, Valiquette N, Yakubovich R. The effect of solgel formed calcium phosphate coatings on bone ingrowth and osteoconductivity of porous-surfaced Ti alloy implants. *Biomaterials.* 2004;25:865-76.
41. Nishiguchi S, Kato H, Neo, M, Oka M, Kim HM, Kokubo T. Alkali- and heat-treated porous titanium for orthopedic implants. *J Biomed Mater Res.* 2001;54:198-208.

42. Oliveira PT, Nanci A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. *Biomaterials*. 2004;25:403-13.
43. Ong JL, Lucas LC. Auger electron spectroscopy and its use for the characterization of titanium and hydroxyapatite surfaces. *Biomaterials*. 1998;19:455-64.
44. Otsuki B, Takemoto M, Fujibayashi S, Neo M, Kokubo T, Nakamura T. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants. *Biomaterial* 2006;27:5892-900.
45. Pan J, Liao H, Leygraf C, Thierry D, Li J. Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment. *J Biomed Mater Res*. 1998 ;40:244-56.
46. Peltola T, Päätsi M, Rahiala H, Kangasniemi I, Yli-Urpo A. Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro. *Biomed Mater Res*. 1998; 41:504-10.
47. Pham MT, Maitz MF, Matz W, Reuther H, Richter H, Steiner G. *Thin Solid Films* 2000, 1, 379.
48. Rupp F, Scheideler L, Olshanska N, de Wild M, Wieland M, Geis-Gerstorfer J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *Biomed Mater Res A*. 2006;76:323-34.
49. Sader MS, Balduino A, Soares Gde A, Borojevic R. Effect of three distinct treatments of titanium surface on osteoblast attachment, proliferation, and differentiation. *Clin Oral Implants Res*. 2005 ;16:667-75.
50. Taborelli M, Jobin M, Francois P, Vaudaux P, Tonetti M, Szmuklermoncler S, Simpson JP, Descouts P. Influence of surface treatments developed for oral implants on the

- physical and biological properties of titanium. *Clinical Oral Implants Research*. 1997; 8:208-16.
51. Takeuchi M, Abe Y, Yoshida Y, Nakayama Y, Okazaki M, Akagawa Y. Acid pretreatment of titanium implants. *Biomaterials*. 2003 ;24:1821-7.
 52. Tung MS. *Calcium Phosphate in Biological and Industrial System*, Kluwer Academic Publishers, 1998.
 53. Uchida M, Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nakamura T. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2003; 64: 164 -70.
 54. Vallet-Regi M, Gonzalez-Calbet JM. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004; 32:1-31.
 55. Van Oss CJ, Wu W, Docoslis A, Giese RF. The interfacial tensions with water and the Lewis acid-base surface tension parameters of polar organic liquids derived from their aqueous solubilities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* . 2001;20:87-91.
 56. Wang XJ, Li YC, Lin JG, Yamada Y, Hodgson PD, Wen CE. In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies. *Acta Biomaterialia*. 2008; 4:1530–35.
 57. Wen HB, De Wijn JR, Liu Q, De Groot K. A simple method to prepare calcium phosphate coatings on Ti6Al4V. *J Mater Sci: Mater Med*. 1997;8:765-70.
 58. Wei M, Uchida M, Kim KM, Kokubo T, Nakamura T. Apatite forming ability of calcium-containing titania. *Biomaterials*. 2002; 23: 167 – 72.
 59. Wennerberg A, Albrektsson T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*. 2000; 15:331-34.
 60. Wieser E. et al. Modification of titanium by ion implantation of calcium and/or phosphorus. *Surf Coat. Technol*.1999; 111:103-9.

