UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José dos Campos
Instituto de Ciência e Tecnologia

CHARLES JOURDAN ALBERTI

EFEITO DA TEMPERATURA DE ATAQUE QUÍMICO NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V USADA EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

2018

CHARLES JOURDAN ALBERTI

EFEITO DA TEMPERATURA DE ATAQUE QUÍMICO NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V USADA EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Programa em CIÊNCIA E TECNOLOGIA APLICADA À ODONTOLOGIA.

Área de Inovação Tecnológica Multidisciplinar com ênfase em Odontologia.

Linha de pesquisa: Inovação tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Gonçalves dos Reis

Coorientador: Dr. Eduardo Saito

São José dos Campos

2018

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2018]. Disponível em http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Alberti, Charles Jourdan
Efeito da temperatura de ataque químico na superfície da liga Ti6Al4V usada em aplicações biomédicas / Charles Jourdan Alberti. - São José dos Campos : [s.n.], 2018.
75 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Aplicada à Odontologia - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2018.
Orientador: Adriano Gonçalves Dos Reis
Coorientador: Eduardo Saito

1. Ti6Al4 . 2. Modificação de superfície. 3. Ataque químico. I. Dos Reis, Adriano Gonçalves, orient. II. Saito, Eduardo, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática, ICMC/USP
com adaptações - STATI, STRAUD e DTI do ICT/UNESP.
Renata Aparecida Couto Martins CRB-8/8376

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adriano Gonçalves dos Reis
Universidade Estadual Paulista (Unesp)
Instituto de Ciência e Tecnologia
Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Rodrigo Máximo de Araújo
Universidade Estadual Paulista (Unesp)
Instituto de Ciência e Tecnologia
Campus de São José dos Campos

Dr. João Paulo Barros Machado
Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE)
Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Unidade São José dos Campos

São José dos Campos, 03 de julho de 2018.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado ao meu pai, Rigoberto Alberti, que desde sempre foi a minha base para tudo nesta vida. Tenho feito todo o possível para agradecer cada segundo gasto por ele, tanto do tempo que dedicou de sua própria vida por mim até a boa educação que tive o privilégio de receber dele, primeiramente em casa e depois em bons colégios e faculdades por ele financiados. Dedico também a uma pessoa que nesta reta final de mestrado tem feito a diferença em minha vida, minha namorada, Priscila Menezes.

AGRADECIMENTOS

Venho com muito carinho aqui agradecer a uma lista de pessoas e instituições que de diferentes maneiras foram importantes para que esse trabalho fosse concluído e que os resultados aqui obtidos fossem relevantes.

Ao Prof. Dr. Adriano Gonçalves do Reis do ICT/UNESP pela orientação.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Máximo de Araújo do ICT/UNESP pelos ensinamentos na área de odontologia.

Ao Prof. Dr. João Paulo Barros Machado do LAS/INPE pelos ensinamentos na área de caracterização microestrutural.

Ao Dr. Eduardo Saito do ICT/UNIFESP pelos ensinamentos na área de corrosão.

Ao Departamento de Engenharia Ambiental do ICT/UNESP pela preparação da solução piranha e ataque da liga de Ti6Al4V.

Ao Laboratório de Pesquisa de Materiais Dentários do Departamento de Materiais odontológicos e Prótese do ICT/UNESP, em especial à Dra. Thaís Cachuté Paradella, pelas análises de MEV/EDS.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE pelas análises de perfilometria e MEV/FEG.

Ao ICT/UNIFESP pelas análises de DRX e MEV e pelos ensaios de corrosão.

Ao Laboratório de Bioengenharia do ICT/UNESP pelas análises de molhabilidade.

Ao CNPQ (Projeto Universal 403070/2016-3) pelo suporte financeiro para realização deste projeto de pesquisa.

"*One problem with our current society is that we have an attitude towards education as if it is there to simply make you more clever, make you more ingenuous... Even trough our society does not emphasize this, the most important use of knowledge and education is to help us understand the importance of engaging in more wholesome actions and bringing about discipline within our minds. The proper utilization of our intelligence and knowledge is to effect changes from within to develop a good heart.*" Dalai Lama

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....7
RESUMO.....8
ABSTRACT.....9
1 INTRODUÇÃO.....11
2 PROPOSIÇÃO.....22
3 MATERIAL E MÉTODOS.....23
3.1 Corte e preparação metalográfica dos CDPs de Ti6Al4V.....23
3.2 Preparação da solução piranha e ataque químico dos CDPs.....24
3.3 Caracterização microestrutural.....25
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....26
3.3.2 Perfilometria óptica.....26
3.3.3 Difração de Raios X.....27
3.3.4 Molhabiliade.....27
3.3.5 Resistência a Corrosão.....28
4 RESULTADO.....30
4.1 Alteração na textura da superfície.....30
4.2 Alteração da química da superfície.....39
4.3 Alteração da molhabilidade da superfície.....41
4.4 Resistência a corrosão.....43
4.4.1 Polarização potenciodinamica em meio SBF.....43
4.4.2 Electroscopia de impedância de eletroquímica (EIE).....48
5 DISCUSSÃO.....61
6 CONCLUSÀO.....67
REFERÊNCIAS.....68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AS	Jateamento + Ataque Acido
CDP	Corpo de Prova
DRX	Difração de Raios X
E_a	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HA	Hidroxiapatita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Minipits	Mini cavidades
Nanopits	Nano cavidades
Nanoporoso	Rugosidade até 100 nanometros
nm	Nanometro
RMS	Rugosidade Media Quadrática
SA	*Sandblasted. Acid-etched*
SBF	*Simulated Body Fluid (Fluído Corpóreo Simulado)*
SLA	*Sandblasted, Large Grit, Acid-etched*
STP	Plasma-Spray de Titânio
µm	Micrometro

Alberti CJ. Efeito da temperatura de ataque químico na superfície da liga Ti6Al4V usada em aplicações biomédicas [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2018.

RESUMO

A modificação da superfície dos implantes é alvo de inúmeros estudos com o intuito de desenvolver alterações microestruturais no titânio e suas ligas que possam acelerar o processo de osseointegração. O futuro da implantodontia está atualmente vinculado a estas futuras descobertas. O titânio e suas ligas são amplamente utilizadas em aplicações biomédicas devido às suas propriedades de biocompatibilidade e mecânicas. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito nas propriedades físico-químicas de superfície da liga de Ti6Al4V após o ataque com solução piranha nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C num tempo constante de 30 min. Para caracterização da superfície foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X, perfilometria óptica, difração de raios X e molhabilidade. Além disso foram realizados ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados demonstraram que é possível alterar a textura, a rugosidade da superfície e a resistência à corrosão da liga com a variação da temperatura de ataque químico. O tratamento de superfície proposto não alterou a molhabilidade, que se manteve hidrofílica, nem a química da superfície, que se manteve formada principalmente por TiO_2 amorfo. A rugosidade e a área da superfície aumentaram exponencialmente com o aumento da temperatura, que pode estar relacionado com o aumento da cinética de reação. Pôde-se obter uma textura tridimensional do tipo esponja com formação de nano e micropits, de acordo com a temperatura de tratamento. Houve um aumento da resistência à corrosão com o aumento da temperatura de tratamento, que pode estar associado com o aumento da espessura do óxido formado. Considerando que tais propriedades são resultados indiretos de potencial sucesso na osseointegração de um implante dentário, o tratamento de superfície da liga de Ti6Al4V com o uso de solução piranha com o controle da temperatura de ataque é um método atrativo e com grande potencial para ser comercialmente aplicado pela indústria de produção de implantes dentários.

Palavras-chave: Ti6Al4V. Modificação de superfície. Ataque químico.

Alberti CJ. Effect of etching temperature on the Ti6Al4V alloy surface used in biomedical applications [dissertation]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2018.

ABSTRACT

The surface's modification of the implants is the subject of numerous studies with the intention of developing microstructural changes in titanium and its alloys that can accelerate the osseointegration process. The future of implantology is currently linked to these future discoveries. Titanium and its alloys are widely used in biomedical applications because of their biocompatibility and mechanical properties. Thus, the objective of this work is to evaluate the effect on the surface physicochemical properties of the Ti6Al4V alloy after the piranha solution attack at temperatures of 25 °C, 40 °C and 60 °C at a constant time of 30 min. To characterize the surface were used the techniques of scanning electron microscopy with dispersive energy X-ray spectroscopy, optical profilometry, X-ray diffraction and wettability. In addition, corrosion tests were carried out by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that it is possible to change the texture, surface roughness and corrosion resistance of the alloy with the variation of the etching temperature. The proposed surface treatment did not alter the wettability, which remained hydrophilic, nor the surface chemistry, which remained mainly amorphous TiO_2. Roughness and surface area increased exponentially with increasing temperature, which may be related to the increase in reaction kinetics. It was possible to obtain a sponge-like three-dimensional texture with formation of nano and micropits, according to the treatment temperature. There was an increase in corrosion resistance with increasing treatment temperature, which may be associated with the increased thickness of the oxide formed. Considering that such properties are indirect results of potential success in the osseointegration of a dental implant, the surface treatment of the Ti6Al4V alloy with the use of piranha solution with the control of the attack temperature is an attractive method and with great potential to be commercially applied by the dental implant production industry.

Keywords: Ti6Al4V. Surface modification. Chemical etching.

1 INTRODUÇÃO

O sucesso da reabilitação com implantes ósseos integráveis está mais do que bem documentada e comprovada com altas taxas de sucesso, mesmo com reabilitações em osso tipo IV (Aaalam, Nowzari, 2005; Lee et al., 2005).

Durante a osseointegração existe influência do comportamento biológico do material, do formato, do tamanho (Aaalam, Nowzari, 2005) e superfície do implante (Novaes et al., 2010), além da técnica e densidade óssea, devendo-se respeitar o período de cicatrização de acordo com técnica cirúrgica executada e tipo do implante utilizado.

A superfície dos implantes dentários é um fator importante para que ocorra a osseointegração. Na osseointegração ocorre um contato direto entre osso e a superfície do implante, devido a isto a correlação qualidade/quantidade óssea da osseointegração está relacionada com as propriedades da superfície do implante (Albrektsson, Wennerberg, 2004a).

Desde a década de 80 estudos têm mostrado que um dos fatores particularmente importantes para a osseointegração é a influência da qualidade da interface osso-implante pela rugosidade da superfície do implante. O parâmetro interface osso-implante tem sido confirmado desde então (Albrektsson, Wennerberg, 2004b; Wennerberg, 2006).

Dentre as propriedades relacionadas à superfície do implante, as mais importantes são: topografia, química de superfície, carga superficial e molhabilidade. Estas propriedades são resultados indiretos de potencial sucesso na osseointegração do implante (Albrektsson, Wennerberg, 2004; Rosa et al., 2012).

A modificação da superfície dos implantes é o alvo de inúmeros estudos com o intuito de desenvolver alterações microestruturais no titânio, no intuito de

acelerar o processo de osseointegração (Cordioli et al., 2000; Teixeira, 2009).

O estudo da topografia da superfície de implantes quanto ao grau de rugosidade e a orientação das irregularidades da superfície tem o objetivo de conferir a real influência de reparação e regeneração. Este é o objetivo de várias publicações e estudos (Novaes et al., 2010; De Brandão, 2010).

Pesquisas relacionadas à morfologia, topografia, rugosidade, composição química e energia de superfície têm buscado ampliar a gama de aplicações possíveis de implantes dentários em pacientes que apresentam osso tipo IV (Cooper, 2000; Albrektsson, Wennerberg, 2006; Novaes et al., 2010).

Modificações da rugosidade superficial podem apresentar também vantagens de característica física, como melhores resultados em relação à força de ancoragem e travamento mecânico nos estágios iniciais da osseointegração, induzindo melhor resposta do tecido ósseo do que implantes somente lisos (Shalabi et al., 2006; Goiato et al., 2014; Wennerberg, Albrektsson, 2011).

A superfície é a primeira parte do implante a interagir com o organismo, e, portanto, os métodos para aumentar a compatibilidade tecidual e a osseointegração nos implantes representam o foco das atuais pesquisas sobre o tema. A maioria dos implantes dentários disponíveis no mercado apresentam eficácia clínica comprovada maior que 95 % (Faeda et al., 2009).

Atualmente, sabe-se que as técnicas de tratamento superficial podem influenciar várias etapas do processo de desenvolvimento e estabelecimento da osseointegração, tanto na diferenciação das células presentes na interface osso-implante, como no tipo de osteogênese e na quantidade de matriz óssea calcificada depositada na superfície do implante (Teixeira, 2004).

Devido a intenção de se acelerar a osseointegração, modificações de superfície são estudadas e desenvolvidas. Estes métodos de modificação são classificados em mecânicos, químicos e físicos, segundo o mecanismo de formação da camada formada na superfície do material. As superfícies dos

implantes podem ser tratadas por métodos de adição ou subtração. Nos métodos de adição, é aplicado um recobrimento à superfície do implante, que pode ser do mesmo material do corpo do implante ou não; enquanto que nos métodos de subtração, uma camada da superfície do implante é removida (Liu et al., 2004).

As características da superfície dos implantes de titânio podem ser modificadas por métodos de adição (plasma spray de titânio, plasma spray de hidroxiapatita - HA) para aumentar a área de superfície e proporcionar uma macrotopografia mais complexa, e por métodos de subtração (jateamento, ataque ácido, oxidação anódica e tratamento por laser) os quais têm sido utilizados para aumentar a área da superfície alterando a microtopografia, ou textura da superfície (Le Guéhennec et al., 2007).

Na técnica de tratamento de superfície por Plasma-Spray de Titânio (SPT) a modificação é feita com jateamento de pó de titânio em uma pistola de plasma, em alta temperatura, com a intenção que partículas de titânio sejam projetadas e fundidas sobre a superfície do implante, formando um filme de aproximadamente 50 μm de espessura. O revestimento resultante tem uma média de 7 μm de rugosidade. Atualmente, há um consenso sobre as vantagens clínicas na utilização de implantes com superfície moderadamente rugosa (na escala micrométrica) ao invés de usar implantes com superfície de plasma-spray de titânio (Novaes et al., 2010).

Desde 1980 o método mais utilizado para o recobrimento de implantes de titânio foi por fosfato de cálcio (CaP), via plasma Spray de Hidroxiapatita (HA) (Becker et al., 2000). A superfície plasma spray de hidroxiapatita está em desuso na atualidade devido ao seu alto custo de fabricação e por estudos in vivo terem demonstrado a delaminação da camada de hidroxiapatita, embora este material bioativo tenha um promissor efeito osseoindutor (Novaes et al., 2004; Bueno et al., 2011).

No jateamento de partículas, o implante é bombardeado por partículas de

tamanho variados, tais como silício, óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2), fosfato de cálcio (CaP) e vidro, criando por meio de abrasão uma superfície com ranhuras irregulares, as quais podem variar de acordo com o tamanho e forma das partículas e também pelas condições do jateamento (pressão, distância do bico do jato à superfície do implante, tempo de jateamento). Este método produz superfície com rugosidades que podem variar entre 1,2 e 2,2 μm. O jateamento de partículas é uma técnica simples, de baixo custo, que, como o próprio nome sugere, consiste em aspergir partículas de um determinado material, geralmente óxidos, sobre a superfície do implante, resultando em cavitações ou ranhuras irregulares de profundidade maior do que em outras técnicas por subtração (Aparicio et al., 2003; Ivanoff et al., 2001; Fernández et al., 2003). Alguns estudos de superfícies jateadas encontraram indicações de uma ótima rugosidade. A literatura comparou superfícies jateadas de diferentes rugosidades (Ra de 0,6 a 2,1 μm) com implantes de superfície usinada. As superfícies jateadas apresentaram uma resposta óssea mais intensa do que os implantes de superfície lisa, após até um ano de implantação em osso de coelho. A resposta óssea mais evidente, em termos de pico de torque de remoção e contato osso-implante, foi encontrada pela superfície jateada com valor de Ra= 1,5 μm, apresentando aumento na área de superfície de 50%. A literatura ainda não chegou à um consenso do valor ideal de rugosidade, e este tem sido um fator de estudo por pesquisadores da área (Wennerberg et al., 1995, 1996a, 1996b, 1996c, 1997a, 1997b, 1998).

Embora o titânio seja um material resistente à corrosão, alguns ácidos podem ser usados para criar porosidades na superfície, removendo assim uma pequena quantidade de material, modificando a superfície. O tratamento de superfície por ataque ácido é realizado por subtração, onde a aplicação de ácidos (sulfúrico, clorídrico, nítrico, fluorídrico e combinações) sobre a superfície do titânio produz microporosidades, com rugosidade média de 1,3 μm. Tais

superfícies, por apresentarem uma rugosidade na escala micrométrica, apresentam uma melhor osseointegração que os implantes lisos. Um pré-tratamento ácido é frequentemente utilizado para a remoção de óxidos e contaminantes, com o intuito de se obter uma superfície limpa e uniforme.

Recentemente, os métodos de ataque ácido têm sido melhorados com o intuito de aumentar a adesão celular e a formação óssea na superfície dos implantes. Um exemplo são os ataques ácidos realizados em temperaturas elevadas, os quais são capazes de gerar uma superfície com microporos homogêneos, resultando em uma elevada área de contato osso–implante (Le Guéhennec et al., 2006). O ataque ácido pode acarretar em uma fragilização do titânio, causado pela incorporação de hidrogênio ao material, resultante das reações do ácido fluorídrico com o óxido de titânio, resultando em micro trincas na sua superfície, as quais podem reduzir a resistência à fadiga do implante (Liu et al., 2004; Le Guéhennec et al., 2006). Atualmente, muitos fabricantes utilizam o ataque ácido em combinação com outra técnica de tratamento superficial, para obtenção de implantes com superfícies híbridas, possuindo características simultâneas de macro e micro textura (Le Guéhennec et al., 2006; Lemons, Misch, 2000; Teixeira, 2004).

Na técnica de oxidação anódica e passivação, os implantes oxidados são preparados com uma camada de óxido mais espessa, normalmente obtida por tratamento térmico ou com o implante colocado como um ânodo em uma célula galvânica com um eletrólito adequado. Depois de passar corrente através da célula galvânica, a superfície de óxido cresce a partir do estado original com espessura de cerca de 5 *nm* atingindo 1 μm ou mais. O tratamento de passivação eletroquímica das superfícies de titânio e de suas ligas, também denominado tratamento anódico ou anodização, consiste na formação, sob condições controladas, de um revestimento contínuo, liso e aderente de óxido sobre a superfície do metal de base (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2006).

Este processo se resume, basicamente, na imersão de peças metálicas em soluções químicas de ácidos fortes (H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, HF), ou em meio alcalino, controlando-se a temperatura e o potencial (e/ou corrente aplicada). O objetivo é fazer com que a película de óxido cresça e aumente a resistência à corrosão do material; além disto, promove o endurecimento superficial do metal, melhora sua resistência ao desgaste, adiciona elementos químicos como o fosfato (P) e potencializa o processo de osseointegração (Le Guéhennec et al., 2006). Modificações da composição química da camada de oxido de titânio foram testadas com incorporações de magnésio, cálcio e fósforo (Sul et al., 2002a, 2004). Foi descoberto que incorporando magnésio na camada de óxido de titânio, é gerado um aumento de torque na remoção comparado com outros íons (Sul et al., 2002b).

A tecnologia de ablação por laser para preparação de superfícies possui diversas aplicações industriais. Ablação por laser é o processo de remoção de material a partir de uma superfície sólida por irradiação com um feixe de laser. No laser de baixo fluxo, o material é aquecido pela energia do laser absorvido e evapora ou sublima-se. Este processo resulta na criação de microestrutura na superfície do titânio com considerável aumento na dureza, a resistência à corrosão, um padrão de rugosidade com alto grau de pureza e camada de óxido mais espessa (Bereznai et al., 2003; Gaggl et al., 2000; Soboyejo et al., 2002). Estudos *in vivo* e *in vitro* avaliaram o comportamento biológico dos implantes modificados por laser e verificaram a resposta celular a substratos de titânio condicionados por laser. Observaram que as estrias criadas pelo feixe de laser orientaram a adesão de células osseoprogenitoras e inibiram a migração e crescimento de fibroblastos (Soboyejo et al., 2002). Em humanos, a superfície modificada por ablação a laser, analisada por histometria, mostra a superioridade dos implantes jateados mais ácido e modificados por laser quando comparados aos implantes sem tratamento, não havendo diferença entre os

modificados por laser e jateados com posterior ataque ácido (Shibli et al., 2010).

O processo de jateamento, propicia uma rugosidade ideal para fixação mecânica enquanto o condicionamento ácido suaviza alguns picos agudos além de adicionar um perfil de alta frequência na superfície com melhor potencial para a adesão de proteínas, consideradas importantes para os estágios iniciais da neoformação óssea. No método de tratamento de superfície por Jateamento + ataque ácido (SA) consiste no jateamento do implante com grandes partículas de óxido de alumínio ou areia (250 - 500 μm) seguido por ataque ácido. A superfície combina uma macrotexturização pelo jateamento a uma microtopografia obtida pelo ataque ácido e apresenta uma rugosidade média de 2,75 μm, e microporos irregulares com cerca de 3-5 μm de diâmetro e 2-3 μm de profundidade e promove uma maior osseointegração. Numa avaliação topográfica de superfície jateada com Al_2O_3 seguida do ataque com ácido oxálico observou-se a formação de uma superfície áspera, irregular, com picos afilados e partículas de areia aderidas, após o jateamento. Após o ataque ácido observou-se uma regularidade e arredondamento do contorno da superfície áspera, bem como a remoção das partículas de areia, que são removidas pelo próprio ataque ácido. A modificação causada pelo ataque ácido também criou numerosos microporos secundários (2 μm de diâmetro) na base da macrotextura da superfície jateada (Li et al., 2001). Tendências recentes têm sugerido para mudanças no perfil de hidrofilia da superfície SLA (Sandblasted, Largegrit, Acid-etched). Buser et al. (2004) utilizaram implantes com superfície jateada + ataque ácido (R_m 1,16 μm) comparando a implantes com a mesma superfície mas que, além disso, foram submersos em NaCl. Maior contato osso-implante foi encontrado após 2 e 4 semanas, em minipits, na superfície hidrofílica. Após 8 semanas, nenhuma diferença foi observada. Para melhorar ainda mais superfícies SA, foi sugerida uma modificação neste tratamento, de forma que aumentasse a molhabilidade do implante. Surgiu então no mercado um implante

com superfície SA (Sandblasted, Acid-etched), no qual o processo de tratamento de superfície ocorre sob a proteção de nitrogênio, com imediata imersão em solução salina para armazenamento e transporte (Buser et al., 2004).

Como pode ser visto, diversas modificações de superfície de Ti e suas ligas têm sido propostas para aumentar e/ou acelerar o processo de osseointegração dos implantes dentários (Cooper, 2000). Tais modificações são de especial interesse quando da instalação de implantes em osso tipo IV, principalmente encontrado na região posterior de maxila, que apresenta menor taxa de sucesso comparada a outras áreas maxilares (Jaffin, Berman, 1991).

Modificações químicas nas superfícies de implantes de Ti têm sido aplicadas para alterar sua rugosidade e composição, aumentando a molhabilidade e energia de superfície, além de produzir uma superfície sem contaminantes (Bagno, DiBello, 2004). Também tem sido mostrado que modificações no padrão topográfico da superfície dos implantes de Ti não só aumentam o contato osso-implante, como também estimulam a diferenciação, crescimento e adesão celular nos primeiros momentos de implantação, contribuindo para uma melhor estabilidade primária e, consequentemente, aumentando as taxas de sucesso desses implantes em leitos ósseos de baixa qualidade (Novaes et al., 2010).

Atualmente, o foco dos fabricantes de implantes dentais são estudos na escala namométrica pois modificações de superfícies com estas propriedades afetam tanto a topografia quanto as propriedades químicas da superfície. A nanotopografia tem sido definida com uma magnitude de 100 nm ou menos. Tais modificações alteram as interações da superfície com íons, biomoléculas e células, influenciando na adesão e proliferação celular, diferenciação e adesão de células específicas que vão intervir no processo de osseointegração, potencializando seus efeitos (Christenson et al., 2007).

O trabalho de Variola et al. (2008), demostrou que a liga Ti6Al4V pode

ser nanotexturizada pelo simples tratamento oxidativo com uma mistura de H_2SO_4/H_2O_2 (solução piranha), onde o tempo de tratamento teve um papel importante na influência das propriedades da superfície. Sendo assim, este foi o primeiro trabalho a reportar como o tempo de tratamento afeta vários parâmetros de superfície como nanorugosidade, química e espessura do óxido de titânio formado. Também foi examinado como as mudanças nas características físico-químicas da superfície e na morfologia dos discos induzidos pelo tratamento afetam coletivamente o crescimento de células osteogênicas e fibroblásticas de forma diferencial. Além disso, demonstraram que as superfícies de ligas de Ti texturizadas têm um efeito seletivo nas células, como revelado pelo crescimento facilitado de células osteogênicas e pelo crescimento limitado de células fibroblásticas. Este efeito diferencial é fundamental para implantes dentários e ortopédicos bem sucedidos, que dependem não apenas da formação de osso, mas também da limitação do encapsulamento fibroso prejudicial. Resultados sugerem que as superfícies de liga de Ti oxidadas nanoporosas que foram geradas podem fornecer pistas para células que geram respostas celulares específicas. A identificação dos mecanismos moleculares envolvidos e a sua correlação com características específicas da superfície podem levar ao desenho racional de novos biomateriais com "superfícies inteligentes" capazes de provocar respostas de cura ótimas nos tecidos do hospedeiro. O tempo de osseointegração pode ser reduzido e a funcionalidade e a estabilidade dos implantes não podem mais ser comprometidas pela criação de tecidos moles na interface com o implante.

Materiais metálicos usados como biomateriais, por estar em contato com fluido corpóreo, podem sofrer corrosão ou desgaste, levando à formação de partículas ou detritos, que podem provocar respostas biológicas negativas locais ou sistêmicas. Aumento da resistência à corrosão pode ser alcançado por tratamentos superficiais. Sob a luz da aplicação final, diversos estudos tentam

relacionar o comportamento da liga em relação ao histórico dos tratamentos em relação a meios próximos do contexto dos materiais biomédicos e implantes dentários (Chandar et al., 2017).

Em função da sua ampla aplicação do titânio e das suas ligas para aplicações biomédicas existe uma diversificada literatura em relação em relação a aplicação como implantes (Manan et al., 2017). Com relação aos óxidos formados na superfície do titânio em meio fisiológico, historicamente o trabalho de Healy e Ducheyne (1992), conduzido por espectroscopias de foto emissão de raios X e Auger revelaram que a formação do óxido ocorre pronunciadamente nas primeiras 100 horas de imersão nesse meio e a taxa da sua formação fica próxima de 0,02 nm por dia.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica aliada a outras técnicas foi utilizada em diversos trabalhos a fim de verificar a resistência a corrosão do titânio e suas ligas com foco em aplicações biomédicas. Sendo o aspecto relacionado à resistência a corrosão do biomaterial estar associado com a formação do óxido de titânio protetivo, Pan et al. (1994), com o auxílio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), estudou a estabilidade do titânio em meio de tampão de fosfato com e sem a presença de peróxido de hidrogênio. Os autores concluíram que o filme apresenta uma grande estabilidade do óxido formado sem a presença de H_2O_2 e que na presença do peróxido ocorre a corrosão acelerada do material. Os circuitos equivalentes propostos pelos autores são testados nos materiais e processos estudados no presente trabalho. Além disso, no trabalho de Kolman e Scully (1993) sobre a liga Ti-15Mo-3Nb-3Al com o uso da EIE e assumindo que a resistividade do oxido varia linearmente com a espessura do filme, os autores calcularam a espessura do óxido presente na superfície do metal independentemente da geometria da espessura geométrica. Em adição, os autores sugerem que a

composição majoritária do oxido superficial corresponde ao TiO_2 em detrimento dos outros óxidos dos elementos de liga.

Como visto, o fenômeno da osseointegração é influenciado diretamente por propriedades química e física da superfície. Devido a isto, o tipo de tecnologia aplicada à superfície do implante é fundamental para um menor tempo de osseointegração. Sabendo que todos os tipos de tratamento possuem boas respostas, porém com características diferentes, conclui-se que o profissional que esteja atualizado na sua área pode escolher conforme melhor necessidade o tipo de implante e seu tratamento de superfície. E que para a indústria dos fabricantes de implantes o principal alvo atualmente é desenvolver melhorias de tecnologias dos tratamentos de superfícies com o intuito de baratear custo de produção, melhorar o marketing de vendas e em especial dar ao profissional a possibilidade de uma real redução quanto ao tempo de osseointegração e melhor reparação do pós cirúrgico.

Ainda que sejam necessários estudos a longo prazo para compreender melhor os efeitos de novas tecnologias como as nanomodificações e seus benefícios, o futuro da implantodontia está atualmente vinculado a estas futuras descobertas. Tempo de ataque químico com solução piranha pode afetar características morfológicas e físico-químicas da superfície de nanoporos formada por este ataque químico (Variola et al., 2008). Por outro lado, não foi encontrada na literatura se a temperatura de ataque pode também afetar estas propriedades, e o objetivo deste trabalho é avaliar se a temperatura de tratamento usando solução piranha pode ser usada como controle das características morfológicas e físico-químicas da superfície de Ti6Al4V para aplicações biomédicas.

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo geral neste estudo é avaliar o efeito de diferentes temperaturas de ataque com solução piranha (ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio) nas propriedades físico-químicas de superfície da liga de Ti6Al4V.

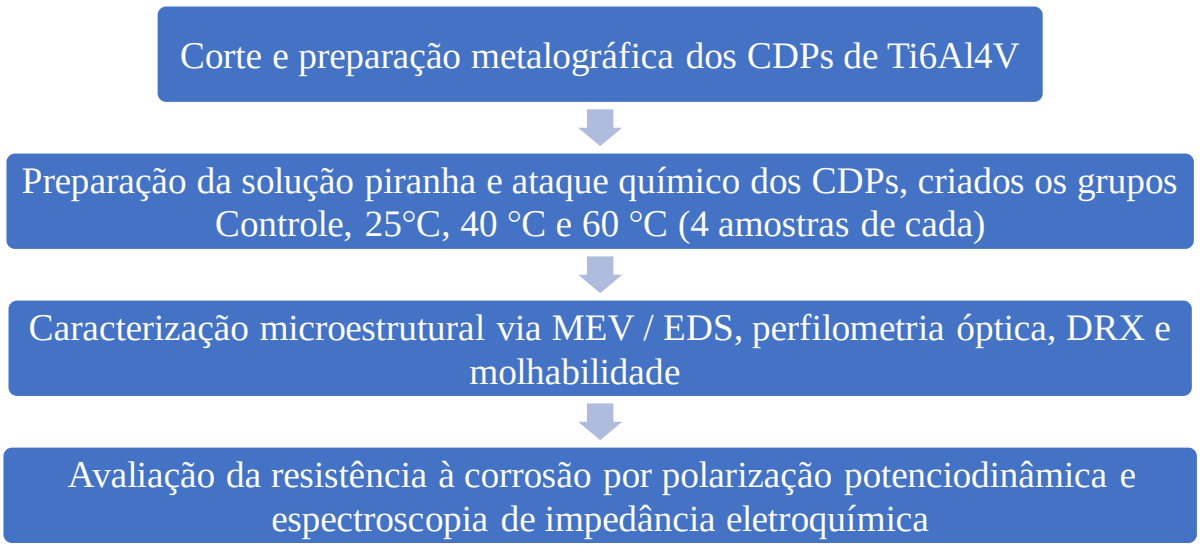
Os objetivos específicos são:

- Preparação da solução piranha e ataque do Ti6Al4V lixado e polido nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C;
- Análise da superfície das amostras (controle e com ataque químico) para avaliar as propriedades da camada formada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), perfilometria óptica, molhabilidade e difração de raios X (DRX);
- Avaliação da resistência à corrosão das amostras (controle e com ataque químico) pela técnica de polarização. A varredura de potencial é utilizada para forçar o rompimento do óxido de titânio formado e decorrente do contato da liga com o fluido corpóreo sintético. Será realizado também o estudo com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para comparativamente avaliar o efeito do óxido formado no tratamento proposto e o desempenho do material em um meio corpóreo sintético.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta um fluxograma das etapas realizadas neste trabalho que serão detalhadas a seguir.

Figura 1 - Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1 Corte e preparação metalográfica dos CDPs de Ti6Al4V

Para o ataque químico com solução piranha foram utilizadas amostras da liga de titânio grau V (Ti6Al4V) como substrato. Esta liga foi cortada nas dimensões de 20x20x3 mm, utilizando-se a cortadeira de precisão Isomet 4000 – Buehler. Posteriormente passou pelo processo de lixamento na politriz automática Metrep 3 da Allied Hich tech products com lixas d’água em ordem

crescente de granulação: 180, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 *mesh*. A velocidade da politriz foi de 180 rpm, com uma força de 9N e com um tempo de 3 minutos para cada jogo de amostras.

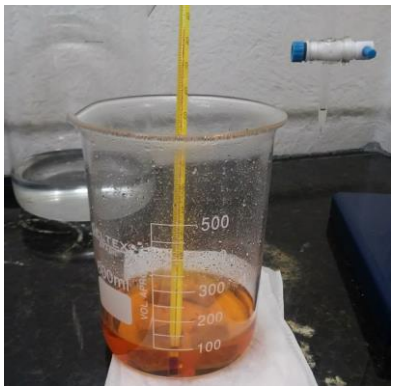
Depois de lixados os CDPs (corpos de prova) foram polidos na mesma politriz automática usando sílica coloidal 0,05 µm. Os CDPs foram então limpos com acetona com auxílio de um ultrassom por 20 min e secas ao ar.

3.2 Preparação da solução piranha e ataque químico dos CDPs

A solução piranha foi preparada em uma proporção de 50% de ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A. 95-98%) e 50% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 P.A. 30%). Devido exotermia da diluição, este processo foi feito sob resfriamento do becker em uma solução com gelo.

Os CDPs da liga de titânio (Ti6Al4V) foram divididos em 4 grupos, sendo um deles o controle (sem ataque) e os outros 3 grupos foram imersos na solução piranha sob 3 diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C e 60 °C) e mantidos nesta temperatura por 30 minutos. O ataque químico aquecia a solução pela exotermia da reação, e a temperatura foi controlada por resfriamento do Becker usando uma solução com gelo. No caso da temperatura de 60 °C, nos minutos finais, foi necessário o aquecimento via banho maria do Becker para que a temperatura fosse mantida. O procedimento de ataque dos CDPs com solução piranha era acompanhado com um termômetro que ficava constantemente dentro do Becker (Figura 2).

Figura 2 – Ataque dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos com solução piranha



Fonte: Elaborada pelo autor.

Cada situação ocorreu separadamente para melhor controle da experiência e os CDPs foram lavados com água deionizada logo após o tempo de permanência na solução.

Em seguida foi feita uma nova lavagem em ultrassom com acetona por 20 minutos e secas ao ar para remoção de possíveis materiais que interfiram na avaliação das amostras na fase de microscopia. As amostras após secas são embaladas individualmente e separadas de acordo com as temperaturas que foram submetidas. Todo o processo ocorreu em capela no laboratório do ICT/Unesp – Departamento de Engenharia Ambiental.

3.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural da superfície das amostras controle e com ataque químico foram realizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), perfilometria óptica e difração de raios X (DRX). Estas técnicas serão descritas

a seguir.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Foi realizada uma análise qualitativa da morfologia da superfície das amostras tratadas e não tratadas (Controle) a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo avaliadas algumas características como textura, heterogeneidade e microfissuras. A identidade e a concentração dos elementos químicos presentes nos filmes obtidos foi analisada pela técnica de EDS acoplado ao MEV. O equipamento utilizado foi o modelo Inspect S50 da marca FEI (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA), disponibilizado pelo Laboratório de Pesquisa Materiais Odontológicos Prótese do Instituto de Ciência e Tecnologia da Unesp.

Com o objetivo de ser feita uma análise detalhada da nanotextura formada, foi feita análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Tescan, modelo Mira 3, com canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun*), pertencente ao Laboratório de Sensores e Materiais do Instituto de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

3.3.2 Perfilometria óptica

Para avaliar o perfil de rugosidade dos CDPs foi usado um perfilômetro óptico Veeco, modelo NT9100, localizado no Laboratório Associado de

Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). A análise foi realizada em temperatura ambiente e pressão atmosférica, com ampliação de 20,5 vezes (229,2 x 301,3 μm) no modo *Vertical Scanning Interferometry* (VSI).

3.3.3 Difração de Raios X

Para avaliar se o tratamento químico alterou a natureza amorfa da camada de óxido nativa, os CDPs foram analisados por DRX utilizando um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV pertencente ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Paulo em São José dos Campos (UNIFESP/ICT), utilizando uma fonte de radiação CuKα (λ =1,5406 Å). O intervalo angular em 2θ utilizado foi de 20º a 85º com velocidade de 10º por minuto e no modo de ângulo rasante na superfície do material, com ângulo de incidência de 0,5°.

3.4 Molhabilidade

O ângulo de contato das superfícies foi analisado por meio de um tensiômetro Óptico TL 1000 – Theta Lite, Attension, localizado no Laboratório de Bioengenharia do Instituto de Ciência e Tecnologia da Unesp, onde uma seringa de vidro do sistema (Gastight Syringes #1001 – 1 mL, Hamilton, Reno) deposita uma gota de água destilada sobre a superfície da amostra. Uma série de imagens foi gravada pela câmara do equipamento pelo período de 5 segundos. O

software *OneAttension* (Biolin Scientific) calculou os valores médios para cada amostra a partir das imagens obtidas.

3.5 Resistência à Corrosão

Para avaliar a resistência à corrosão da liga de titânio e o efeito dos tratamentos em relação ao tratamento químico foram realizados testes resistência à corrosão eletroquímica pelas técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para os testes eletroquímicos foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl (3M) como eletrodo de referência e um fio de platina (99,99%) como contra eletrodo. Os testes foram realizados em solução artificial de fluido corpóreo (SBF – *simulated body fluid*). A composição da solução pode ser vista Tabela 1.

Tabela1 - Concentrações dos reagentes para solução de SBF utilizado nos testes de resistência à corrosão

Reagentes	**Concentrações**
NaCL	8 g/l (146,7 mM)
$MgCl_2$	0,30 g/l (1,54 mM)
$CaCl_2.2H_2O$	0,368 g/l (2,5 mM)
$Na_2HPO_4.2H_2O$	0,178 g/l (1,0 mM)
$NaHCO_3$	0,352 g/l (4,2 mM)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os testes eletroquímicos foram feitos com o equipamento Autolab 302N localizado no laboratório de caracterização físico química do Instituto de

Ciência e Tecnologia da Unifesp no campus de São Jose dos Campos. Para as medidas de polarização potenciodinâmica foram escolhidos o intervalo de potencial entre -0.8 a 1.5 V (vs. Ag/AgCl 3M) com o passo de 1 $mV.s^{-1}$. Anterior a realização das medidas as amostras foram imersas na solução de SBF por cerca de 30 minutos.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas com amplitude de sinal de perturbação de 10 mV e no intervalo de 10^{5} a 10^{-2} Hz. As medidas foram realizadas com os tempos de submersão de 0, 2, 4, 8, 12 horas e foram realizados estudos com intervalo de 24 horas até 72 horas de submersão. Os dados obtidos pela técnica de EIE foram validados pela verificação das relações de Kramers-Kronig (Boukamp, 1995). Os circuitos equivalentes correspondentes a interface da amostra frente ao SBF foram ajustados ao circuito equivalente correspondente na literatura (Kolman, Scully, 1993).

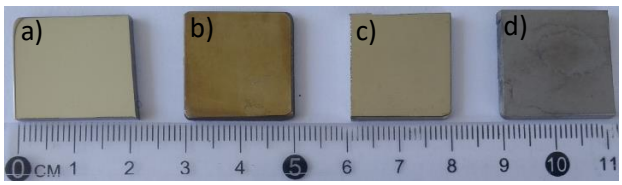
Após a realização das medidas eletroquímicas as amostras foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura da Unifesp - unidade de São Jose dos Campos (Modelo INSPECT S50 Marca FEI) para verificar as alterações microestruturais decorrentes do ensaio de corrosão.

4 RESULTADO

4.1 Alteração na textura da superfície

A figura 3 apresenta uma imagem dos CDPs antes e após o tratamento da superfície.

Figura 3 – Imagem dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície

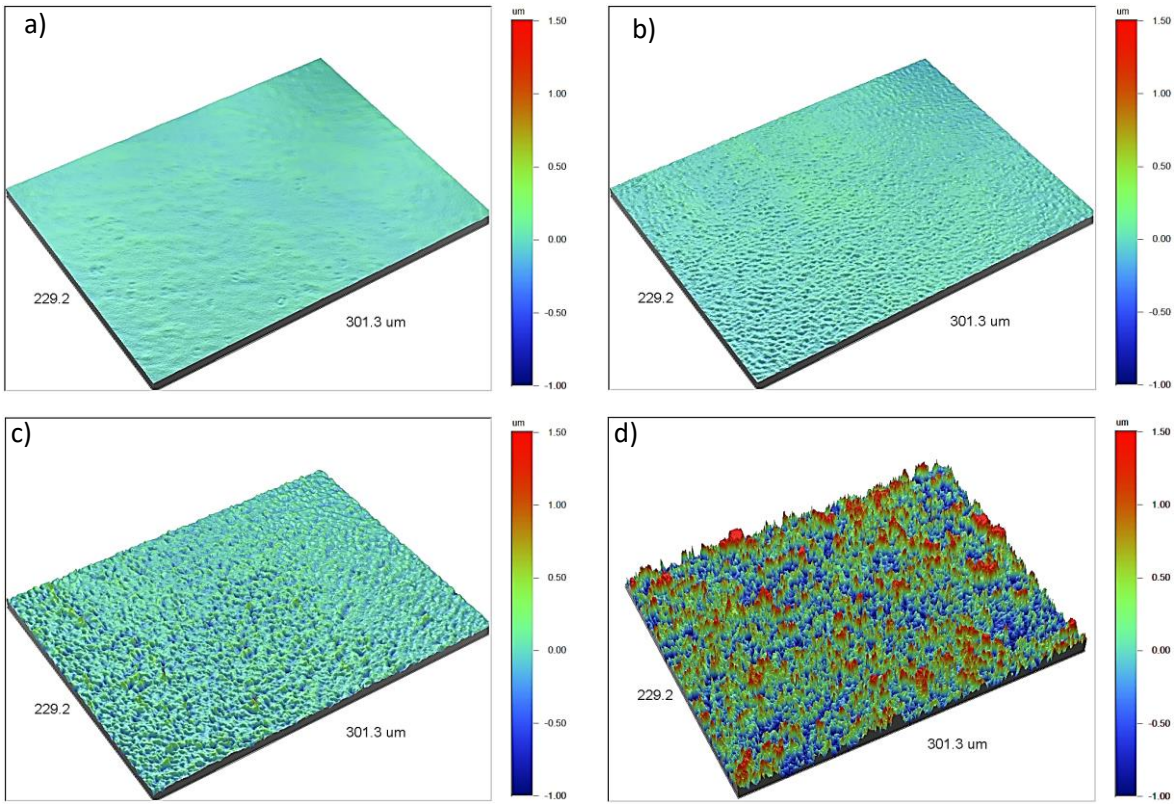


Legenda: a) CDP controle; (b-d) CDPs atacados com solução piranha por 30 min e à 25 °C, 40 °C e 60 °C, respectivamente.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se pela figura 3 que os CDPs passaram de uma superfície totalmente espelhada (Fig. 3a) para uma superfície totalmente opaca (Fig. 3d). Esta alteração se deve à reação do H_2SO_4/H_2O_2 com a superfície do Ti6Al4V, alterando a rugosidade da superfície.

Uma análise da topografia dos CDPs foi realizada via perfilometria óptica e é apresentado na figura 4. As imagens foram padronizadas numa mesma escala: de -1,00 a +1,50 µm.

Figura 4 –Topografia via perfilometria óptica dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície

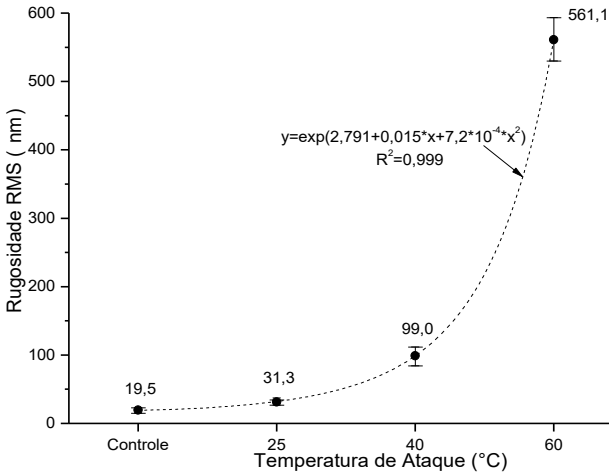


Legenda: a) CDP controle; (b-d) CDPs atacados com solução piranha por 30 min e à 25 °C, 40 °C e 60 °C, respectivamente.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela figura 4 pode-se notar o efeito da temperatura de ataque na topografia de superfície. A amostra controle (Fig. 4a) é aparentemente plana, e a formação de uma textura com picos e vales vai se formando, de acordo com que se aumentou a temperatura de ataque (Fig. 4b-d).

Uma análise quantitativa da rugosidade da superfície também foi feita com base nas imagens geradas como as apresentadas representativamente na figura 4. Um gráfico com as médias e os desvios padrões encontrados são apresentados na figura 5 e na tabela 2.

Figura 5 – Gráfico com a rugosidade média quadrática (RMS) em função da temperatura de ataque químico dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 – Valores da rugosidade média quadrática (RMS) em função da temperatura de ataque químico dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície

Tratamento	RMS (nm)	Desvio Padrão
Controle	19,5	2,9
25 °C	31,3	3,5
40 °C	99,0	11,4
60 °C	561,1	22,5

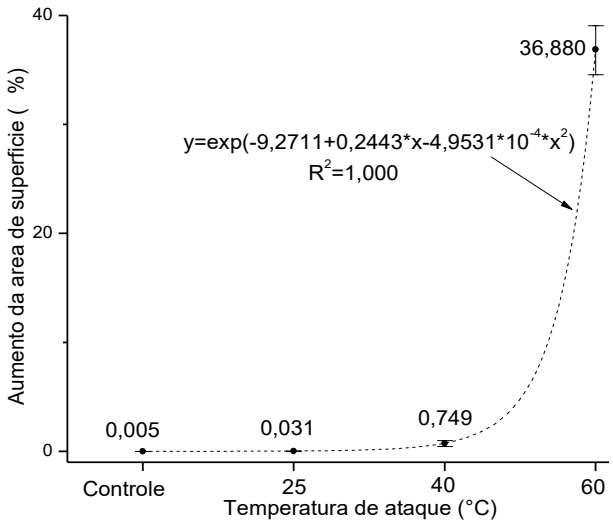
Fonte: Elaborada pelo autor.

Corroborando com as imagens apresentadas na figura 4, a rugosidade da superfície aumentou exponencialmente com o aumento da temperatura. A nanotopografia tem sido definida com uma magnitude de 100 *nm* ou menos (Christenson et al., 2007), e, considerando-se este limite, obteve-se uma

superfície com nanotopografia para o tratamento até 40 °C. À partir desta temperatura, a superfície passa a ter microtopografia.

Outro parâmetro importante relacionado com a rugosidade da superfície é a área superficial. Os picos e vales gerados com o aumento da rugosidade possuem uma área da superfície maior que se a superfície fosse totalmente plana. O aumento da área da superfície aumenta a área de contato entre o metal e as células ósseas, melhorando as condições de osseointegração. A figura 6 e a tabela 3 apresentam a evolução da área superficial do CDP controle e dos CDPs tratados.

Figura 6 – Gráfico com o aumento percentual da área da superfície em função da temperatura de ataque químico dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície



Fonte: Elaborada pelo autor.

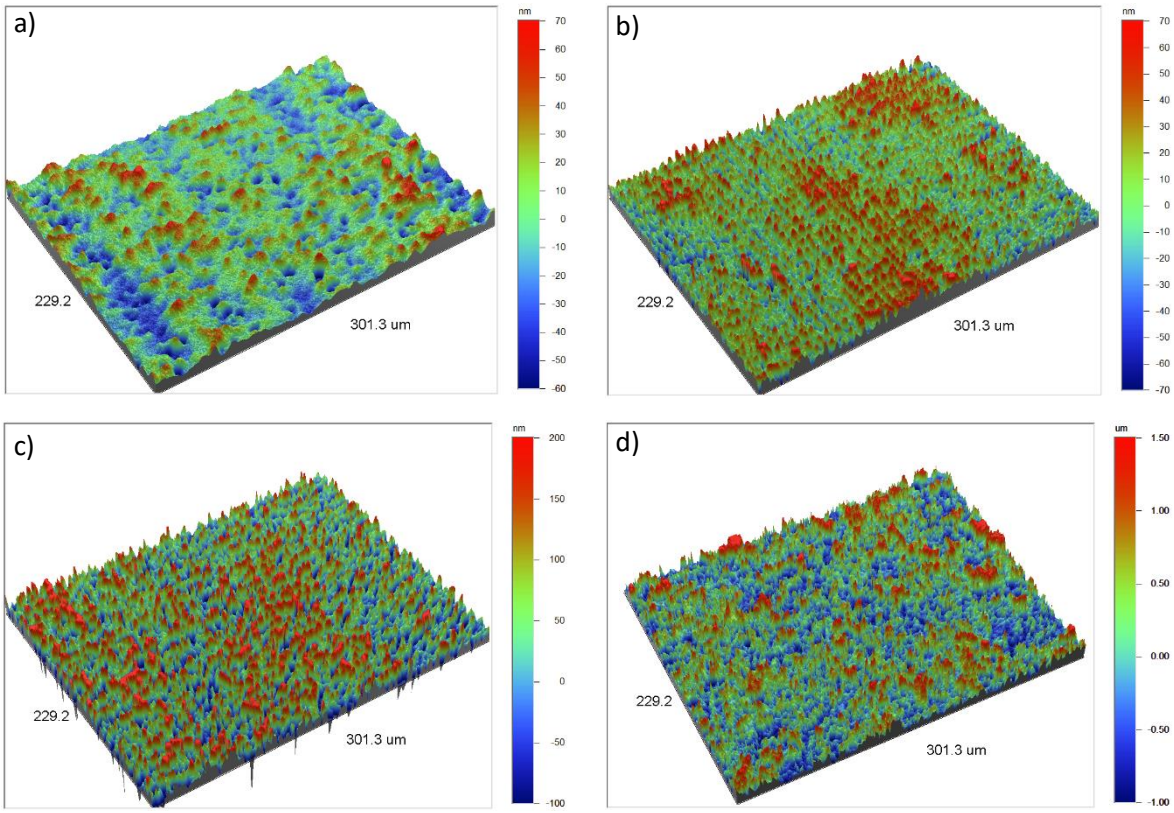
Tabela 3 – Valores de aumento percentual da área superficial em função da temperatura de ataque químico dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície

Tratamento	Aumento da área de superfície (%)	Desvio Padrão
Controle	0,005	0,001
25 °C	0,031	0,010
40 °C	0,749	0,241
60 °C	36,880	2,253

Fonte: Elaborada pelo autor.

A região analisada pelo perfilômetro óptico e que foi usada como base para se calcular o aumento da área de superfície apresentado na Figura 6 corresponde ao retângulo com dimensões 229,2 µm x 301,3 µm, ou seja, uma área lateral de 0,069 mm^2. Pode-se observar pela figura 6 e pela tabela 3 que o tratamento químico levou à um aumento exponencial da área de superfície. Mesmo a amostra controle, que foi lixada e polida, ficando aparentemente plana, apresenta um pequeno aumento da área superficial de 0,005%, visto que este CDP apresenta ainda uma rugosidade de 19,5 ± 2,9 nm. A presença de picos e vales aparentemente imperceptíveis no CDP controle podem ser melhor visualizados quando a escala da imagem do perfilômetro óptico é ajustada para cada imagem e não padronizada para ser usado para comparações, como foi apresentado na figura 3. A figura 7 apresenta as imagens de perfilometria óptica agora com escala ajustada para cada imagem, deixando evidente que em todos os CDPs, mesmo o CDP controle, observa-se a presença de picos e vales, mas que se tornam em maior escala de acordo com que o ataque químico é feito.

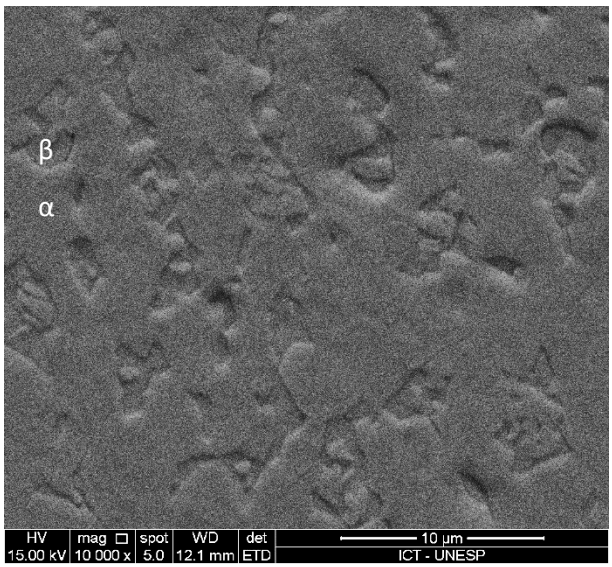
Figura 7 – Topografia via perfilometria óptica dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície



Legenda: a) CDP controle, com escala de -60 a 70 nm; b) CDP atacado à 25 °C, com escala de -70 a 70 nm; c) CDP atacado à 40 °C, com escala de -100 a 200 nm e d) CDP atacado à 60 °C, com escala de -1000 a 1500 nm.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para se entender melhor como a rugosidade da superfície foi sendo alterada com o aumento da temperatura de ataque, uma análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada. A figura 8 apresenta a microestrutura da liga Ti6Al4V em estudo.

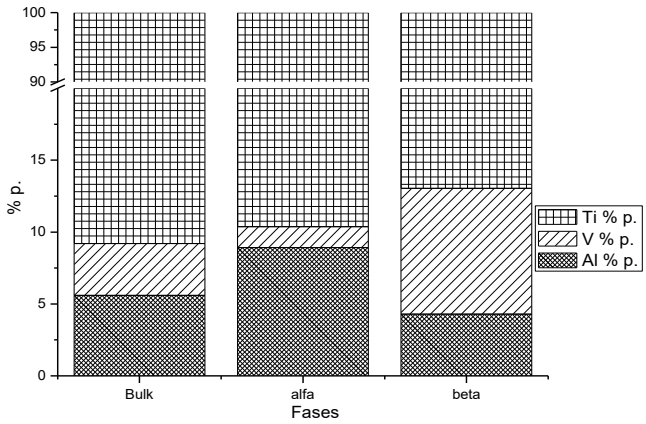
Figura 8 – Imagem de MEV da liga de Ti6Al4V polida e sem tratamento químico com indicação das fases α e β



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise da microestrutura apresentada na figura 8 revela uma estrutura típica equiaxial de grãos α (hexagonal compacta) e β (cúbica de corpo centrado). A fase β é caracterizada por baixas concentrações de alumínio e altas concentrações de vanádio, uma vez que o vanádio é estabilizador desta fase. Por outro lado, a fase α é caracterizada por baixas concentrações de vanádio e altas concentrações de alumínio, uma vez que o alumínio é estabilizador desta fase (Balazic, Kopac, 2007). Uma análise de EDS pontual para as fases e de área para o *bulk* é apresentada na figura 9.

Figura 9 – Porcentagem em peso (% p.) de Al, V e Ti no *bulk*, grãos de fase α e grãos de fase β da liga de Ti6Al4V polida e sem tratamento químico medidos por análise de EDS

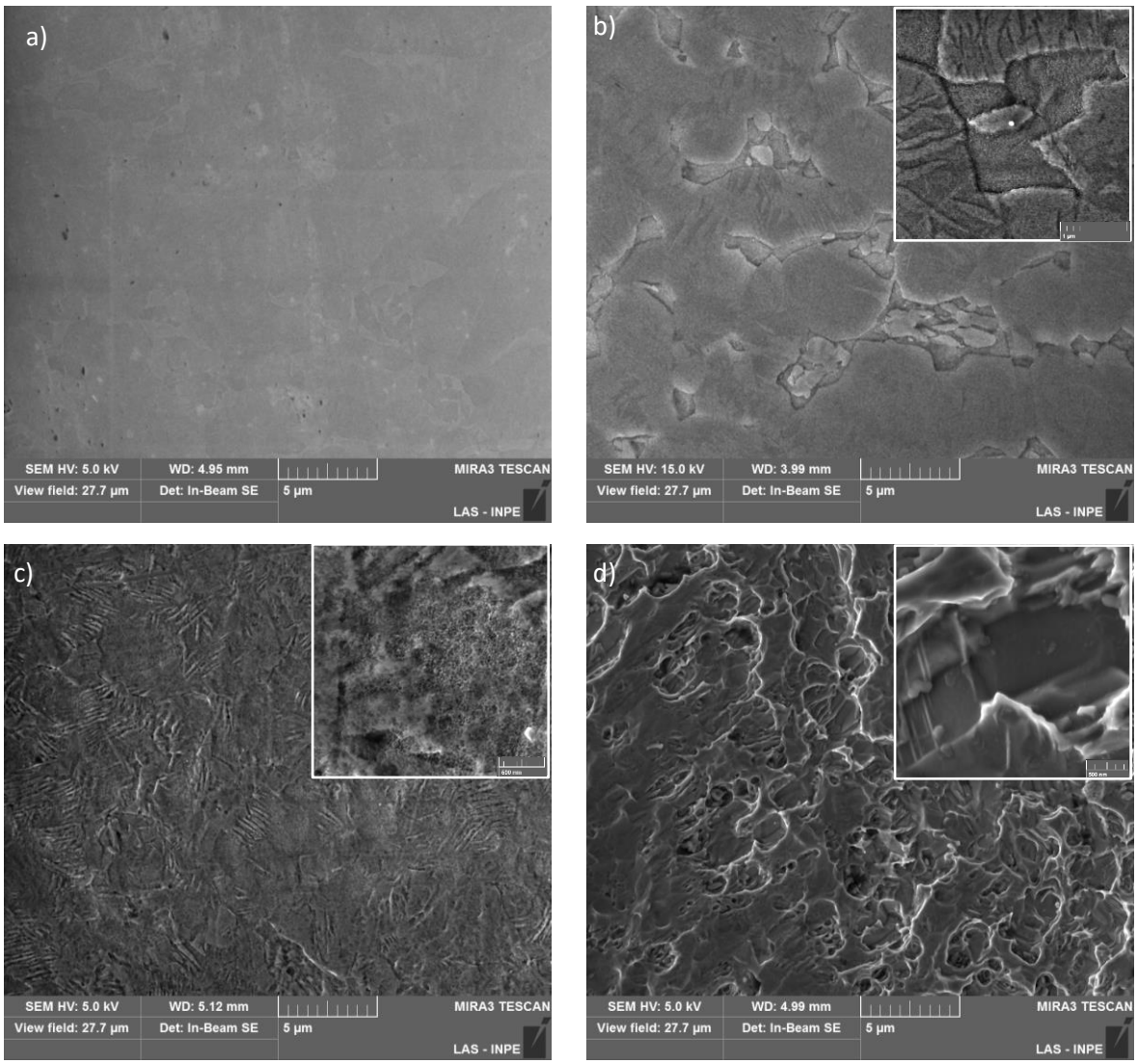


Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 9 revelou a diferença de composição na liga, com maior teor de vanádio na fase β e maior teor de alumínio na fase α. Isto permitiu a confirmação que a fase β é a que apresenta os grãos intersticiais envolto pela fase α, conforme apresentado na figura 8.

Micrografias por MEV/FEG da superfície do material em estudo exposto à solução piranha em várias temperaturas são mostradas na figura 10.

Figura 10 – Imagens de MEV/FEG dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície



Legenda: a) CDP controle; (b-d) CDPs atacados com solução piranha por 30 min e à 25 °C, 40 °C e 60 °C, respectivamente. Imagem maior com aumento de 10.000 X e imagem menor inserida com aumento de 100.000X, evidenciando a nanotextura formada.
Fonte: Elaborada pelo autor

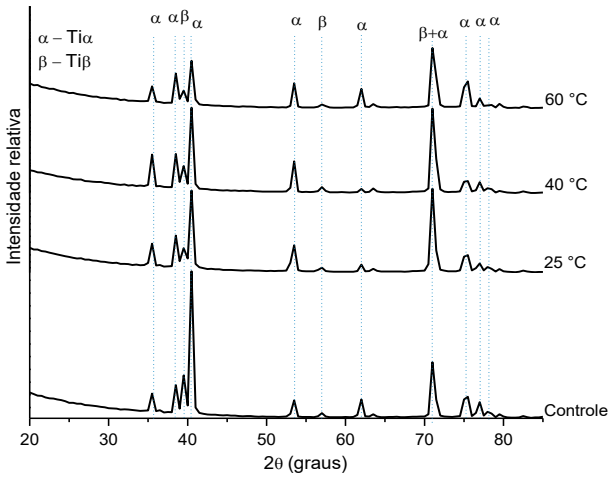
Conforme apresentado na figura 10, de acordo com que a temperatura de ataque químico aumenta, as cavidades correspondentes à fase β e se tornam mais evidentes, devido à diferença na taxa com que as fases α e β são atacadas. Imagens de alta resolução inseridas na figura 10 mostram mais detalhes da

superfície. Antes do ataque químico (Fig. 10a), a superfície se apresenta sem topografia alterada, mostrando apenas os sulcos próprios do polimento. No caso das amostras tratadas à 25 °C (Fig. 10b), os grãos β já se apresentam bem mais atacados que os grãos α. Na imagem inserida da figura 10b, observa-se a formação de uma nanotextura caracterizada por pits nanométricos. Quando as amostras foram tratadas à 40 °C (Fig. 10c), os nanopits da fase β se tornam ainda mais evidentes, mas a fase α já se mostra também atacada pela solução piranha, e a morfologia em escala manométrica dos grãos α e β se tornam cada vez mais similares, com a superfície toda coberta por nanopits e nanopicos uniformemente distribuídos ao longo de toda matriz, levando à uma textura tridimensional tipo esponja. Ataque à 60 °C (Fig. 10d) mostra que o tratamento nestas condições leva a uma morfologia de superfície que não é possível mais a distinção entre fases α e β, e não é mais possível a visualização dos nanopits e nanopicos, formando uma textura uniforme, ou seja, passa da nanotopografia para a microtopografia.

4.2Alteração da química da superfície

A figura 11 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos CDPs de Ti6Al4V controle e após tratamento de superfície.

Figura 11 – DRX em ângulo rasante dos CDPs controle e atacados quimicamente com solução piranha a 25 °C, 40 °C e 60 °C



Fonte: Elaborada pelo autor

O resultado apresentado na figura 11 mostra que o CDP controle e os tratados quimicamente apresentaram resultados de difratogramas similares, com os picos típicos das fases α e β da liga Ti6Al4V. Os picos característicos de TiO_2 fase anatase ou rutilo normalmente encontrados na faixa de 20 a 30°, respectivamente à 25,281° e 27,507° (XRD JCPDS), não foram detectados em nenhuma das condições. Este resultado sugere que não houve alteração química significativa na superfície, que pudesse ser detectada pela técnica de difração de raios X, indicando que a camada de óxido de titânio da superfície é composta por TiO_2 amorfo. Variola et al. (2008) também avaliaram Ti6Al4V atacado com solução piranha pelas técnicas de DRX e por espectrometria Raman, e nenhum pico relacionado às fases anatase e rutilo puderam ser encontrados.

4.3 Alteração da molhabilidade da superfície

Na tabela 4 encontram-se os valores médios dos ângulos de contato dos CDPs de Ti6Al4V controle e após tratamento de superfície.

Tabela 4 – Valores dos ângulos de contato

Tratamento	Média (°)	Desvio Padrão
Controle	81,6	11,8
25 °C	82,7	24,8
40 °C	81,8	13,6
60 °C	79,9	6,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 12 é apresentada uma imagem representativa do ensaio de molhabilidade.

Figura 12 – Gota na amostra de Ti6Al4V tratada com solução piranha à 60 °C: ângulo de contato médio de 83,3°

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a tabela 4, os valores médios de ângulo de contato estão muito próximos em todos os tipos de tratamento, com um valor médio de 81,5°, mas com uma variação significativa no desvio padrão. Os dados foram então avaliados estatisticamente pela análise da variância (ANOVA), com 5% de significância, e são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Análise de Variância (ANOVA) do ângulo de contato dos CDPs em estudo

Causas de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados médios	F calculado	**p-valor**
Tratamentos	3	19,09996	6,36665	0,02388	**0,99482**
Resíduo	18	4798,6781	266,59323		
Total	21	4817,77806			

Fonte: Elaborada pelo autor

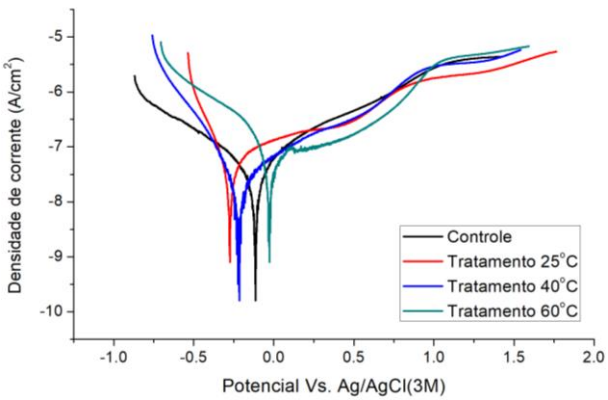
Pela tabela 5, com o p-valor de 0,99482, ou seja, maior que o nível de significância escolhido (0,05), não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos. Este resultado sugere que não houve alteração significativa da molhabilidade da superfície com o tratamento aplicado.

4.4 Resistência à corrosão

4.4.1 Polarização potenciodinâmica em meio de SBF.

A figura 13 apresenta as curvas de polarização obtidas com as amostras controle e tratadas em diferentes temperaturas com solução piranha. A partir das curvas de polarização foram obtidas as taxas de corrosão das amostras à partir da parte anódica da curva de Tafel.

Figura 13 – Curvas de polarização dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície



Fonte: Elaborada pelo autor.

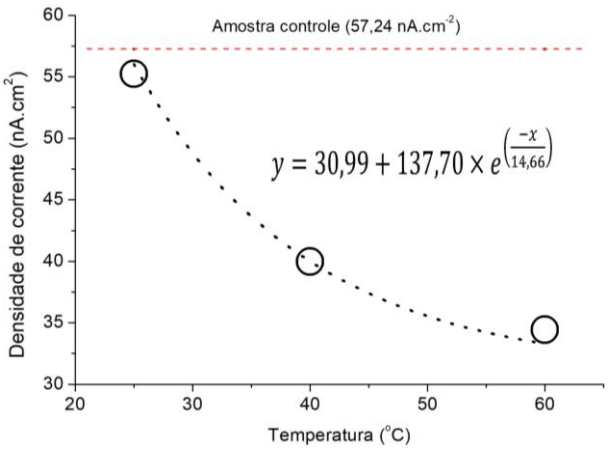
A tabela 6 e a figura 14 apresentam os valores obtidos a partir da linearização do regime linear da curva de polarização (McCafferty, 2005). As amostras com tratamentos a 40ºC e 60ºC apresentaram maior ruído do que as amostras sem tratamento e com tratamento de 25 ºC.

Tabela 6 - Dados obtidos da curva de polarização dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície

Amostra	**Densidade de corrente ($nA.cm^{-2}$)**
Controle	57,24
Tratada 25 °C	55,24
Tratada 40 °C	39,97
Tratada 60 °C	34,47

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 - Densidade de corrente de corrosão dos CDPs de Ti6Al4V lixados e polidos: grupos controle e tratados via ataque químico da superfície



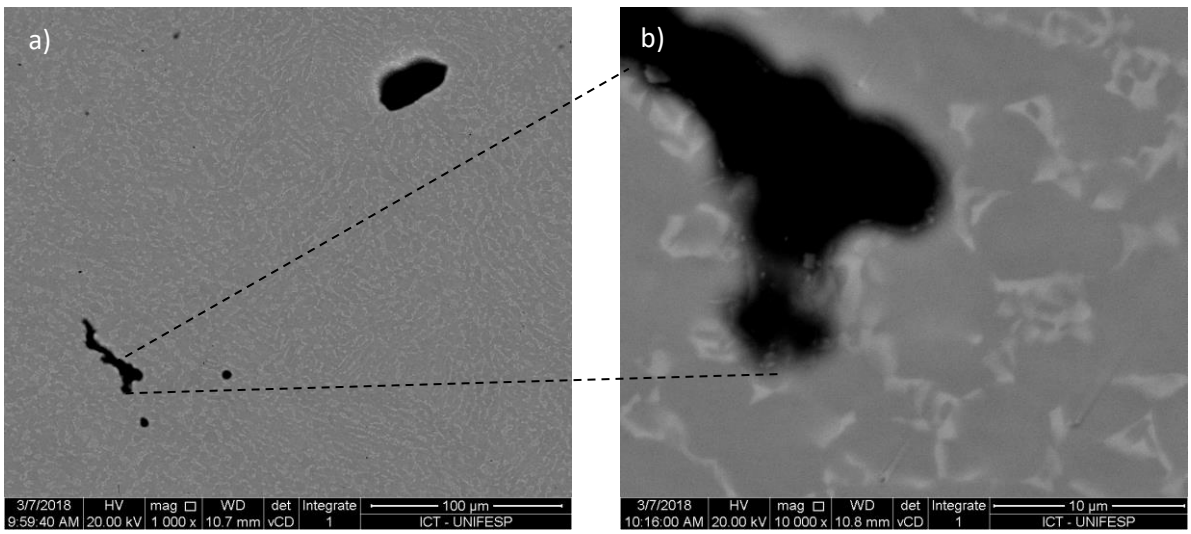
Fonte: Elaborada pelo autor.

À partir da análise da curva de Tafel apresentado na figura 14 e na tabela 6 verifica-se que a densidade de corrente dos CDPs reduziu exponencialmente com o aumento da temperatura de tratamento, indicando o aspecto protetivo do tratamento com a solução piranha. Nesse sentido verifica-se que, apesar da maior remoção de material e alteração da superfície da amostra verificada pela

técnica de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 10), o aumento da temperatura de ataque fez com que aumentasse a resistência à corrosão da liga de Ti6Al4V. Os valores encontrados da amostra controle estão próximos dos valores com os encontrados literatura de 73 $nA.cm^{-2}$ para amostras de titânio com grãos ultrafinos em meio de SBF e na temperatura de 37ºC (Balakrishnan et al., 2008). Os autores destacaram a relevância do tamanho de grão em relação à resistência a corrosão do titânio.

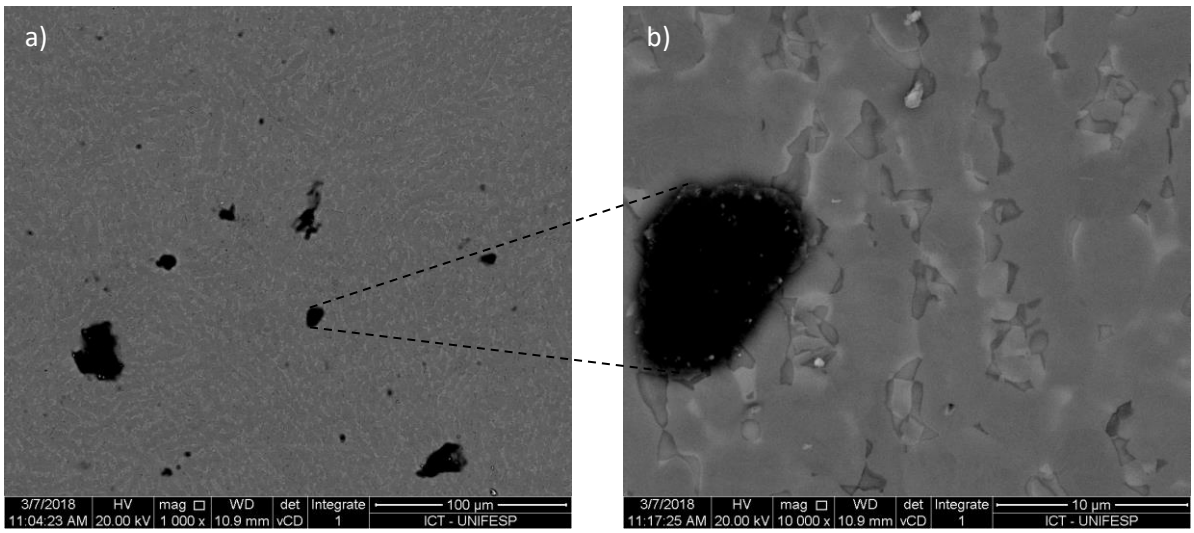
Após as medidas de polarização as amostras foram lavadas com água deionizada e sua superfície foi avaliada por MEV. As imagens obtidas com diferentes magnificações podem ser vistas nas figuras 15 a 18.

Figura 15 – Imagens de MEV após o ensaio de polarização potenciodinâmica do CDP de Ti6Al4V lixado e polido: grupo controle



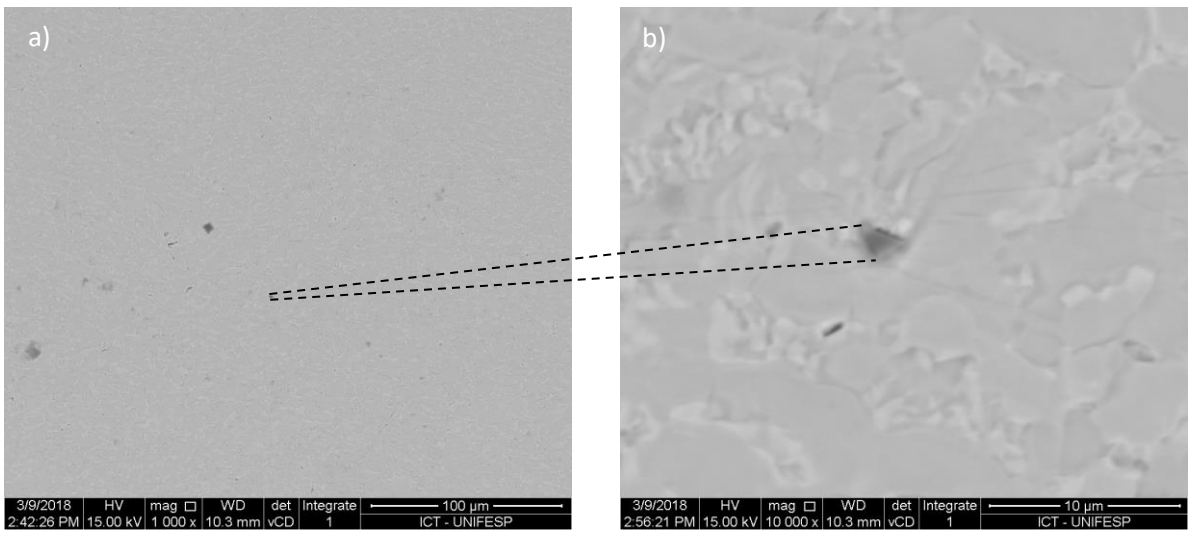
Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 – Imagens de MEV após o ensaio de polarização potenciodinâmica do CDP de Ti6Al4V lixado e polido: tratamento à 25ºC



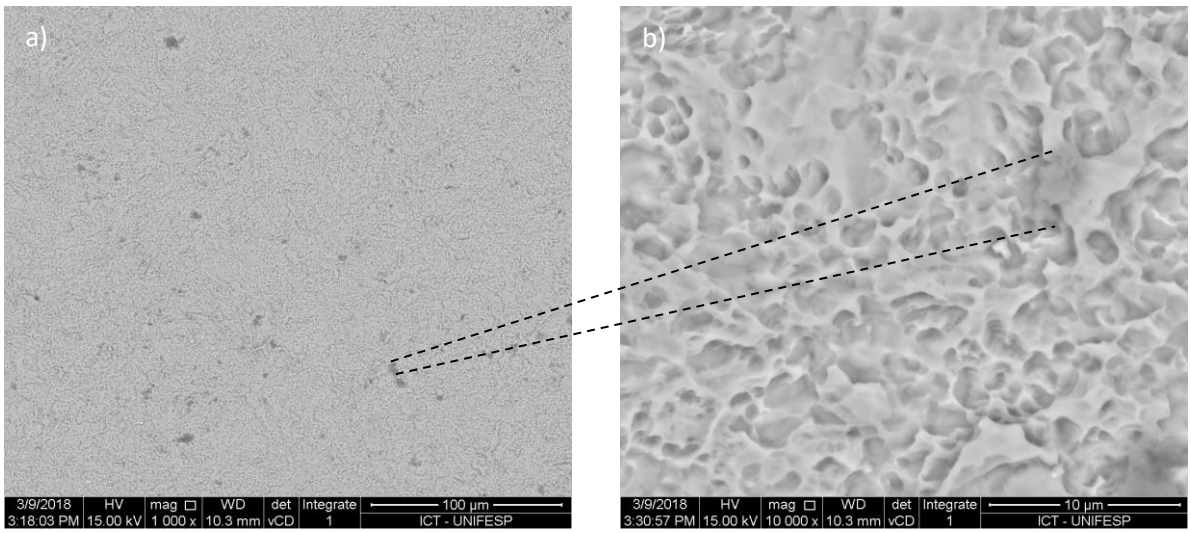
Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 17 – Imagens de MEV após o ensaio de polarização potenciodinâmica do CDP de Ti6Al4V lixado e polido: tratamento à 40 ºC



Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18 – Imagens de MEVapós o ensaio de polarização potenciodinâmica do CDP de Ti6Al4V lixado e polido: tratamento à 60 ºC



Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

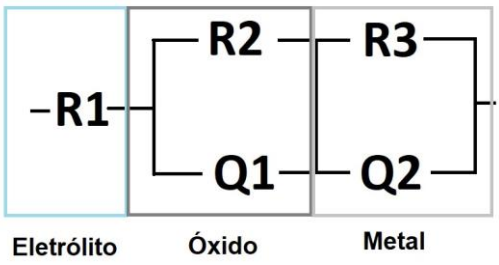
Na figura 15 (Controle) pode se ver que a polarização potenciodinâmica permitiu que fossem formados buracos na estrutura do metal. Essa resposta está em concordância com a maior corrente encontrada pela varredura de potencial promovida experimentalmente. Na figura 16 pode-se apreciar que a varredura de potencial possibilitou que houvesse a formação de buracos na superfície do metal, porém com dimensões menores que anteriormente (Controle). A imagem evidencia que o tratamento a 25 ºC não é eficaz para evitar a formação de pontos de corrosão, apesar de sofrer menos corrosão que à amostra Controle. Na figura 16 pode-se ver que o tratamento de superfície à 40 °C promove maior alteração na topografia do material e nota-se que os pontos de possíveis processos corrosivos são reduzidos e muito menores que nas amostras anteriores. Por fim, na figura 18, percebe-se a acentuada modificação da superfície do material devido ao tratamento oxidativo à 60 °C e que os processos corrosivos tornam-se

imperceptíveis. As imagens de MEV, portanto, corroboram com os valores de densidade de corrente, demonstrando que o aumento da temperatura de ataque fez com que aumentasse a resistência à corrosão da liga de Ti6Al4V.

4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os dados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram validados pelo teste de Kramres-Kronig (Boukamp, 1995). As amostras foram ajustadas conforme o circuito equivalente de Kolman, Scully (1993) e o circuito escolhido pode ser visto na figura 19.

Figura 19 – Circuito equivalente selecionado



Fonte: Kolman , Scully, 1993.

Sendo os seguintes elementos do circuito equivalente: R_1 ou R_S – correspondente a resistência da solução, R_2 ou R_{ox} correspondente a resistência do óxido, Q1 ou Cox correspondente a capacitância do Oxido, R3 ou R_{ct} correspondente a resistência de transferência de carga e Q_2 ou C_{dl}

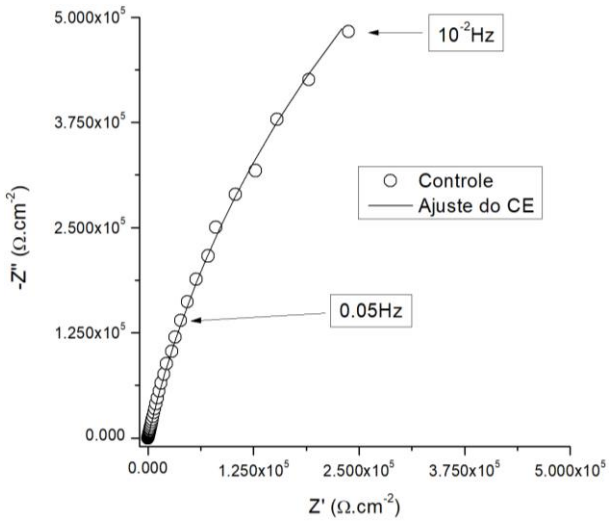
correspondente a capacitância da dupla camada elétrica.

No ajuste experimental realizado os capacitores ideais são substituídos por elementos de fase constante a fim de poder atender a realidade físico química das irregularidades de composição, topografia, defeitos, etc. (Hsu, Mansfeld, 2001; Brug et al.,1984; Hirschorn et al., 2010a).

Os dados experimentais foram ajustados com o modelo do circuito equivalente da interface de modo a se obter o mínimo valor de o χ^2 (chi quadrado). O meio de SBF apresenta elevada concentração de íons Cloro e pode ser utilizado para a amostra em estudo.

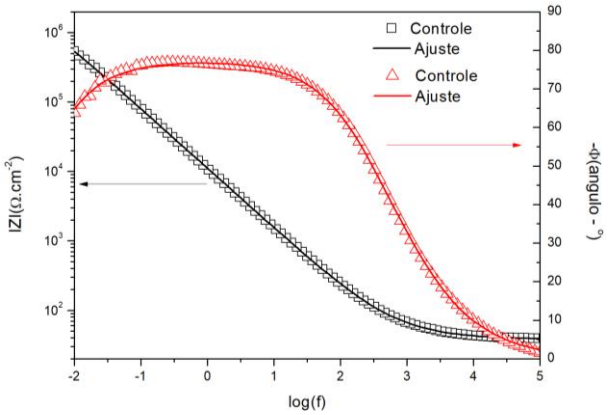
As Figuras 20 e 21 e a Tabela 7 apresentam os dados experimentais da espectroscopia de Impedância eletroquímica e o ajuste realizado com esse circuito equivalente para o CDP controle.

Figura 20 - Gráficos de Nyquist do CDP de Ti6Al4V controle em meio de SBF após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 - Gráficos de Bode da amostra de Ti6Al4V controle em meio de SBF após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 - Parâmetros do ajuste do circuito equivalente da amostra controle

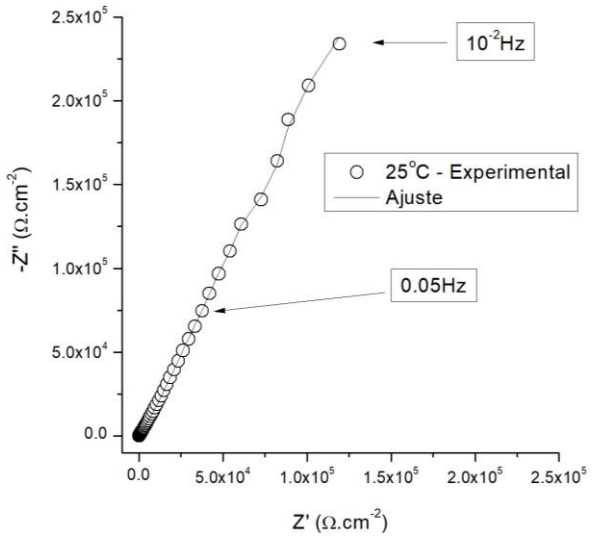
Elemento	**Valor**
R1	38,0266±0,22816
R2	32,6838±0,83115
Q1	3,60137E-4±6,23037E-7
n1	0,56603±4,24523E-4
R3	2,41699E6±1,99039E6
Q2	1,85463E-5±3,98189E-6
n2	0,85839±0,035
χ^2	0,00841

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o estudo da amostra tratada com solução piranha a 25ºC foi realizado

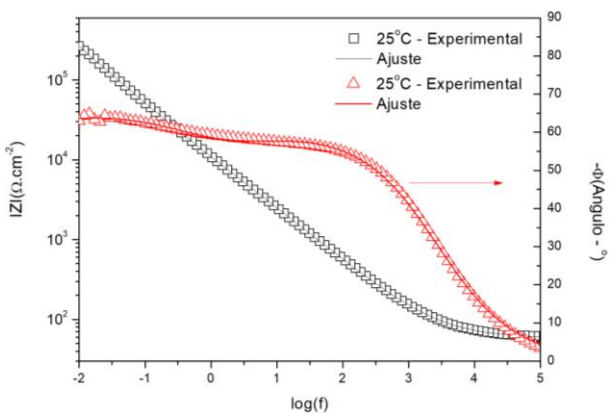
alguns testes relacionados ao sistema correspondente e são apresentados na figuras 22 e 23 e na tabela 8.

Figura 22 - Gráficos de Nyquist do CDP de Ti6Al4V tratada com solução piranha a 25 °C em meio de SBF após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23 - Gráficos de Bode da amostra de Ti6Al4V tratadas a 25 ºC após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 - Parâmetros do ajuste do circuito equivalente da amostra tratada a 25 ^{o}C

Elemento	Valor
R1	57,3344±0,09862
R2	812,079±26,45753
Q1	1,47989E-4±2,15325E-6
n1	0,57442±0,00186
R3	1,33201E8±2,55728E8
Q2	3,33079E-5±3,73048E-8
n2	0,76365±8,78198E-4
χ^2	0,00176

Fonte: Elaborada pelo autor.

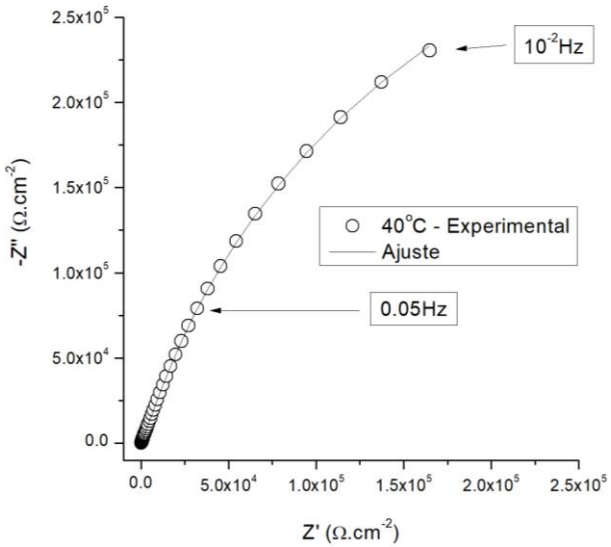
Apesar das modificações superficiais da amostra os dados são bem ajustados com o mesmo circuito equivalente da amostra controle, conforme apresentado na figura 23. Entretanto, para as amostras tratadas a 25 ^{o}C percebe-se um resultado errático da resposta em baixa frequência, conforme tabela 8. Essa resposta pode ser atribuída à instabilidade da formação do óxido e reatividade do gel formado pela reação do titânio com a solução piranha. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dessa amostra com 8 horas de submersão apresentaram maior estabilidade em baixa frequência. Os testes de ajuste do circuito equivalente das amostras tratadas foram avaliados com os encontrados na literatura. O circuito adotado por Pan et al. (1994) foi baseado em um modelo em que se considera o tratamento da superfície de titânio com consequente formação de um óxido poroso.

Além do aspecto da caracterização dos filmes pela técnica de EIE, as

repostas obtidas foram utilizadas para avaliar se os poros formados na superfície teriam alguma profundidade. Nesse sentido as respostas de impedância não foram identificadas comportamentos típicos que poderiam ser identificadas com porosidade ao longo da espessura de todo o filme (Bisquert, 2000).

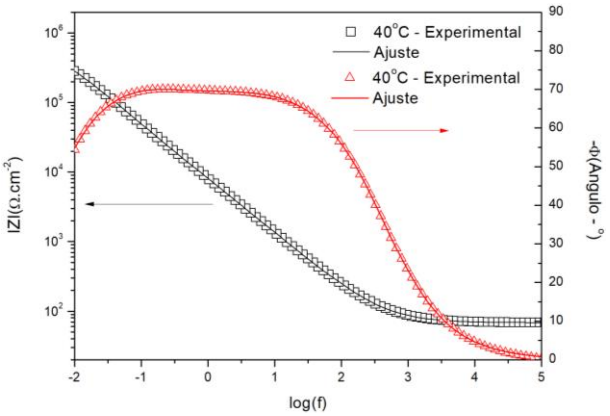
A resposta de EIE das amostras tratadas a 40 ºC e o respectivo ajuste do circuito equivalente pode ser vista na figura 24 e 25 e tabela 9.

Figura 24 - Graficos de Nyquistdo CDP de Ti6Al4V tratada com solução piranha a 40 ºC em meio de SBF após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 25 - Gráficos de Bode da amostra de Ti6Al4V tratadas a 40 ºC após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

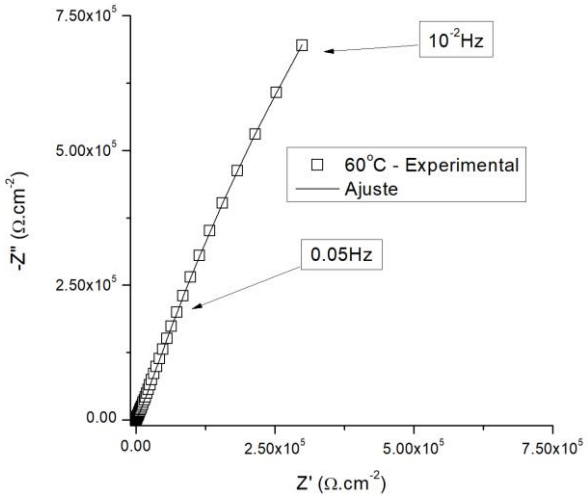
Tabela 9 - Parâmetros do ajuste do circuito equivalente da amostra tratada a 40 ºC

Elemento	Valor
R1	67,583±0,04731
R2	2584,19±148,53924
Q1	1,89168E-4±5,87935E-6
n1	0,68258±0,00126
R3	808108±6642.64776
Q2	3,00726E-5±8,11961E-8
n2	0,83311±0,00137
χ^2	7,402E-4

Fonte: Elaborada pelo autor.

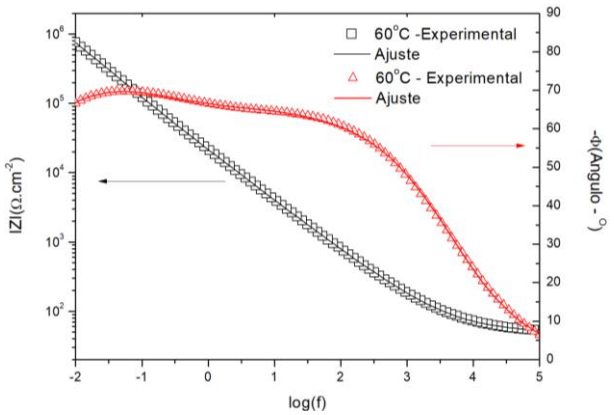
A resposta de EIE das amostras tratadas a 60 ˚C e o respectivo ajuste do circuito equivalente pode ser vista na figura 25 e 26 e tabela 10.

Figura 25 - Gráficos de Nyquist do CDP de Ti6Al4V tratada com solução piranha a 60 ºC em meio de SBF após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26 - Gráficos de Bode da amostra de Ti6Al4V tratadas a 60 ºC após 2 h de imersão



Fonte: Elaborada pelo autor.

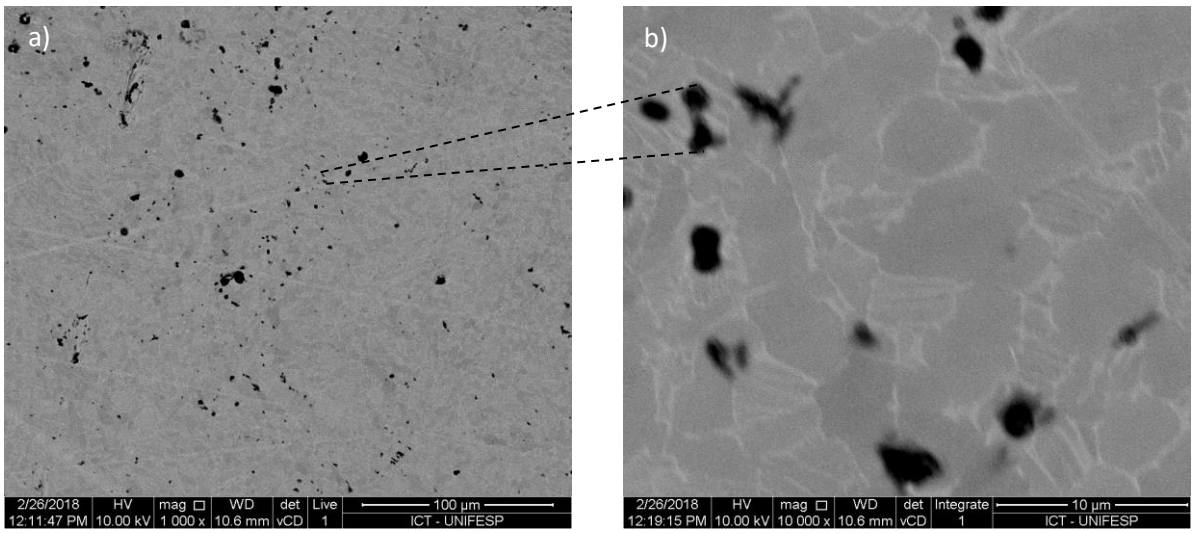
Tabela 10 - Parâmetros do ajuste do circuito equivalente da amostra tratada a 60 ^{o}C

Elemento	**Valor**
R1	48,8794±0,13246
R2	9232,67±1058,8026
Q1	6,24211E-5±3,39633E-6
n1	0,5917±0,00325
R3	7,18884E6±514433,3904
Q2	1,21016E-5±8,02335E-8
n2	0,81187±0,00351
χ^2	0,00402

Fonte: Elaborada pelo autor.

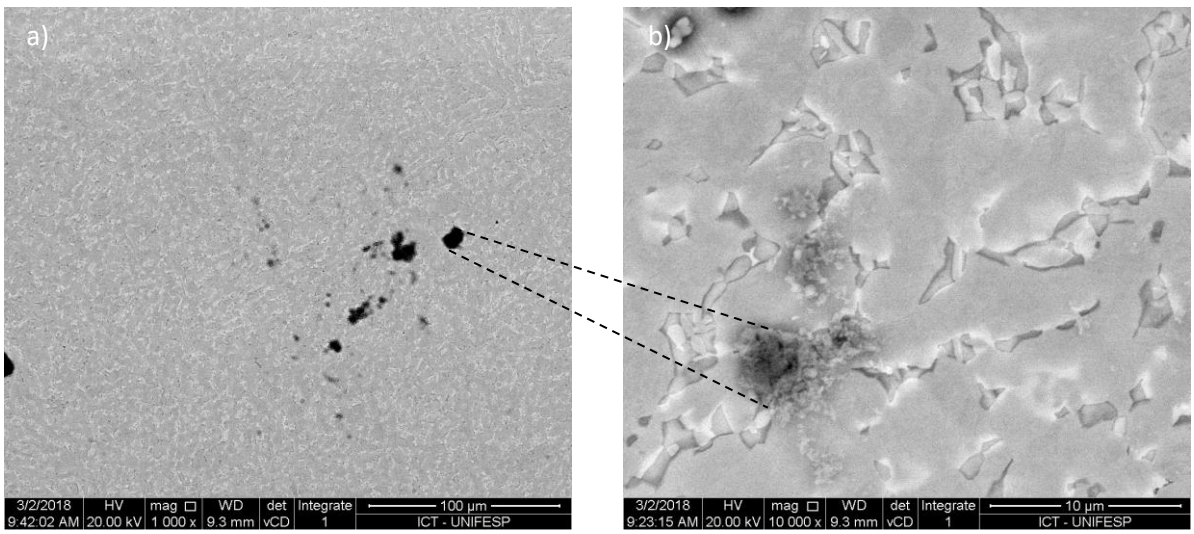
A fim de avaliar a modificação da microestrutura da superfície com o tempo de imersão e considerando a baixa taxa de corrosão e inércia química da liga em estudo, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura após 72 horas de imersão. Pode-se ver nas figuras 27 a 30 as modificações morfológicas da superfície das amostras em função do tempo de exposição das amostras ao SBF.

Figura 27 - Imagens de MEV das amostras controle após o ensaio de EIE com imersão de 72 h



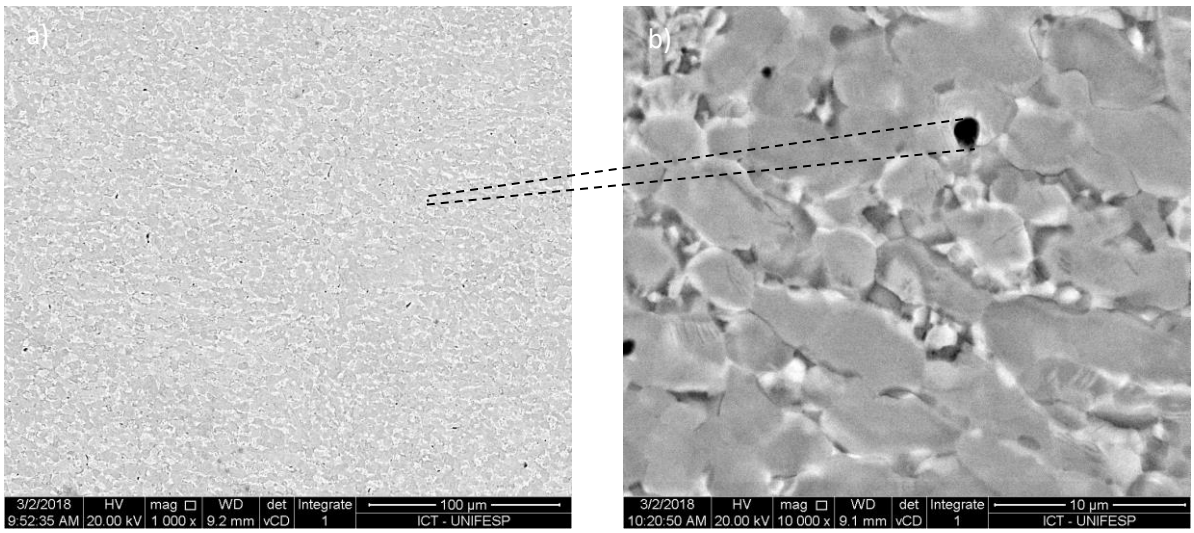
Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica da das amostras tratadas com solução a 25 ºC após o ensaio de EIE com imersão de 72 h



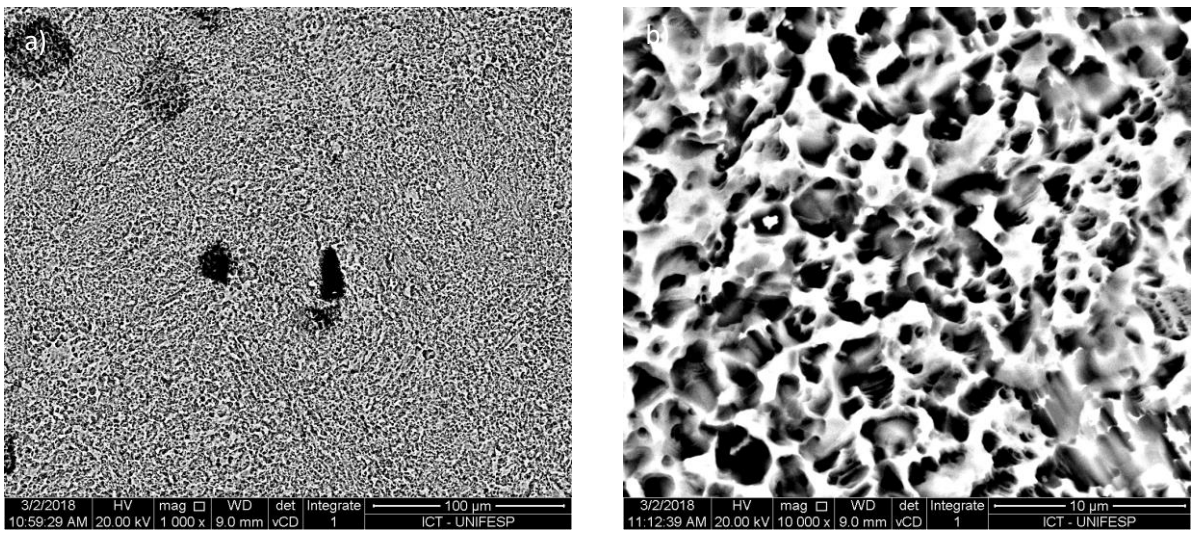
Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica da das amostras tratadas com solução a 40ºC após o ensaio de EIE com imersão de 72 h



Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica da das amostras tratadas com solução a 60 ºC após o ensaio de EIE com imersão de 72 h



Legenda: a) Aumento de 1000 X e b) Aumento de 10000 X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando-se a amostra Controle (Fig. 27) verifica-se que a amostra apresenta vários pontos de corrosão espalhados pela superfície em função da exposição com o meio de SBF. Os pontos apresentam certa uniformidade com relação a sua distribuição na superfície do titânio. Na figura 28 pode se ver que a distribuição dos pontos de corrosão na amostra tratada a 25 ºC já tiveram uma redução quanto a sua distribuição e maior proteção em relação a corrosão da superfície da liga sem tratamento. Na figura 29 pode-se ver que apenas poucos pontos de corrosão apareceram na superfície do metal em relação a distribuição. Esse fato confirma o efeito protetor do tratamento com solução piranha em relação à corrosão em meio de SBF no tratamento realizado a 40 °C. Por fim, na amostra tratada a 60 ºC, não é possível identificar a ocorrência de pontos bem definidos de corrosão. Apesar da superfície apresentar alguns “cavidades” mais profundos percebe-se que ao longo de seus contornos existe a modificação de topografia da região plana. Isso indica que o defeito possa ter sido gerado durante o processo de ataque com solução piranha.

Os dados experimentais obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados conforme o circuito equivalente selecionado e normalizados pela área geométrica. A partir dos modelos escolhidos foi possível obter os parâmetros da resistência do óxido na superfície do filme. Os resultados estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Valores normalizados da resistência do oxido em função do tratamento com solução piranha em diferentes temperaturas

Tratamento	**R_{Ox} ($\Omega.cm^2$)**
Controle	32,6838±0,83
25 ºC	812,079±26,46
40 ºC	2584,19±148,54
60 ºC	9232,67±1058,80

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela tabela 11 observa-se que em função do tratamento realizado houve um aumento significativo da resistência da camada de óxido e esse resultado corrobora a grande estabilidade da liga Ti6Al4V. Os dados apresentados obtidos pela técnica de EIE apresentam os valores da resistência de óxido associado ao óxido no modelo proposto. Esse aumento pode estar relacionado com a espessura da camada de óxido. Nesse contexto essa resposta confirma os valores encontrados para a resistência ao teste de polarização. Trabalhos anteriores permitem correlacionar a espessura do oxido à partir do cálculo da capacitância efetiva do filme do oxido (Hirschorn et al., 2010b).

5 DISCUSSÃO

Este trabalho demonstrou que a liga Ti6Al4V pode apresentar nanotextura por um tratamento oxidativo com a mistura de H_2SO_4/H_2O_2, e a temperatura do tratamento tem uma influência importante nas propriedades da superfície. A faixa de temperatura de tratamento aplicada gerou uma nanotextura tridimensional tipo esponja, consistindo de nanopits similares aos que já foram reportados previamente (Variola et al., 2008; Nanci et al., 1998; Yi et al., 2006; de Oliveira, Nanci, 2004). Além disso, foi demonstrado que o tratamento empregado pode também gerar microtextura numa única etapa com base no conhecimento das propriedades intrínsecas do material. Este é um diferencial de outros trabalhos publicados que, em geral, é usada uma combinação de métodos e/ou recobrimentos para se alcançar estas duas topografias coexistindo: nano e microtextura (Wan et al., 2005; Flemming et al., 1999; Gadegaard et al., 2006). Embora a mesma mistura oxidativa tenha sido usada em estudos anteriores, o efeito da temperatura de tratamento não havia sido ainda avaliada. No presente estudo foi reportado pela primeira vez como a temperatura do tratamento afeta os vários parâmetros de superfície como a rugosidade, a molhabilidade e a resistência à corrosão.

A fase β foi atacada primeiramente e é mais afetada pelo tratamento, resultando numa diferença de nível entre as fases α e β, e consequentemente na microtextura que aumenta com o aumento da temperatura. Análises de perfilometria, juntamente com imagens de MEV e análise de EDS puderam evidenciar a formação da microtextura em detalhes. Estas análises sugerem que o elemento chave na modificação da superfície da liga Ti6Al4V está no fato que a fases β possui uma taxa de ataque superior à fase α, provavelmente devido à diferença de propriedades eletroquímicas das duas fases. Nossa conclusão vai ao

encontro do que foi reportado por Variola et al. (2008), onde eles usaram o mesmo reagente de ataque, alteraram o tempo de ataque, mas mantiveram a temperatura constante.

Imagens de MEV mostraram que houve uma significante evolução na formação e na organização estrutural da textura da superfície, passando da nanotopografia para a microtopografia. Além de revelar a evolução morfológica em microescala entre as fases α e β, também foi mensurado o efeito do tratamento na rugosidade e na área superficial, evidenciando que ambos aumentam exponencialmente com o aumento da temperatura de ataque. Variola et al. (2008) fizeram um ataque com solução piranha em condições similares, mas mantendo a temperatura constante (22 °C) e alterando o tempo de ataque (15 min, 30 min, 1h, 2h e 4h). Os resultados encontrados por este estudo para rugosidade e morfologia da superfície foram semelhantes, demonstrando, naquele caso, que o aumento do tempo de tratamento aumentava a rugosidade e alteravam a textura da superfície. Isto demonstra, portanto, que aumentando a temperatura de ataque químico pode-se obter o mesmo resultado, mas em menor tempo, o que pode ser explicado pelo aumento da cinética de reação. Um dos fatores que aumentam a velocidade de reação é a temperatura na qual ela ocorre. As velocidades de reações químicas aumentam conforme a temperatura aumenta. O aumento da temperatura faz aumentar a energia cinética das moléculas, e à proporção que as moléculas se movem mais velozmente, elas se chocam com mais frequência e também com energia mais alta, ocasionando o aumento de suas velocidades de reação. Para que a reação ocorra, as moléculas que colidem devem ter energia cinética total igual ou maior que um valor mínimo, chamado de energia de ativação, E_a. No caso de temperaturas mais altas, uma fração maior de moléculas tem energia cinética maior que E_a, o que leva a maior velocidade de reação. O aumento na velocidade de reação com o aumento da temperatura é não linear, e é descrito pela equação 1, proposta por

Arrhenius (Brown et al., 2005):

$$\boldsymbol{k = Ae^{-E_a/RT}} \quad (1)$$

Sendo *k* a constante de velocidade, E_a a energia de ativação, *R* a constante dos gases, *T* a temperatura absoluta e *A* o fator de frequência de colisões. De acordo com que o valor da temperatura *T* aumenta, a constante de velocidade *k* aumenta exponencialmente, porque a fração de moléculas que possui energia necessária é maior.

A lei de velocidade das reações químicas é apresentada na equação 2:

$$\boldsymbol{Velocidade = k[reagente\ 1]^m[reagente\ 2]^n} \ldots \quad (2)$$

Sendo os expoentes *m* e *n* chamados de ordem de reação. Como a velocidade de reação é proporcional à constante *k*, um aumento da temperatura *T* resulta, portanto, num aumento exponencial da velocidade de reação (Brown *et al*, 2005). O aumento exponencial da rugosidade média quadrática (RMS) e da área superficial em função da temperatura de ataque químico dos CDPs de Ti6Al4V podem, portanto, estar relacionados com o aumento exponencial da velocidade de reação ocasionado pelo aumento da temperatura.

Análise da química da superfície feita por DRX sugere que a camada de óxido na superfície é principalmente formada por TiO_2 amorfo, como já previamente encontrado em outros estudos para o Ti comercialmente puro (Yi et al., 2006) e para a liga de Ti6Al4V (Variola et al., 2008). O Ti e suas ligas possuem esta capacidade de formação da camada passivadora de TiO_2 amorfo naturalmente, e o tratamento com solução piranha permite condições oxidativas suficientes para aumento da espessura de camada deste óxido (Variola et al., 2008).

Ensaios de molhabilidade indicam que o tratamento não alterou as características hidrofílicas da superfície. Os resultados encontrados de molhabilidade foram estatisticamente iguais, com um ângulo médio de contato de 81,5°. Hidrofilicidade ou hidrofobicidade da superfície de um material é o resultado da sua energia da superfície, que está associado com a distribuição das cargas elétricas. A distribuição das cargas elétricas é uma consequência da química e da cristalinidade da superfície. Como não houve alteração substancial da química da superfície, é esperado que a molhabilidade também não se altere. Superfícies de implante de Ti geralmente apresentam ângulo de contato na faixa de 0° (hidrofílico) até 140° (hidrofóbico) (Wen, 2015). Ângulos de contato de 0 a 90° representam natureza hidrofílica, enquanto ângulos entre 90 e 180° representam natureza hidrofóbica da superfície (Kumar et al., 2016). Os resultados de molhabidade encontrados para este trabalho se enquadram, portanto, para superfície hidrofílica, e o tratamento da superfície não alterou esta propriedade. A molhabilidade da superfície do material é muito importante para a adsorção de proteínas e adesão celular (Kumar et al., 2016; Wen, 2015).

As medidas da avaliação da resistência à corrosão evidenciaram que o aumento da temperatura de tratamento da superfície resultou em maior inércia frente à corrosão em meio de SBF, ou seja, quanto maior a temperatura de tratamento da superfície, maior corrente era necessária para o rompimento do óxido presente.

O teste de polarização evidenciou que o aumento da temperatura do tratamento resulta em um filme mais protetivo do óxido (uniforme e possivelmente mais espesso) e consequente maior resistência ao rompimento do filme para continuação do processo corrosivo. Os potenciais de corrosão medidos pela técnica se mantiveram próximos e podem estar relacionados com o a heterogeneidade superficial decorrente dos processos de oxidação preferencial das fases da liga. Considerando o estudo da preferência da fase β de se oxidar,

pode-se entender que o potencial final reflita a heterogeneidade da superfície. Conforme o estudo de Bearinger et al. (2003) com a análise *in situ* das amostras de Ti6Al4V em meio de fosfato tamponado (PBS – *Phosphate buffered saline*) e PBS/H_2O_2 revelou que as fases α e β apresentam reatividade diferente em relação ao peróxido de hidrogênio e com dependência do tempo. Além disso, o estudo revelou o aumento da resistência de transferência de carga para as amostras tratadas com peróxido de hidrogênio. Sendo assim o processo corrosivo teria maior dificuldade em prosseguir com consequente aumento da resistência a corrosão.

No mesmo contexto da aplicação do Ti como biomaterial, Pan et al. (1994) delineou o experimento de imersão em tampão de fosfato e avaliou a resposta da espectroscopia de impedância eletroquímica da amostra em função do tempo. Conforme o estudo realizado pela técnica de EIE e de espectroscopia de raios X, o aumento do tempo de exposição do metal ao meio de tampão de fosfato tem como consequência o aumento do óxido na superfície do filme.

Os modelos utilizados para o presente estudo apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. A qualidade do ajuste realizado pode ser quantificado pelo reduzido valor de χ^2 obtido. Os parâmetros de resistência a corrosão obtidos pela técnica de polarização e os obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica apresentaram valores compatíveis com os da literatura (Balakrishnan, 2008; Qu et al., 2014). Os valores crescentes da resistência do óxido revelam o efeito positivo na resistência a corrosão do tratamento com a solução piranha e sugerem que houve um aumento da espessura da camada de óxido de titânio. O aumento da espessura da camada do óxido formado no ataque da liga Ti6Al4V com solução piranha em diferentes tempos de exposição foi estimado por Variola et al. (2008) usando medidas ópticas via elipsometria. Eles observaram que a camada de óxido aumentou de 5 nm de espessura na amostra sem tratamento de superfície e alcançou até 45 nm após 1 hora de

exposição da solução piranha na temperatura de 22 °C.

6 CONCLUSÃO

O estudo do efeito da temperatura de ataque químico na superfície da liga Ti6Al4V usada em aplicações biomédicas permite concluir que é possível a criação de uma superfície da liga de Ti6Al4V com nano e microtextura pelo simples tratamento com solução de H_2SO_4/H_2O_2. As propriedades físico-químicas da superfície, tais como topografia, rugosidade e resistência à corrosão, podem ser controladas pela temperatura do ataque químico. Resultados demonstraram ser possível a mudança da textura da superfície, com consequente aumento da rugosidade, ao mesmo tempo que a resistência à corrosão também foi melhorada. Considerando que tais propriedades são resultados indiretos de potencial sucesso na osseointegração de um implante dentário, o tratamento de superfície da liga de Ti6Al4V com o uso de solução piranha com o controle da temperatura de ataque é um método atrativo e com grande potencial para ser comercialmente aplicado pela indústria de produção de implantes dentários.

REFERÊNCIAS*

Aalam AA, Nowzari H. Clinical evaluation of dental implants with surfaces roughened by anodic oxidation, dual acid-etched implants, and machined implants. Int J Oral Maxillofac Implants. 2005 Sep-Oct;20(5):793-8. PubMed PMID: 16274156.

Albrektsson T, Wennerberg A. Oral implant surfaces: Part 1--review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. Int J Prosthodont. 2004a Sep-Oct;17(5):536-43. PubMed PMID: 15543910.

Albrektsson T, Wennerberg A. Oral implant surfaces: Part 2--review focusing on clinical knowledge of different surfaces. Int J Prosthodont. 2004b Sep-Oct;17(5):544-64. Review. PubMed PMID: 15543911.

Aparicio C, Gil FJ, Fonseca C, Barbosa M, Planell JA. Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications. Biomaterials. 2003 Jan;24(2):263-73. PubMed PMID: 12419627.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Projeto 26:070.01– 008/1: Passivação de titânio e de ligas de titânio por revestimento eletrolítico. Parte 1: Tratamento em solução alcalina - Solução com pH 13 ou maior. Rio de Janeiro, 2006. 4 p.

Bagno A, Di Bello C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. J Mater Sci Mater Med. 2004 Sep;15(9):935-49. Review. PubMed PMID: 15448401.

Balakrishnan A, Lee BC, Kim TN, Panigrahi BB. Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application. Trends Biomater Artif Organs. 2008;22(1):58-64.

Balazic M, Kopac J. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. Int J Nano Biomater. 2007:1, 1.

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 04 nov 2015; acesso em 25 jun 2017]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Bearinger JP, Orme CA, Gilbert JL. Effect of hydrogen peroxide on titanium surfaces: in situ imaging and step-polarization impedance spectroscopy of commercially pure titanium and titanium, 6-aluminum, 4-vanadium. J Biomed Mater Res A. 2003 Dec 1;67(3):702-12. PubMed PMID: 14613216.

Becker W, Becker BE, Ricci A, Bahat O, Rosenberg E, Rose LF, et al. A prospective multicenter clinical trial comparing one- and two-stage titanium screw-shaped fixtures with one-stage plasma-sprayed solid-screw fixtures. Clin Implant Dent Relat Res. 2000;2(3):159-65. PubMed PMID: 11359261.

Bereznai M, Pelsöczi I, Tóth Z, Turzó K, Radnai M, Bor Z, Fazekas A. Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material. Biomaterials. 2003 Oct;24(23):4197-203. PubMed PMID: 12853250.

Bisquert J. Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes. Phys Chem Chem Phys. 2000;2(18):4185-92.

Boukamp BA. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation J Electrochem. Soc. 1995;142(6):1885-94.

Brown TL, LeMay HE, Bursten, BE. Química, a Ciência Central. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

Brug GJ, Van Den Eeden ALG, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem. 1984;176(1-2):275-95.

Bueno Rde B, Adachi P, Castro-Raucci LM, Rosa AL, Nanci A, Oliveira PT. Oxidative nanopatterning of titanium surfaces promotes production and extracellular accumulation of osteopontin. Braz Dent J. 2011;22(3):179-84. PubMed PMID: 21915513.

Buser D, Broggini N, Wieland M, Schenk RK, Denzer AJ, Cochran DL, et al. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. J Dent Res. 2004 Jul;83(7):529-33. PubMed PMID: 15218041.

Chandar S, Kotian R, Madhyastha P, Kabekkodu SP, Rao P. In vitro evaluation of cytotoxicity and corrosion behavior of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy for dental implants. J Indian Prosthodont Soc. 2017 Jan-Mar;17(1):35-40. doi: 10.4103/0972-4052.197936. PubMed PMID: 28216843; PubMed Central PMCID: PMC5308082.

Christenson EM, Anseth KS, van den Beucken JJ, Chan CK, Ercan B, Jansen JA, et al. Nanobiomaterial applications in orthopedics. J Orthop Res. 2007 Jan;25(1):11-22. Review. PubMed PMID: 17048259.

Cooper LF. A role for surface topography in creating and maintaining bone at titanium endosseous implants. J Prosthet Dent. 2000 Nov;84(5):522-34. Review. PubMed PMID: 11105008.

Cordioli G, Majzoub Z, Piattelli A, Scarano A. Removal torque and histomorphometric investigation of 4 different titanium surfaces: an experimental study in the rabbit tibia. Int J Oral Maxillofac Implants. 2000 Sep-Oct;15(5):668-74. PubMed PMID: 11055134.

de Brandão ML, Esposti TBD, Bisognin ED, Harari ND, Vidigal Jr. GM, Conz MB. Dental implants surface X biological response: a literature review. Revista Implantnews 2010;7(1):95-101.

de Oliveira PT, Nanci A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. Biomaterials. 2004 Feb;25(3):403-13. PubMed PMID: 14585688.

Faeda RS, Tavares HS, Sartori R, Guastaldi AC, Marcantonio E Jr. Biological performance of chemical hydroxyapatite coating associated with implant surface modification by laser beam: biomechanical study in rabbit tibias. J Oral Maxillofac Surg. 2009 Aug;67(8):1706-15. doi: 10.1016/j.joms.2009.03.046. PubMed PMID: 19615586.

Fernández E, Gil FJ, Aparicio C, Nilsson M, Sarlda S, Manero JM, et al. Materials in dental implantology. In: Natali AN. Dental biomechanics. New York: Taylor & Francis; 2003. p. 69-87.

Flemming RG, Murphy CJ, Abrams GA, Goodman SL, Nealey PF. Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior. Biomaterials. 1999 Mar;20(6):573-88. Review. PubMed PMID: 10213360.

Gadegaard N, Martines E, Riehle MO, Seunarine K, Wilkinson CDW. Applications of nano-patterning to tissue engineering. Microelectron Eng. 2006; 83:1577-81.

Gaggl A, Schultes G, Müller WD, Kärcher H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces--a comparative study. Biomaterials. 2000 May;21(10):1067-73. PubMed PMID: 10768759.

Goiato MC, dos Santos DM, Santiago JF Jr, Moreno A, Pellizzer EP. Longevity of dental implants in type IV bone: a systematic review. Int J Oral Maxillofac Surg. 2014 Sep;43(9):1108-16. doi: 10.1016/j.ijom.2014.02.016. Epub 2014 Mar 27. Review. PubMed PMID: 24679842.

Healy KE, Ducheyne P. Oxidation kinetics of titanium thin films in model physiologic environments. J Colloid InterfaceSci.1992;150(2): 404-17.

Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films I. Theory. J Electrochem Soc. 2010a;157(12): C452-C457.

Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. Electrochimica Acta. 2010b;55(21):6218-27.

Hsu CH, Mansfeld F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y0 into a capacitance. Corrosion. 2001;57(9):747-8.

Ivanoff CJ, Hallgren C, Widmark G, Sennerby L, Wennerberg A. Histologic evaluation of the bone integration of TiO(2) blasted and turned titanium microimplants in humans. Clin Oral Implants Res. 2001 Apr;12(2):128-34. PubMed PMID: 11251662.

Jaffin RA, Berman CL. The excessive loss of Branemark fixtures in type IV bone: a 5-year analysis. J Periodontol. 1991 Jan;62(1):2-4. PubMed PMID: 2002427.

Kolman DG, Scully JR. Electrochemistry and Passivity of a Ti-15Mo-3Nb-3Al Beta-Titanium Alloy in Ambient Temperature Aqueous Chloride Solutions. J Electrochem Soc. 1993;140(10): 2771-9.

Kumar N, Prakash S, Kumar S. Studies of laser textured Ti-6Al-4V wettability for implants. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2016;149: 012056

Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amouriq Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dent Mater. 2007 Jul;23(7):844-54. Epub 2006 Aug 14. Review. PubMed PMID: 16904738.

Lee JH, Frias V, Lee KW, Wright RF. Effect of implant size and shape on implant success rates: a literature review. J Prosthet Dent. 2005 Oct;94(4):377-81. Review. PubMed PMID: 16198176.

Lemons JE, Misch FD. Biomateriais utilizados em implantes dentários. In: Misch, CE. Implantes dentários contemporâneos. São Paulo: Santos, 2000. p. 271-277.

Li D, Liu B, Han Y, Xu K. Effects of a modified sandblasting surface treatment on topographic and chemical properties of titanium surface. Implant Dent. 2001;10(1):59-64. PubMed PMID: 11307649.

Liu X, Chu PK, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Mater Sci Eng. 2004;27(3-4):49-121.

McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. Corros Sci. 2005;47(12):3202-15.

Manam NS, Harun WSW, Shri DNA, Ghani SAC, Kurniawan T, Ismail MH, et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. J Alloys Compd. 2017;701:698-715.

Nanci A, Wuest JD, Peru L, Brunet P, Sharma V, Zalzal S, et al. Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. J Biomed Mater Res. 1998 May;40(2):324-35. PubMed PMID: 9549628.

Novaes AB Jr, de Souza SL, de Barros RR, Pereira KK, Iezzi G, Piattelli A. Influence of implant surfaces on osseointegration. Braz Dent J. 2010;21(6):471-81. Review. PubMed PMID: 21271036.

Pan J, Thierry D, Leygraf C. Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen peroxide. J Biomed Mater Res. 1994 Jan;28(1):113-22. PubMed PMID: 8126022.

Qu Q, Wang L, Chen Y, Li L, He Y, Ding Z. Corrosion Behavior of Titanium in Artificial Saliva by Lactic Acid. Materials (Basel). 2014 Jul 28;7(8):5528-5542. doi: 10.3390/ma7085528. PubMed PMID: 28788143; PubMed Central PMCID: PMC5456164.

Rosa MB, Albrektsson T, Francischone CE, Schwartz Filho HO, Wennerberg A. Caracterização micrométrica da superfície dos implantes das cinco maiores companhias do mercado brasileiro. Parte I: Implantes da Neodent. Dental Press Implantol. 2012 Jan; 6(1): 76-87.

Shalabi MM, Gortemaker A, Van't Hof MA, Jansen JA, Creugers NH. Implant surface roughness and bone healing: a systematic review. J Dent Res. 2006 Jun;85(6):496-500. Review. Erratum in: J Dent Res. 2006 Jul;85(7):670. PubMed PMID: 16723643.

Shibli JA, Mangano C, D'avila S, Piattelli A, Pecora GE, Mangano F, et al. Influence of direct laser fabrication implant topography on type IV bone: a histomorphometric study in humans. J Biomed Mater Res A. 2010 May;93(2):607-14. doi: 10.1002/jbm.a.32566. PubMed PMID: 19591239.

Soboyejo WO, Nemetski B, Allameh S, Marcantonio N, Mercer C, Ricci J. Interactions between MC3T3-E1 cells and textured Ti6Al4V surfaces. J Biomed Mater Res. 2002 Oct;62(1):56-72. PubMed PMID: 12124787.

Sul YT, Johansson CB, Albrektsson T. Oxidized titanium screws coated with calcium ions and their performance in rabbit bone. Int J Oral Maxillofac Implants. 2002a Sep-Oct;17(5):625-34. PubMed PMID: 12381062.

Sul YT, Byon ES, Jeong Y. Biomechanical measurements of calcium-incorporated oxidized implants in rabbit bone: effect of calcium surface chemistry of a novel implant. Clin Implant Dent Relat Res. 2004;6(2):101-10. PubMed PMID: 15669710.

Sul YT, Johansson CB, Jeong Y, Wennerberg A, Albrektsson T. Resonance frequency and removal torque analysis of implants with turned and anodized surface oxides. Clin Oral Implants Res. 2002b Jun;13(3):252-9. PubMed PMID: 12010155.

Teixeira ER. Superfícies dos implantes – o estágio atual. In: Dinato JC. Implantes osseointegrados: cirurgia e prótese. São Paulo: Artes Médicas, 2004. p.63-80.

Teixeira ER. Superfície dos implantes: o estágio atual. In: Dinato JC, Polido WD. Implantes osseointeintegráveis. Rev.Cir. Trauma- tol. Buco-Maxilo-fac., Camaragibe, 2009 Jan; 9(1):123-130.

Variola F, Yi JH, Richert L, Wuest JD, Rosei F, Nanci A. Tailoring the surface properties of Ti6Al4V by controlled chemical oxidation. Biomaterials. 2008 Apr;29(10):1285-98. Epub 2007 Dec 26. PubMed PMID: 18155762.

Wan Y, Wang Y, Liu Z, Qu X, Han B, Bei J, et al. Adhesion and proliferation of OCT-1 osteoblast-like cells on micro- and nano-scale topography structured poly(L-lactide). Biomaterials. 2005 Jul;26(21):4453-9. PubMed PMID: 15701374.

Wen C. Surface coating and modification of metallic biomaterials. 1st ed. Cambridge: Elsevier; 2015.

Wennerberg A. Searching for the right surface. Forum Implantol. 2006;2(1):10-3.

Wennerberg A, Albrektsson T. Current challenges in successful rehabilitation with oral implants. J Oral Rehabil. 2011 Apr;38(4):286-94. doi: 10.1111/j.1365-2842.2010.02170.x. Epub 2010 Oct 25. Review. PubMed PMID: 20969613.

Wennerberg A, Albrektsson T, Andersson B. Bone tissue response to commercially pure titanium implants blasted with fine and coarse particles of aluminum oxide. Int J Oral Maxillofac Implants. 1996a Jan-Feb;11(1):38-45. PubMed PMID: 8820121.

Wennerberg A, Albrektsson T, Andersson B, Krol JJ. A histomorphometric and removal torque study of screw-shaped titanium implants with three different surface topographies. Clin Oral Implants Res. 1995 Mar;6(1):24-30. PubMed PMID: 7669864.

Wennerberg A, Albrektsson T, Johansson C, Andersson B. Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography. Biomaterials. 1996b Jan;17(1):15-22. PubMed PMID: 8962942.

Wennerberg A, Albrektsson T, Lausmaa J. Torque and histomorphometric evaluation of c.p. titanium screws blasted with 25- and 75-microns-sized particles of Al2O3. J Biomed Mater Res. 1996c Feb;30(2):251-60. PubMed PMID: 9019491.

Wennerberg A, Ektessabi A, Albrektsson T, Johansson C, Andersson B. A 1-year follow-up of implants of differing surface roughness placed in rabbit bone. Int J Oral Maxillofac Implants. 1997a Jul-Aug;12(4):486-94. PubMed PMID: 9274077.

Wennerberg A, Hallgren C, Johansson C, Danelli S. A histomorphometric evaluation of screw-shaped implants each prepared with two surface

roughnesses. Clin Oral Implants Res. 1998 Feb;9(1):11-9. PubMed PMID: 9590940.

Wennerberg A, Hallgren C, Johansson C, Sawase T, Lausmaa J. Surface characterization and biological evaluation of spark-eroded surfaces. J Mater Sci Mater Med. 1997b Dec;8(12):757-63. PubMed PMID: 15348786.

Yi J-H, Bernard C, Variola F, Zalzal SF, Wuest JD, Rosei F. Characterization of a bioactive nanotextured surface created by controlled chemical oxidation of titanium. Surf Sci. 2006;600:4613-21.