

MARIANA GOMES MOURA COSTA

**CRESCIMENTO DE APATITA NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti-25Ta
EMPREGANDO DOIS TIPOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE:
BIOMIMÉTICO E DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO POR
ELETROFIAÇÃO**

Guaratinguetá

2015

MARIANA GOMES MOURA COSTA

**CRESCIMENTO DE APATITA NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti-25Ta EMPREGANDO
DOIS TIPOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE: BIOMIMÉTICO E
DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS POR ELETROFIAÇÃO**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro

Guaratinguetá
2015

Costa, Mariana Gomes Moura

C837c Crescimento de apatita na superfície da liga Ti-25Ta empregando dois tipos de tratamento de superfície: biomimético e deposição de polímero por eletrofiação / Mariana Gomes Moura Costa. – Guaratinguetá, 2014
54 f.: il.

Bibliografia: f.:51-54

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais -
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, 2014

Orientador: Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro

1. Titânio 2. Apatita I. Título

CDU 669.295

MARIANA GOMES MOURA COSTA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **"GRADUADO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS"**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
Orientadora/UNESP-FEG



Dra. MARISA APARECIDA DE SOUZA



Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO
UNESP-FEG



Guaratinguetá

2015

À minha mãe Sonia Regina Gomes Moura Costa, que é meu exemplo de vida, sempre me apoia com muito amor e sabedoria e me deu toda a estrutura necessária para que eu conseguisse realizar esse sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente à minha mãe Sonia Regina Gomes Moura Costa meu pai Napoleão Moura Costa, meu irmão Vinícius Gomes Moura Costa, meus avós Celso Gomes Bezerra e Maria do Carmo Bezerra, aos meus tios Celso Gomes Bezerra Filho e Rosângela Maria Vieira, por sempre acreditarem em mim, me darem força, terem paciência e me acompanharem durante minha formação.

Ao meu noivo Yoann Serge Bonnegarde, que com muito amor, companheirismo e paciência me deu força e confiança.

À Professora Ana Paula Rosifini Alves Claro, pelo apoio, sabedoria, paciência e dedicação ao longo do desenvolvimento deste trabalho e a todos os membros do Grupo de Materiais para Aplicações Biomédicas.

Às minhas queridas amigas, Aline da Silva Buttura e Lidiane de Souza Dib, pela companhia, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

E a todos aqueles que fizeram grande diferença em minha vida, em especial meus grandes companheiros ao longo destes anos de graduação, Raphael Hayashi Alves, Juliana Bovi de Oliveira, João Pedro Aquiles Carobolante e Rúbia Eri Teruya, agradeço pela amizade e carinho.

*"Nunca diga que você falhou, até que você tenha atingido sua última tentativa e nunca diga
que é sua última tentativa, até que você consiga."*

COSTA, M. G. M. Crescimento de apatita na superfície da liga Ti-25Ta empregando dois tipos de tratamento de superfície: biomimético e deposição de polímero por eletrofiação. 2015. 54f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

O titânio e suas ligas vem sendo amplamente utilizados como materiais para implantes. Biomateriais metálicos são geralmente empregados para restaurar a função de tecidos duros, sendo usados para junções e ossos artificiais, placas de síntese, coroas, parafusos e implantes dentários. O presente trabalho teve como objetivo a modificação de superfície da liga Ti-25Ta a partir do emprego de tratamento de superfície biomimético e deposição de polímero por eletrofiação. A liga foi obtida a partir da fusão dos elementos puros em forno a arco voltaico com atmosfera controlada. Os lingotes foram submetidos a tratamento térmico, forjados a frio e seccionados discos com 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Dois tratamentos de superfície foram avaliados, biomimético e eletrofiação com fibra PCL. O tratamento biomimético foi realizado associando o tratamento alcalino para três molaridades 1,5 M, 3M e 5M com imersão em SBF. A eletrofiação foi realizada com polímero PCL na superfície da liga Ti25Ta após tratamento alcalino 1M. Para esse grupo as superfícies recobertas com polímero foram imersas em solução contendo fosfato de cálcio para imobilização da apatita. Os resultados obtidos foram comparados com estudos anteriores do grupo empregando tratamentos de superfície para verificar a formação de hidroxiapatita na superfície das amostras e conclui-se que a melhor condição é tratamento biomimético com tratamento alcalino 5M e tratamento térmico a 80°C por 72 horas.

PALAVRAS-CHAVE: Titânio. Apatita. Tratamento de superfície. Eletrofiação.

COSTA, M. G. M. Apatite growth on Ti-25Ta alloy surface using two types of surface treatment: biomimetic and polymer deposition by electrospinning treatment. 2015. 54l. Work Graduate (Degree in Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Titanium and its alloys has been widely used as materials for metallic biomaterials implants are usually employed to restore the hard tissue function, being used for artificial joints and bones, synthetic plates, crowns, dental implants and screws . Objective of this work was the surface modification of Ti-alloy 25Ta from biomimetic surface treatment of employment and deposition of polymer by electrospinning. The league was obtained from the fusion of the pure elements in the arc furnace with controlled atmosphere. The ingots were subjected to heat treatment, cold forged and sectioned discs with 13 mm diameter and 3 mm thick. Two surface treatments was evaluated, biomimetic and electrospinning with PCL fiber. The biomimetic treatment was performed involving alkaline treatment for three molarities 1.5M, 3M and 5M with immersion in SBF. The electrospinning was performed using PCL polymer alloy surface after the alkali treatment Ti25Ta 1M. For this group the polymer coated surfaces were immersed in calcium phosphate containing solution for immobilization of apatite. The results were compared with previous studies using surface treatment group to verify hydroxyapatite formation on the sample surface and it is concluded that the best condition is biomimetic treatment with 5M alkali treatment and heat treatment at 80 ° C for 72 hours.

KEYWORDS: Titanium. Titanium alloy. Apatite. Biomimetic treatment. Electrospinning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Fases Ti-Ta.....	17
Figura 2 - Esquema para uma eletrofiação precisa.....	21
Figura 3 - (a) Campo elétrico 18kV na agulha e 14kV no anel; (b) Campo elétrico de 18kV na agulha e 10kV no anel.....	22
Figura 4 - Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície.....	25
Figura 5 - Forno a arco voltaico utilizado para obtenção das ligas.....	27
Figura 6 - Forno tubular empregado para homogeneização das ligas. Detalhe do lingote encapsulado.....	28
Figura 7 - Equipamento para forjamento à frio FENN e os martelos.....	28
Figura 8 - Corte dos discos utilizando a Isomet.....	29
Figura 9 - Forno utilizado para tratamento térmico.....	31
Figura 10 - Montagem dos tubos em uma mesa agitadora.....	32
Figura 11 - Mesa agitadora utilizada no procedimento de imersão em SBF.....	33
Figura 12 - Amostras de Ti-25Ta colocadas na placa coletora de alumínio.....	34
Figura 13 - Montagem dos equipamentos para eletrofiação.....	35
Figura 14 - Aspecto da superfície das amostras: (a) após lixamento (grupo controle); (b) após tratamento alcalino, 1,5M, 60°C, 24 horas seguido de tratamento térmico a 300°C.....	38
Figura 15 - Aspecto da superfície após imersão em SBF; observa-se a formação de uma camada de apatita com baixa adesão.....	39
Figura 16 - Aspecto das amostras após imersão em SBF; observa-se a formação de estruturas na forma de agulhas.....	40
Figura 17 - Superfície da amostra após tratamento alcalino NaOH 5M a 80°C por 72 horas.....	41
Figura 18 - Superfície da amostra após imersão em SBF; observa-se a formação de um filme poroso de apatita.....	41
Figura 19 - Aspecto da superfície após imersão em SBF.....	42
Figura 20 - Superfície da amostra após eletrofiação com PCL.....	43
Figura 21 - Superfície da amostra após eletrofiação e imersão em SBF.....	43
Figura 22 - Análise por EDS após imersão em NaOH 1,5M por 24 horas e tratamento térmico.....	44
Figura 23 - Análise por EDS após imersão em 5xSBF por 24 horas.....	45
Figura 24 - Análise por EDS das fibras de PCL sobre a amostra.....	46
Figura 25 - Análise por EDS da amostra eletrofiada após imersão em SBF.....	47

Figura 26 - Ângulo de contato da amostra de Ti-25Ta lixada.....	48
Figura 27 - Ângulo de contato da amostra Ti-25Ta após tratamento alcalino	48
Figura 28 - Ângulo de contato da amostra Ti-25Ta após eletrofiação	49
Figura 29 - Ângulo de contato da amostra Ti-25Ta após SBF	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamento alcalino	30
Tabela 2 - Tratamento térmico	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos biomateriais baseada na sua interação com o meio biológico ..	14
Quadro 2 – Propriedades mecânicas de um biomaterial metálico	15
Quadro 3 – Propriedades físicas do titânio CP	15
Quadro 4 – Composição de soluções corpórea simulada	19
Quadro 5 – Processo de imobilização de apatita empregando solução cálcio/ fosfato	22
Quadro 6 – Composição SBF 5x	31
Quadro 7 – Equipamentos utilizados para eletrofiação	35
Quadro 8 – Processo de imobilização de apatita empregando solução cálcio/fosfato após eletrofiação	36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE BIOMIMÉTICO.....	18
1.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO POR ELETROFIAÇÃO.....	21
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	23
1.3.1 Microscópio eletrônico de varredura.....	23
1.3.2 EDS	24
1.3.3 Ângulo de contato	24
1.4 OBJETIVO.....	26
2. MATERIAIS E MÉTODOS	27
2.1 OBTENÇÃO DOS TARUGOS.....	27
2.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE BIOMIMÉTICO	29
2.2.1 Tratamento alcalino	29
2.2.2 Tratamento térmico.....	30
2.2.3 Imersão em SBF para análise in vitro	31
2.3 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO POR ELETROFIAÇÃO.....	33
2.3.1 Tratamento alcalino	33
2.3.2 Eletrofiação	33
2.3.3 Imobilização de apatita empregando solução de cálcio/fosfato.....	36
2.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	37
3. RESULTADOS E CONCLUSÃO	38
3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	38
3.1.1 Tratamento de superfície biomimético	38
3.1.2 Tratamento de superfície com deposição de polímero por eletrofiação	42
3.2 EDS.....	44
3.2.1 Tratamento de superfície biomimético	44
3.2.2 Tratamento de superfície com deposição de polímero por eletrofiação	45
3.3 MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO	47
4. CONCLUSÃO.....	50
REFERÊNCIAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o “National Institutes of Health Consensus Development Conference” biomateriais podem ser definidos como “qualquer substância ou combinação de substâncias, de origem natural ou sintética, a qual pode ser usada por um período de tempo, como parte de um sistema que trata ou substitui um tecido, órgão ou função do corpo”. Um biomaterial deverá possuir algumas propriedades importantes de tal forma que possa ser usado a longo prazo sem rejeição do hospedeiro podendo destacar a resposta do corpo do hospedeiro ao material implantado, biocompatibilidade, biofuncionalidade, não pode ser tóxico, design apropriado e manufaturável, alta resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga (Patel & Gohil, 2012).

Os biomateriais podem ser classificados como biomédicos, de origem artificial (metais, cerâmicas e polímeros) ou biológica, de origem natural (vegetal, animal ou humana). Biomateriais sintéticos são amplamente empregados em substituição a tecidos duros, principalmente na fabricação de próteses e implantes dentários. Estima-se que nos Estados Unidos 100.000-300.000 implantes dentários são implantados por ano, e mais de 500.000 próteses de joelho e coxo-femorais (DUAN e WANG, 2006). No entanto, quando inseridos no osso são encapsulados por uma cápsula fibrosa que pode comprometer o sucesso da osseointegração, comprometendo a estabilidade da prótese ou implante a longo prazo (GODLEY, STAROSVETSKY, GOTMAN, 2004).

Outra classificação bastante empregada define os biomateriais a partir da resposta do corpo humano após sua inserção em: biotolerantes, bioativos e bioreabsorvíveis, de acordo com o Quadro 1. Os materiais biotolerantes formam uma capsula que não adere à superfície do implante, enquanto que nos materiais bioativos existe a formação de tecido ósseo ao redor do implante.

De acordo com esta classificação, os biomateriais metálicos são considerados biotolerantes sendo usados para reforçar a estrutura ou restaurar a função de tecidos duros, sendo usados para junções artificiais, ossos artificiais, placas de síntese, aparelhos ortodônticos, parafusos e implantes dentários (OH *et al.*, 2005). Nos últimos anos diversos estudos foram realizados buscando avaliar o emprego do titânio e suas ligas na área biomédica na fabricação de implantes endósseos devido a sua excelente resistência a corrosão

e biocompatibilidade, com resposta tecidual favorável (UCHIDA *et al.*, 2003, SCHENK *et al.*, 1998).

Quadro 1 – Classificação dos biomateriais baseada na sua interação com o meio biológico

Classificação	Resposta	Exemplos	Efeito
Materiais biotolerantes	Formação de tecido conectivo fino (0,1-10µm) e a cápsula não adere a superfície do implante	Poli-tetrafluoretileno (PTFE); poli-metilmacrilato (PMMA), Ti, CoCr	Rejeição do implante levando a falha do implante
Materiais bioativos	Formação de tecido ósseo em torno do implante e fortemente integrado com a superfície do implante	Biovidro, fosfato de cálcio sintético	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação
Materiais bioreabsorvíveis	Substituição por tecido autólogo	Ácido polilático, e poliglicol; enxertos ósseos processados.	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação

Fonte: (GEETHA *et al.* ; 2009).

Nos últimos anos diversos biomateriais metálicos foram estudados para a substituição de tecidos duros, destacando-se as ligas cobalto-cromo, o aço inoxidável e as ligas de titânio. As propriedades mecânicas desses biomateriais metálicos pode ser observada no Quadro 2. Titânio e suas ligas são extensamente estudados devido as suas excelentes propriedades, principalmente devido à resistência à corrosão e biocompatibilidade.

Nas últimas décadas, o titânio CP foi empregado na fabricação de sistemas de implantes comerciais, como os sistemas Branemark, Steri-oss, Integral, IMZ, Bonefit e IMTEC. Sendo suas principais propriedades apresentadas no Quadro 3.

Quadro 2 – Propriedades mecânicas de um biomaterial metálico

Material	Módulo de Young E(GPa)	Tensão de escoamento s_y (MPa)	Tensão máxima S_{UTS} (MPa)	Limite de Fadiga S_{end} (Mpa)
Aço inoxidável	190	221-1,213	586-1,351	241-820
Co-Cr	210-253	448-1,606	655-1,896	207-950
Titânio	110	485	760	300
Ti-6Al-4V	116	876-1,034	965-1,103	620
Osso cortical	15-30	30-70	70-150	

Fonte: (Patel & Gohil, 2012)

Quadro 3 – Propriedades físicas do titânio CP

Propriedades	Valores
Número atômico	22
Peso atômico (g/mol)	7,9
Estrutura cristalina α , HCP c (Å) a (Å)	4,6832 $\pm$ 0,0004 2,9504 $\pm$ 0,0004
Estrutura cristalina β , CCC a (Å)	3,28 $\pm$ 0,003
Densidade g/cm ³	4,54
Coeficiente de expansão térmica, α , a 20°C	8,4 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/mK)	19,2
Temperatura de fusão (°C)	1668
Temperatura de transformação	882,5
Módulo de elasticidade, α , (GPa)	105
Tensão limite de escoamento, α , MPa	692

Limite de resistência à tração, α , MPa	785
--	-----

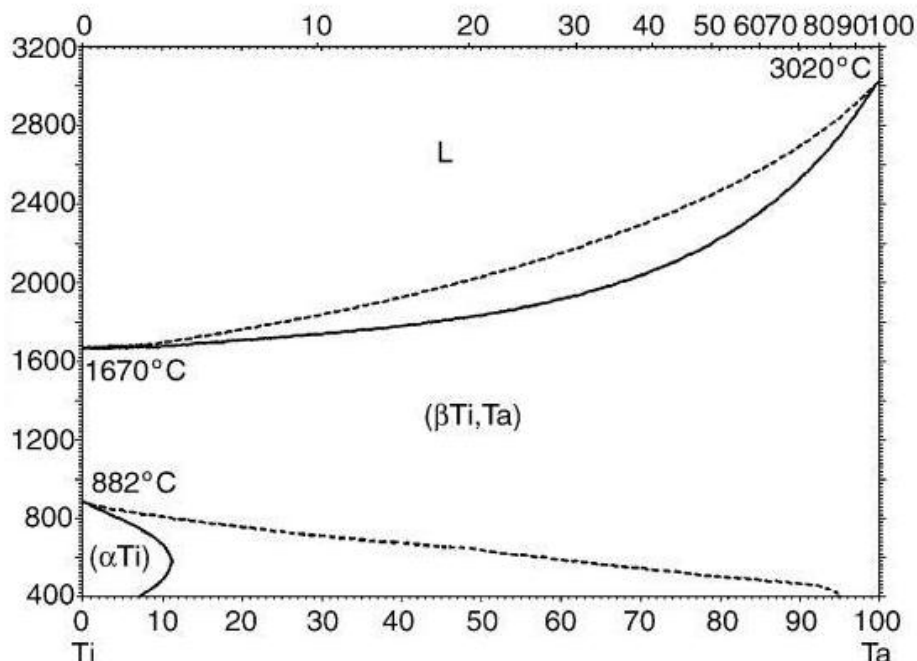
Fonte: (Patel & Gohil, 2012)

No entanto, o titânio comercialmente puro fundido tem sua aplicação limitada devido a sua baixa resistência mecânica, levando a adição de elementos de liga e ao desenvolvimento de novas ligas (WATANABE, 2003). Duas ligas empregadas extensivamente são a liga Ti6Al4V e a liga Ti6Al7Nb. A liga Ti-6Al-4V foi empregada inicialmente para aplicações militares e aeroespaciais, sendo utilizada na área biomédica a partir da década de 1960. Restrições passaram a ser feitas quanto ao emprego dessa liga, inicialmente, devido à toxicidade associada à presença do vanádio (EISENBARTH et al, 2004; KOIKE et al, 2005). Alguns autores (WATANABE; TOPHAM, 2004) substituíram o V por Nb, devido ao seu menor risco biológico, mantendo a mesma formulação (Ti-6Al-4V). No entanto, em seu estudo, Walker et al. (1998) já apontavam os possíveis danos em células do sistema nervoso causados por íons de alumínio. Dessa forma, novas pesquisas com elementos não-tóxicos como Nb, Ta, Zr, Mo e Sn têm sido utilizados para obter diferentes ligas a base de titânio.

Estudos realizados por Gibbesch et al.(1992) na década de noventa revelaram que o tântalo proporciona uma melhor adesão da cerâmica ao metal tornando o seu uso indicado na Odontologia. Em 1997, Prigent et al. avaliaram a biocompatibilidade da liga Ti-5Ta e concluíram a viabilidade da sua utilização na área biomédica.

Na Figura 1 é possível observar o diagrama de fases binário Ti-Ta com as fases esperadas para esse sistema. A fase α é esperada para teores de tântalo inferiores a 12%, enquanto a fase β ocorre para teores superiores a 50%p.

Figura 1 – Diagrama de Fases Ti-Ta



Fonte: MASSALSKI (1990 apud SOUZA , 2003)

Souza e Robin (2003) avaliaram a influencia da concentração dos elementos no comportamento da corrosão das ligas de titânio-tântalo em soluções de ácido sulfúrico. Os autores concluíram que ligas com maior porcentagem de tântalo tiveram comportamento semelhante ao do tântalo e bem superior a do titânio cp, sendo justificada a substituição do tântalo puro devido a seu alto custo e densidade quando comparado com o Ti cp.

O efeito do conteúdo de tântalo sobre o módulo de elasticidade dinâmico foi avaliado por Zhou et al. (2004). Os autores avaliaram as seguintes ligas: Ti-10%Ta, Ti-20%Ta, Ti-30%Ta, Ti-40%Ta, Ti-50%Ta, Ti-60%Ta, Ti-70%Ta e Ti-80%Ta. Os autores concluíram que o teor de tântalo influenciou significativamente os resultados, sendo que as ligas Ti-30Ta e Ti-70Ta exibiam os menores valores de módulo de elasticidade associados à melhor combinação de elevada resistência/baixo módulo, comparadas as outras composições avaliadas.

Implantes feitos de titânio, embora biocompatíveis, durante as etapas de fabricação apresentam a superfícies deformadas, as quais se tornam inadequadas e com propriedades superficiais diferentes das exigidas para a implantação, o que exige a realização de alguns tratamentos superficiais. Como exemplo podemos citar a forma necessária para a implantação no interior do osso e a necessidade de uma superfície bioativa (SCHUTZ *et al.*, 1993).

As superfícies dos implantes dentários têm sido estudadas com o objetivo de melhorar

as respostas ósseas e manter a osseointegração (SCHNEIDER *et al.*, 2003; ALBREKTSSON *et al.*, 2004; BRUNSK *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2005). Superfícies rugosas utilizadas em áreas endósseas de implantes dentários aumentam a superfície total disponível para aposição óssea e estabilidade mecânica devido à interligação entre osso e implante (COCHRAN, 1999). Porém, segundo Vercaigne *et al.*, (1998) ainda há controvérsias se o aumento da estabilidade mecânica dos implantes rugosos é devido ao aumento de tecido interligado no âmbito da rugosidade superficial ou devido a integração óssea.

Nos últimos anos, tem ocorrido uma tendência para substituir superfícies tratadas mecanicamente por superfícies tratadas com produtos químicos, a fim de acelerar a osseointegração (BORNSTEIN *et al.*, 2003). Tratamentos alcalinos e térmicos são um método típico de modificação na superfície do titânio para melhorar a bioatividade (KOKUBO *et al.*, 1998; 2003; LEE *et al.*, 2002; 2003; 2004). Óxidos bioativo, tais como titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ou $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), que tem uma superfície porosa nanoestruturada com média de poros de 150-200 nm, são criados por esses tratamentos (KOKUBO *et al.*, 2003).

As modificações químicas são empregadas para garantir aos implantes características tais como: limpeza e assepsia para o seu uso em cirurgias, eliminação de impurezas do processo de fabricação, rugosidade adequada da superfície visando o aumento de biocompatibilidade, obtenção de uma camada homogênea regular de óxido de espessura variável sobre a sua superfície (SENA *et al.*, 2001). Dentre os processos químicos podemos citar: tratamento químico, tratamento eletroquímico (oxidação anódica), deposição por vapor químico, processo biomimético, deposição sol-gel e deposição por eletroforese (LIU *et al.*, 2004).

1.1. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE BIOMIMÉTICO

Uma das técnicas mais promissoras empregadas para a deposição de apatita é o método biomimético proposto por Kokubo *et al.*, em 1998. Esse método emprega o tratamento alcalino com NaOH para a remoção da camada de óxido presente na superfície de titânio.

Habibovic *et al.* (2002) avaliaram o uso de três tipos de soluções SBF: uma solução SBF convencional, uma solução preparada com uma concentração 5x superior e uma solução com teores de Mg^{2+} e $(\text{HCO}_3)^-$ reduzidos e sem K^+ e $(\text{SO}_4)^{2-}$. Os autores concluíram que para o crescimento de uma camada uniforme de apatita é necessário um pré-tratamento térmico antes da imersão em SBF e que as amostras imersas em solução com concentração 5x superior a solução convencional foram as que apresentaram maior crescimento de fosfato de cálcio.

Barrère *et al.*, (2002) estudaram várias composições de soluções corpórea simulada com o propósito de avaliar a influência dos íons HCO_3^- e NaCl (Quadro 4), no processo de mineralização dos fosfatos de cálcio e observaram que a camada de apatita formada sobre a superfície do Ti-6Al-4V variou de acordo com a solução utilizada.

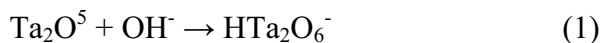
Quadro 4 - Composição de soluções corpórea simulada

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

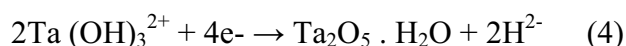
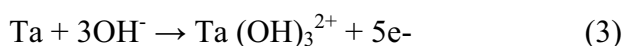
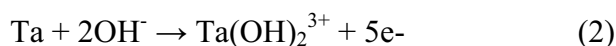
Fonte: (Barrère et al., 2002)

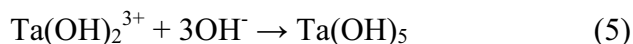
Miyazaki *et al.*, (2000) estudaram amostras de tântalo tratadas com NaOH com concentrações variando de 0,2 a 5,0 M, e mantidas a 60° C por 24 h. Após o período determinado, as amostras foram lavados com água destilada e secas a 40° C por 24 h. Após o tratamento químico com soluções de 0,2 e 0,5 M NaOH uma camada amorfa de tantalato de sódio com 1mm de espessura foi detectada, enquanto após o tratamento com NaOH a 5,0M, ocorreu a formação de uma camada cristalina de tantalato de sódio.

Essas camadas de tantalato de sódio são formadas quando a camada passiva de óxido de tântalo reage com a solução aquosa de NaOH, conforme a reação:



Em seguida, o substrato do metal tântalo reage a solução aquosa de NaOH:





O tantalato hidratado negativamente carregado é formado pela incorporação dos íons Na^+ . Como resultado, em baixas concentrações de NaOH ocorre a formação de uma camada de tantalato de sódio amorfo, e em elevadas concentrações de NaOH forma-se uma camada de tantalato de sódio cristalino. Como o tântalo é normalmente coberto por uma fina passiva camada de óxido de tântalo, a camada de óxido no metal pode ser hidratada em SBF formar grupos de Ta-OH. Esses grupos induzem a nucleação da apatita, que uma vez formados crescem consumindo íons cálcio e fósforo.

Lee *et al.*, (2002), analisaram amostras da liga Ti - 6Al - 4V tratadas em NaOH a 5M por 24 h, seguido por tratamento térmico a 600°C e 800°C por 1 h e imersão em SBF. Os autores verificaram que em ambas as superfícies ocorreram a formação de uma camada porosa de titanato de sódio, porém após os tratamentos térmicos, diferenças significativas foram encontradas. O aquecimento a 600°C proporcionou a formação de um filme de titanato de sódio cristalino, o que favoreceu o crescimento de apatita, enquanto o aquecimento a 800°C o crescimento de apatita foi bem menor.

Wei *et al.*, (2002) estudaram diversos parâmetros de tratamento alcalino com posterior tratamento térmico e imersão em solução SBF, na tentativa de agilizar a formação de apatita na liga Ti - 6Al - 4V. As amostras foram tratadas em soluções de NaOH (3, 5, 10 e 15M) em temperaturas de 60 ou 80°C; por 1, 3 ou 7 dias. Verificou-se que o melhor tratamento para a liga Ti - 6Al - 4V ocorreu em solução de NaOH 5M a 80°C por 3 dias. As amostras tratadas nestas condições foram posteriormente submetidas a tratamento térmico a 500, 600 e 700°C por 1 hora, a fim de consolidar a camada de hidrogel de titanato de sódio e melhorar sua adesão ao substrato. O tratamento térmico realizado a 600°C por 1 hora resultou na melhor adesão e melhor taxa de formação de apatita. Após a imersão em SBF, a formação de apatita sobre a liga Ti-6Al-4V ocorreu em apenas 3 dias, período bem mais curto que os 7 dias relatado por Kim *et al.*, (1996).

Uchida *et al.*, (2003) demonstraram que a habilidade de formação de apatita em titanato é dependente da estrutura cristalina do titanato sendo que quando a estrutura é amorfa não induz a formação de apatita em sua superfície após imersão em SBF, enquanto géis com estrutura cristalina (rutilo ou anatásio) induzem a formação de apatita em sua superfície. Além

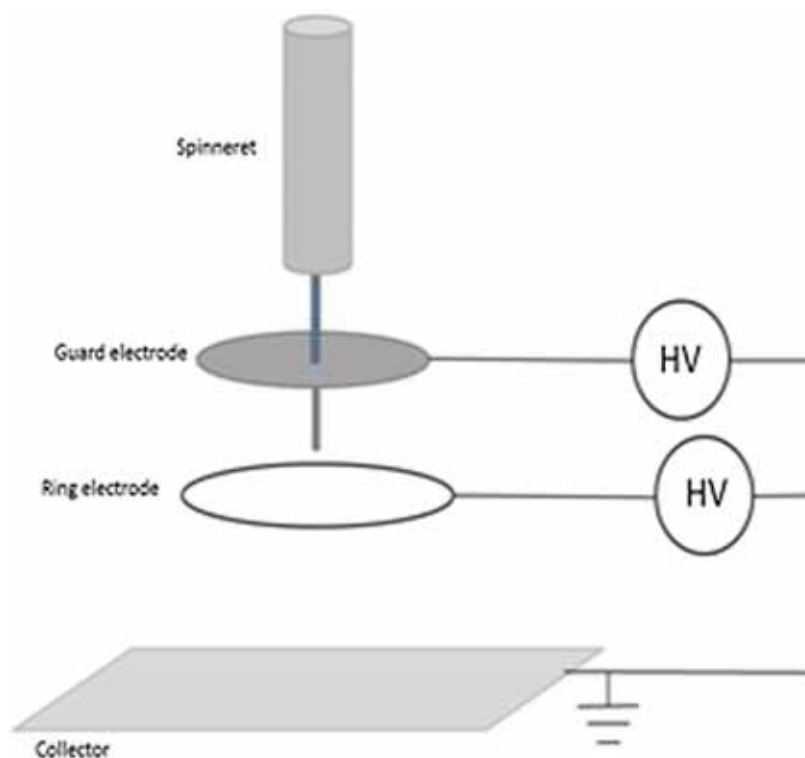
disso, deposição de apatita é mais pronunciada em gel de anatásio que em gel de rutilo.

1.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO POR ELETROFIAÇÃO

Ravichandran *et al.*, (2011) propôs um tratamento alcalino para a liga Ti-6Al-4V após o polimento dos discos, com solução de NaOH 10M a 60°C durante 24 horas, em seguida deixadas à temperatura ambiente e posteriormente tratamento com HCl 10M durante 1 hora. Esse tratamento resultou na formação de uma superfície de nanotinato nos implantes de titânio.

Após o pré-tratamento das amostras, foi realizado o método de eletrofiação com o polímero PLGA (Poli-ácido-láctico-co-glicólico), colocando-se o polímero em uma seringa e um campo elétrico de alta tensão foi aplicado para retirar as fibras da fieira sobre a placa coletora onde as amostras de titânio estão fixadas. A fieira foi aterrada primeiro para produzir uma nanofibra contínua e uniforme e a uma vazão constante de 1ml/h, a seringa foi sendo pressionada, de acordo com o esquema da Figura 2. Para obter eletrofiação com maior precisão, foi adicionado um eletrodo anular antes da placa coletora.

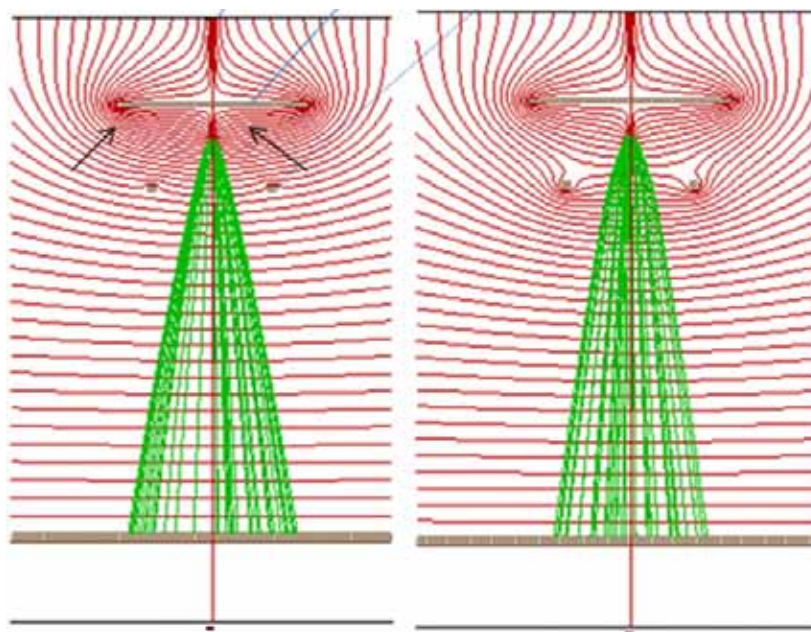
Figura 2 – Esquema para uma eletrofiação precisa



Fonte: (Ravichandran *et al.*, 2011)

Foram testadas duas tensões diferentes, primeiramente utilizou-se 18kV na agulha da seringa e 14kV no eletrodo anular, mas o processo de eletrofiação foi limitado, pois com 14kV começou a aparecer irregularidades no campo elétrico, causando interrupções no processo, como indicado pelas flechas na Figura 3. Sendo assim, Ravichandran *et al.*, (2011) testou usar uma voltagem de 10kV para o eletrodo anular, resultando em um campo mais uniforme sem qualquer agente que poderia atrapalhar o processo de deposição das fibras e como a voltagem foi aumentada, a deposição de fibras nas amostras também aumentou.

Figura 3 – (a) Campo elétrico de 18kV na agulha e 14kV no anel; (b) campo elétrico de 18Kv na agulha e 10kV no anel



Fonte: (Ravichandran *et al.*, 2011)

Após a eletrofiação, foi utilizado imobilização de apatita empregando solução de cálcio/fosfato para a mineralização, seguindo o método descrito no Quadro 5:

Quadro 5 – Processo de imobilização de apatita empregando solução de cálcio/fosfato

Ciclo	0.5M CaCl_2	Água deionizada	0.3M Na_2HPO_4	Água deionizada
1	10 min	1 min	10 min	1 min

2	5 min	1 min	5 min	1 min
3	5 min	1 min	5 min	1 min

Fonte: (Ravichandran *et al.*, 2011)

Após a biomineralização as amostras foram secas por congelamento, durante uma noite.

1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

1.3.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica e de minas, geociências e ciências biológicas, dentre outros. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc (GOLDSTEIN, 1992).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, ao passo que na microsonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde aos raios X característico, resultante do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume.

Dado às características de versatilidade da técnica de microscopia eletrônica, são inúmeras as suas aplicações em diferentes campos da ciência e engenharia. Seu custo, hoje relativamente baixo, para uma configuração com detetor de microanálise por EDS (cerca de USD \$200.000,00), aliado a extrema simplicidade operacional dos sistemas digitais em ambiente Windows e possibilidades de integração com sistemas de análises de imagens, tem sido responsável pela significativa difusão desta técnica no país a partir dos anos 90.

Algumas das principais aplicações na área de engenharia são:

- análise micromorfológica, incluindo estudos de fraturas, morfologia de pós, etc.;
- análises de texturas e quantificação de fases com números atômicos distintos;
- identificação / composição química das fases presentes em uma amostra;

- estudos de liberação de minérios (conjugado com sistemas de análise de imagens).

Neste estudo, utilizou-se o MEV para a análise micromorfológica, análises de texturas e principalmente, para a identificação e composição química das fases presentes em nas amostras.

1.3.2 EDS

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização da superfície após os tratamentos alcalinos. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

1.3.3 Ângulo de contato

Dentre o estudo da físico-química de líquidos e colóides, muito se destaca a medição do ângulo de molhabilidade entre uma gota do líquido e a superfície no qual ela repousa. Este ângulo é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano

contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 4. Logo, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim, o ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade.

Formalmente, o ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas (que fariam a gota se espalhar sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima). Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor.

Estudos do ângulos de contato (θ) serão realizados no Laboratório de Plasma da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP), utilizando um Goniômetro automatizado (Ramé-Hard Instrument Co. – modelo-Advanced Goniometer model nº 300-F1, Serial nº 709262).

Figura 4 - Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície



Fonte: Desconhecida

1.4 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o processamento e caracterização da liga Ti-25Ta e a realização de dois tratamentos de superfície: biomimético e deposição de polímero por eletrofição para o crescimento de apatita para obter melhor osseointegração com o implante dentário. E utilizando técnicas de caracterização de superfície tais como microscopia eletrônica de varredura, EDS e medição do ângulo de contato buscando a melhor condição de tratamento das amostras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DOS TARUGOS

As amostras foram obtidas a partir do titânio comercialmente puro (grau 1) e tântalo de acordo com a composição estudada. Após limpeza, os materiais foram pesados uma balança analítica com as composições indicadas e fundidos em um forno a arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio), câmara e cacinho de cobre refrigerado a água, adquirido no projeto FAPESP 007/00059-4 (Figura 5).

Figura 5 – Forno a arco voltaico utilizado para obtenção das ligas



Fonte: Autor

Após a sua fusão, os lingotes foram encapsulados sob vácuo, em tubo de quartzo, para o tratamento de solubilização. Esse tratamento foi realizado em forno tubular a 1200°C por 24 horas no Departamento de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP (Figura 6).

Figura 6 - Forno tubular empregado para homogeneização das ligas. Detalhe do lingote encapsulado



Fonte: Autor

Posteriormente ao tratamento térmico foi realizado o forjamento a frio dos lingotes de tal forma que tarugos com 13 mm fossem obtidos. O forjamento foi realizado em uma prensa do tipo swaging (forjamento rotativo), FENN, utilizando matrizes 6F (2^2 até $3/8^2$) e 3F ($1/2^2$ até $1/8^2$), com potência de aproximadamente 30 CV (HP) e velocidade de 1700 rpm, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais, EEL, USP. A cada passe ocorreu a troca de matrizes (martelos), causando uma redução da ordem de 20% no diâmetro das amostras, possibilitando um diâmetro final de 13mm (Figura 7).

Figura 7 - Equipamento para forjamento à frio FENN e os martelos



Fonte: Autor

Após o forjamento a frio as barras foram seccionadas discos com 3 mm de espessura na Isomet 4000 a uma velocidade de 1500 rpm a uma taxa de alimentação de 1.2mm/min Departamento de Materiais e Tecnologia, UNESP Campus Guaratinguetá (Figura 8).

Figura 8- Corte dos discos utilizando a Isomet



Fonte: Autor

Posteriormente, os discos foram lixados em uma das faces até a lixa 1000 e a rugosidade da superfície foi medida utilizando rugosímetro digital (Prazis Rug-03, Arotec, São Paulo) sendo tomados cinco valores em regiões distintas para o cálculo do Ra médio.

2.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE BIOMIMÉTICO

2.2.1 Tratamento alcalino

Para o tratamento alcalino, as amostras foram imersas em uma solução aquosa de NaOH em três condições, para a formação de um filme de titanato de sódio: 1,5M em banho termostaticado a 60°C por 24 horas; 3M em banho termostaticado a 60°C por 24 horas e 5M

em banho termostatzado a 80°C por 72 horas. Após esse período as mesmas foram lavadas abundantemente em água destilada, e secas em estufa a 40°C por 24 horas.

Tabela 1 – Tratamento alcalino

Concentração NaOH	Temperatura	Duração
1,5M	60°C	24h
3M	60°C	24h
5M	80°C	72h

Fonte: Autor

2.2.2 Tratamento térmico

Para as amostras desse grupo, após o tratamento alcalino, as amostras foram tratadas termicamente de acordo com a metodologia desenvolvida pelo grupo para a liga Ti-30Ta. Foi utilizado um forno EDG com aquecimento por resistência elétrica no Departamento de Materiais, Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP Campus Guaratinguetá (Figura 9), a 300°C por 60 minutos para as amostras tratadas com NaOH 1,5M, a 450°C por 60 minutos para as amostras tratadas com NaOH 3M e para NaOH 5M, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O resfriamento das amostras foi lento, dentro do forno.

Tabela 2 – Tratamento térmico

Concentração de NaOH	Temperatura	Duração
1,5M	300°C	60 min
3M	450°C	60 min
5M	450°C	60 min

Fonte: Autor

Figura 9 - Forno utilizado para tratamento térmico



Fonte: Autor

2.2.3 Imersão em SBF para análise *in vitro*

Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à imersão em SBF. A composição escolhida para a elaboração do SBF foi a proposta por Barrère *et al.*, (2002), cuja concentração dos componentes é cinco vezes maior do que a solução original proposta por Kokubo (1998). No Quadro 6 é possível verificar as composições empregadas.

Quadro 6 - Composição SBF 5x

Componente	Unidade (mM)
NaCl	733,5
MgCl ₂ .6H ₂ O	7,5
CaCl ₂ .2H ₂ O	12,5
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	5,0
NaHCO ₃	21,0

Fonte: (Barrère *et al.*, 2002)

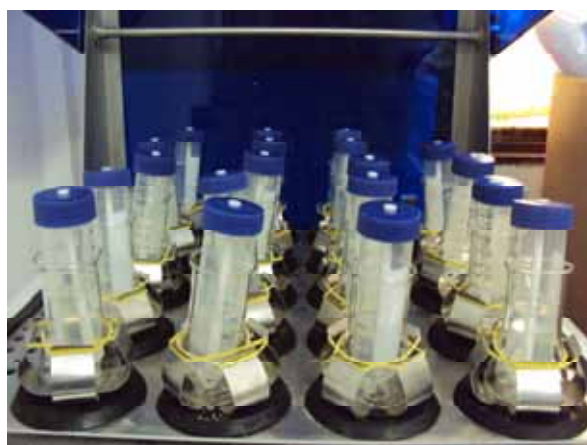
Visto que o SBF é uma solução supersaturada em relação à apatita, um método de preparação inapropriado pode levar à precipitação da apatita durante o ensaio. Deve-se

sempre verificar que no preparo da solução, esta permaneça transparente e que não haja nenhum depósito de precipitado na superfície do recipiente. Se alguma precipitação ocorrer, a preparação do SBF deve ser paralisada, a solução deve ser descartada, a vidraria lavada e então faz-se nova preparação do SBF.

Em um béquer de 1000ml, foi aquecido 900ml de água destilada em uma mesa aquecedora com agitação magnética mantendo a temperatura de 36,5°C. Em seguida, os reagentes foram adicionados um a um até a sua total dissolução com fluxo constante de CO₂, sendo mantido por mais 20 minutos, até que a solução final ficasse translúcida, com pH em torno de 6,0. Assim, a solução foi despejada em um balão volumétrico e completada com água destilada até 1000ml.

As amostras foram imersas em 30 ml de SBF, de acordo com o grupo, em tubo Falcon, com a superfície usinada paralela ao fundo do tubo (Figura10). Os tubos foram colocados em uma mesa agitadora Tecnal TC- 420 (Figura 11) a 36,5 °C com rotação de 175 rpm durante 24 horas. Após esse período as amostras foram retiradas, lavadas em ultrassom com água destilada por 10 minutos e secas em estufa a 40°C por 24 horas.

Figura 10 - Montagem dos tubos em uma mesa agitadora



Fonte: Autor

Figura 11 - Mesa agitadora utilizada no procedimento de imersão em SBF



Fonte: Autor

2.3 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO POR ELETROFIAÇÃO

2.3.1 Tratamento alcalino

Após os tratamentos alcalinos realizados e descritos na seção 3.2.1, nosso grupo padronizou o tratamento alcalino para NaOH 1M em banho termostatzado à 60°C por 24 horas. Assim os discos foram lavados abundantemente em água deionizada e secos com o auxílio de um papel toalha e esperar secar completamente à temperatura ambiente.

Seguindo o procedimento realizado por Ravichandran *et al.*, (2011), foi realizado imersão em HCl 10M por 1h com a face lixada para cima. Em seguida as amostras foram lavadas com água deionizada e por fim realizou-se a secagem das mesmas com um papel toalha para retirar o excesso de água e colocadas na estufa por 24 horas a uma temperatura de 40°C.

2.3.2 Eletrofiação

Para o processo de eletrofiação, foi preparada a solução de polímero em duas etapas:

1. Mistura dos solventes

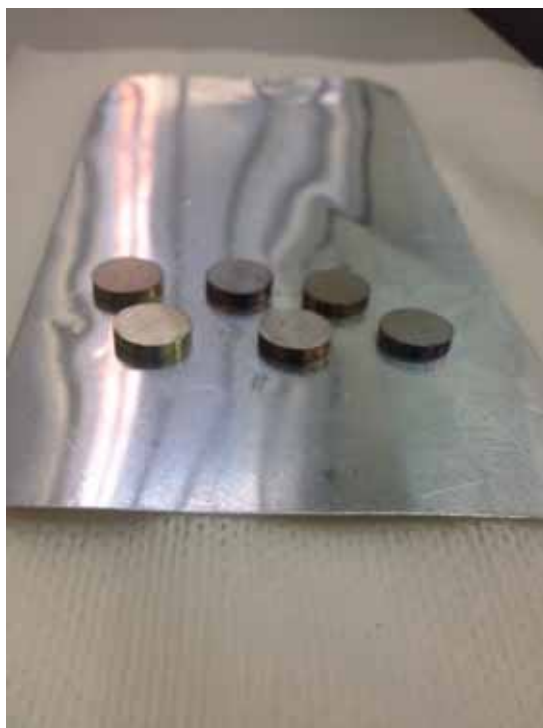
Foram utilizadas 3,16g de clorofórmio e 3,16g de acetona e colocados em um frasco. Após vedar o frasco o mesmo foi colocado em uma mesa agitadora durante 15 minutos à temperatura ambiente.

2. Adição do polímero

Adiciona-se 1g de Poli- ϵ -caprolactona (PCL-Laboratório Sigma) ao frasco com clorofórmio e acetona na mesaagitadora por 16 a 24 horas aproximadamente de modo a obter uma solução homogênea à temperatura ambiente.

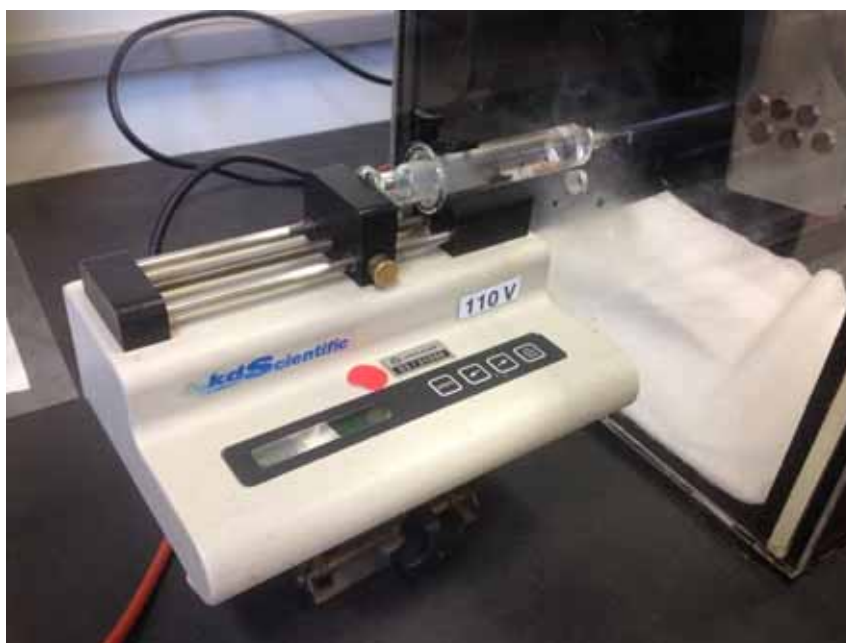
Após a preparação da solução, as amostras foram limpas com álcool e coladas na placa coletora de alumínio com fita adesiva dupla face (Figura 12). Assim a solução foi colocada em uma seringa de vidro de 19,5 mm de diâmetro com agulha de metal (pólo positivo) de ponta reta e diâmetro de 0,7 mm.de acordo com a Figura 13.

Figura 12 – Amostras de Ti-25Ta coladas na placa coletora de alumínio



Fonte: Autor

Figura 13 – Montagem dos equipamentos para eletrofiação



Fonte: Autor

Os equipamentos utilizados estão listados no Quadro 7:

Quadro 7 – Equipamentos utilizados para a eletrofiação

Equipamentos	Especificações
Caixa Acrílica	Dimensões: 600x400x300 mm
	Laterais desmontáveis
	Furo de 10mm de diâmetro frontal, para a seringa
	Furo de 12mm de diâmetro lateral, para o cabo
	Tampa com rasgo e régua
	Guia de fixação em acrílico
	Pino de PVC
Transformador	Rasotronic, 20.000 Vac
Controlador de frequência	50 a 2kHz
Fonte de alta tensão	CA e CC simultaneamente
	Tensão contínua de 0 a +16kV

	Corrente de saída menor que 15mA
	Gerador de sinal alternado até 7kV pico a pico
Osciloscópio	Tektronic, modelo TDS-2002
Ponteira de alta tensão	P6 015 ^A
Multímetro	ICEL, mod. MD 6450
Bomba de infusão	KD Scientific, mod. KD100
Mesa hidráulica	-
Estabilizador	-
Cabos e fita isolante para alta tensão	-

Fonte: (UNICAMP)

A distância entre a agulha e a placa coletora é de 120 mm, utilizando corrente alternada e contínua simultaneamente, a uma tensão de 12,5 kV e 7kV respectivamente e à temperatura ambiente, com uma frequência de 350Hz e uma vazão na seringa de 8ml/h, a eletrofiação ocorre durante aproximadamente 1min até que a superfície da amostra seja recoberta pelo PCL.

Por fim, as amostras foram secas em um dessecador a uma pressão de -400mmHg com sílica em gel, por tempo indeterminado.

2.3.3 Imobilização de apatita empregando solução cálcio/fosfato

Após a eletrofiação, foi realizado o procedimento de imersão em SBF (*Simulated Body Fluid*) com a composição proposta por Ravichandran *et al.*, (2011) com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5M e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3M à temperatura de 37°C, como explicado no Quadro 8:

Quadro 8: Processo de imobilização de apatita empregando solução cálcio/fosfato após eletrofiação

Ciclo	0.5M CaCl_2	Água deionizada	0.3M Na_2HPO_4	Água deionizada
1	10 min	1 min	10 min	1 min
2	5 min	1 min	5 min	1 min
3	5 min	1 min	5 min	1 min

Fonte: (Ravichandran *et al.*, 2011)

Em seguida as amostras foram secas com papel toalha para retirar o excesso de água e então colocadas no dessecador a uma pressão de -400mmHg com sílica em gel até secar completamente.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Para avaliação da superfície das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (Zeiss); a composição dos elementos das amostras foi avaliada utilizando o EDS, ambos na EEL USP e Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP Campus Guaratinguetá.

O ângulo de molhabilidade foi obtido através do ângulo de contato (θ) utilizando-se um Goniômetro automatizado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP Campus Guaratinguetá.

As fases presentes foram avaliadas empregando-se análise por difração de Raios-X sendo as imagens realizadas no LCE – UFSCar.

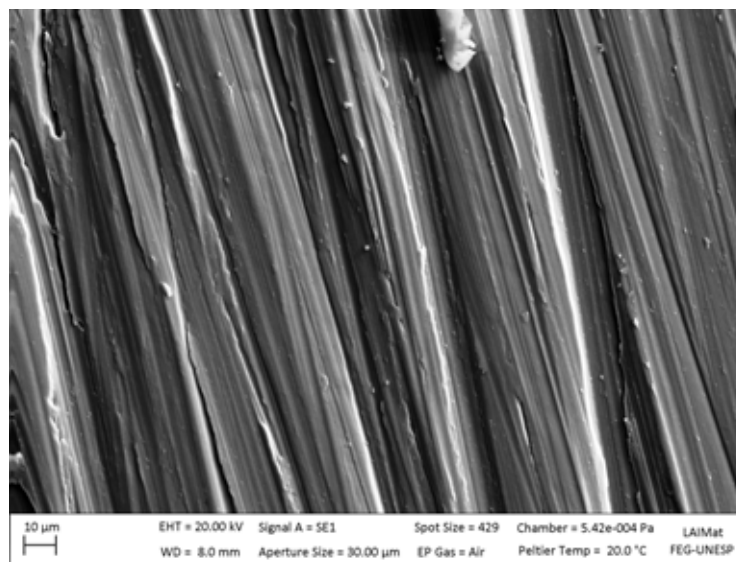
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

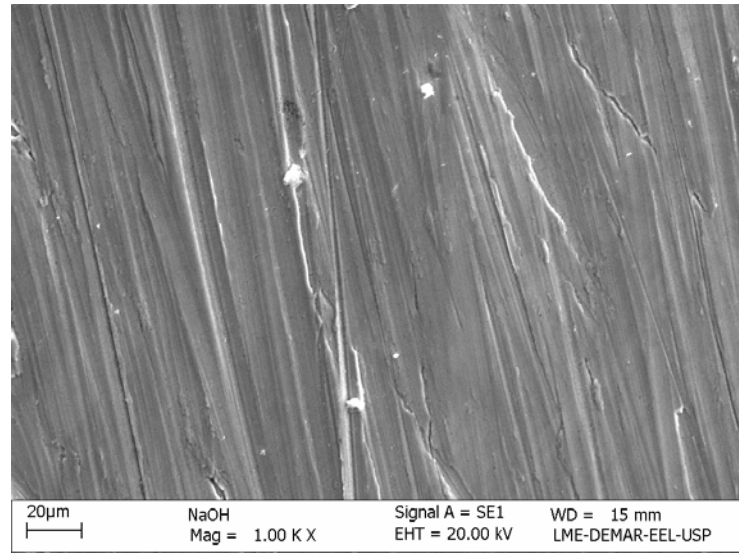
3.1.1 Tratamento de superfície biomimético

Foi realizada a análise da superfície das amostras em microscópio eletrônico de varredura para as três molaridades avaliadas: 1,5M, 3M e 5M. Na Figura 14a é possível observar as micrografias obtidas do grupo controle após lixamento e na Figura 14b após tratamento alcalino com NaOH 1,5M a 60°C por 24 horas e tratamento térmico a 300°C. Observa-se após o tratamento alcalino a formação de uma película muito fina que pode ser definida como uma camada de gel.

Figura 14 – Aspecto da superfície das amostras: (a) após lixamento (grupo controle); (b) após tratamento alcalino, 1,5M, 60°C, 24 horas seguido de tratamento térmico a 300°C



(a)

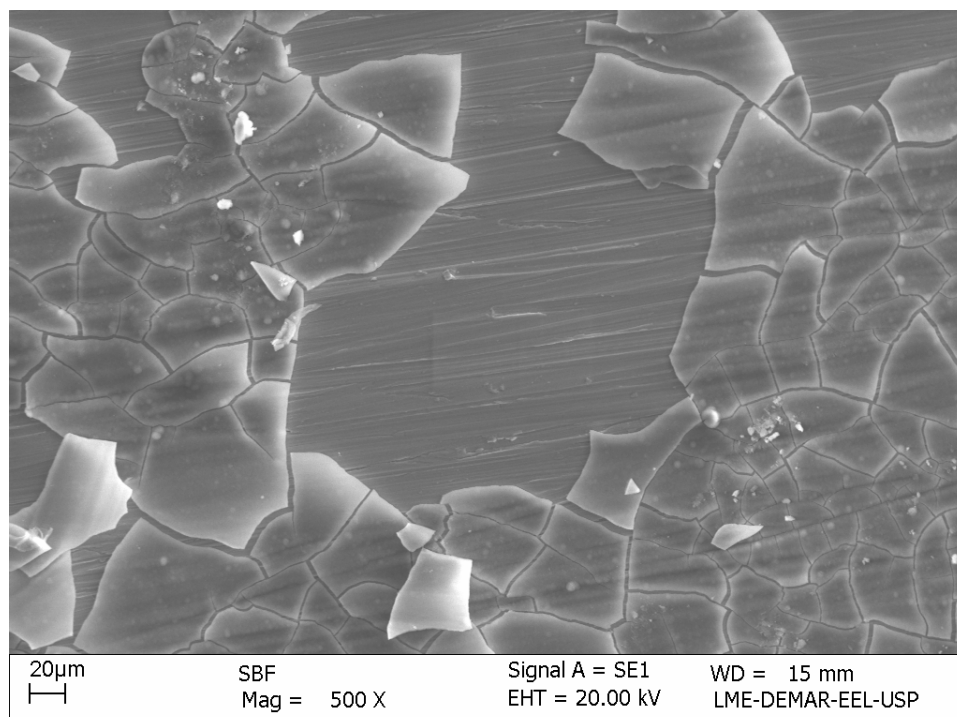


(b)

Fonte: Autor

A superfície da amostra após imersão em SBF pode ser observada na Figura 15.

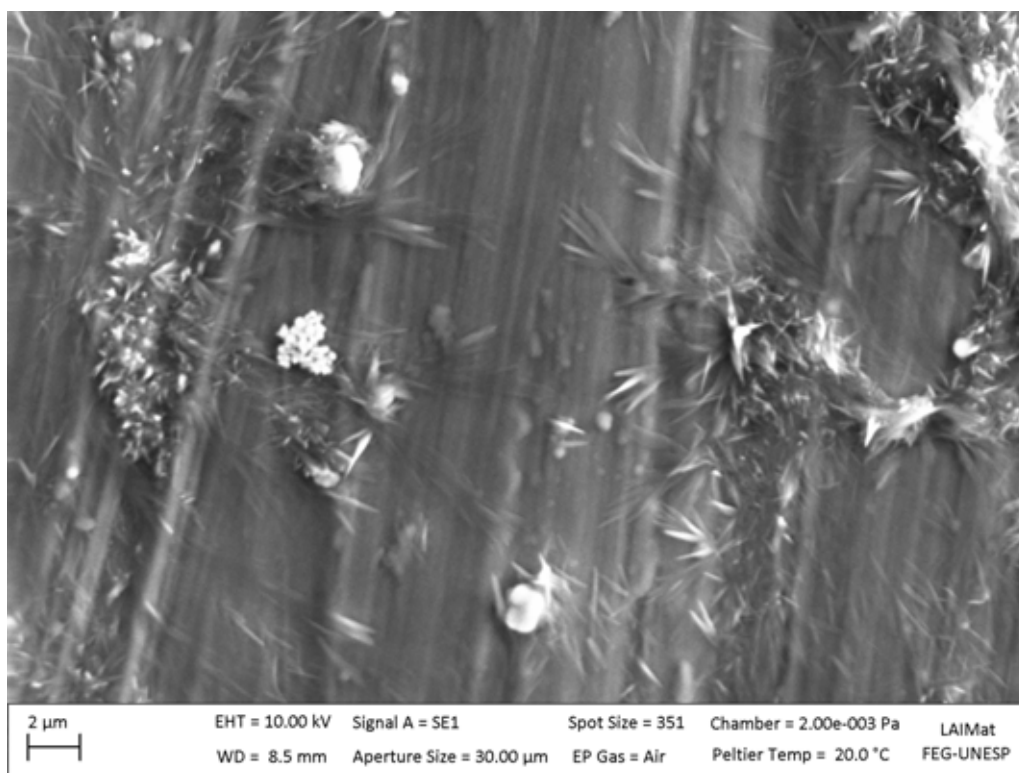
Figura 15 - Aspecto da superfície após imersão em SBF; observa-se a formação de uma camada de apatita com baixa adesão



Fonte: Autor

Posteriormente foi realizado o tratamento alcalino de NaOH 3M a 60°C por 24 horas seguido de tratamento térmico a 450°C. A superfície das amostras após imersão em SBF pode ser observada através da Figura 16. Observou-se que houve o início da formação da camada de apatita com a formação de estruturas em forma de agulhas similar ao verificado na literatura para a liga Ti-6Al-4V (Barrère et al., 2001).

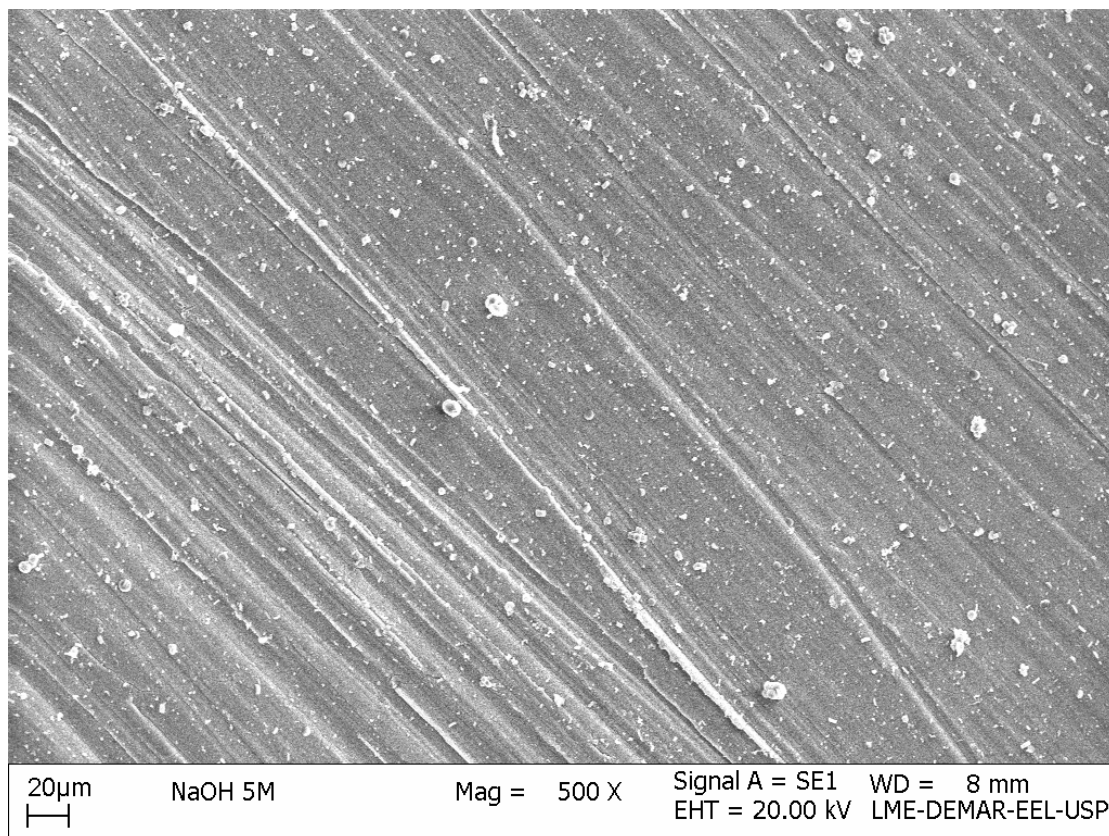
Figura 16– Aspecto da amostra após imersão em SBF; observa-se a formação de estruturas na forma de agulhas



Fonte: Autor

A terceira condição do tratamento alcalino foi NaOH 5M a 80°C durante 72 horas. A micrografia obtida pode ser observada na Figura 17, onde está evidenciada a formação de uma fina camada sob a superfície da amostra.

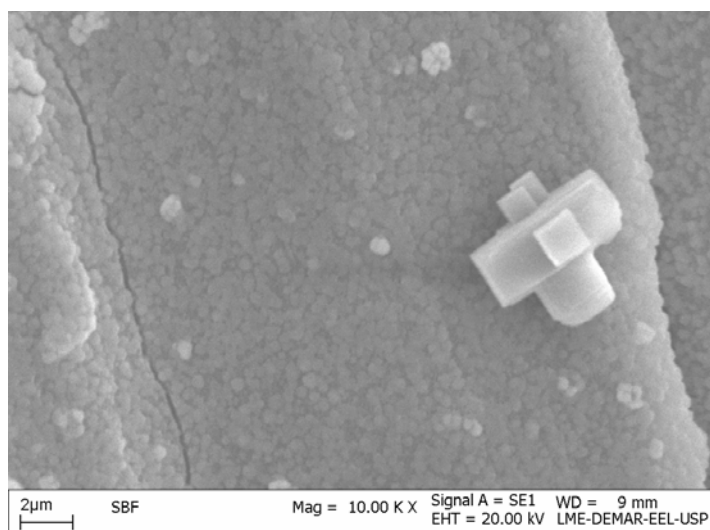
Figura 17- Superfície da amostra após tratamento alcalino NaOH 5M a 80°C por 72 horas



Fonte: Autor

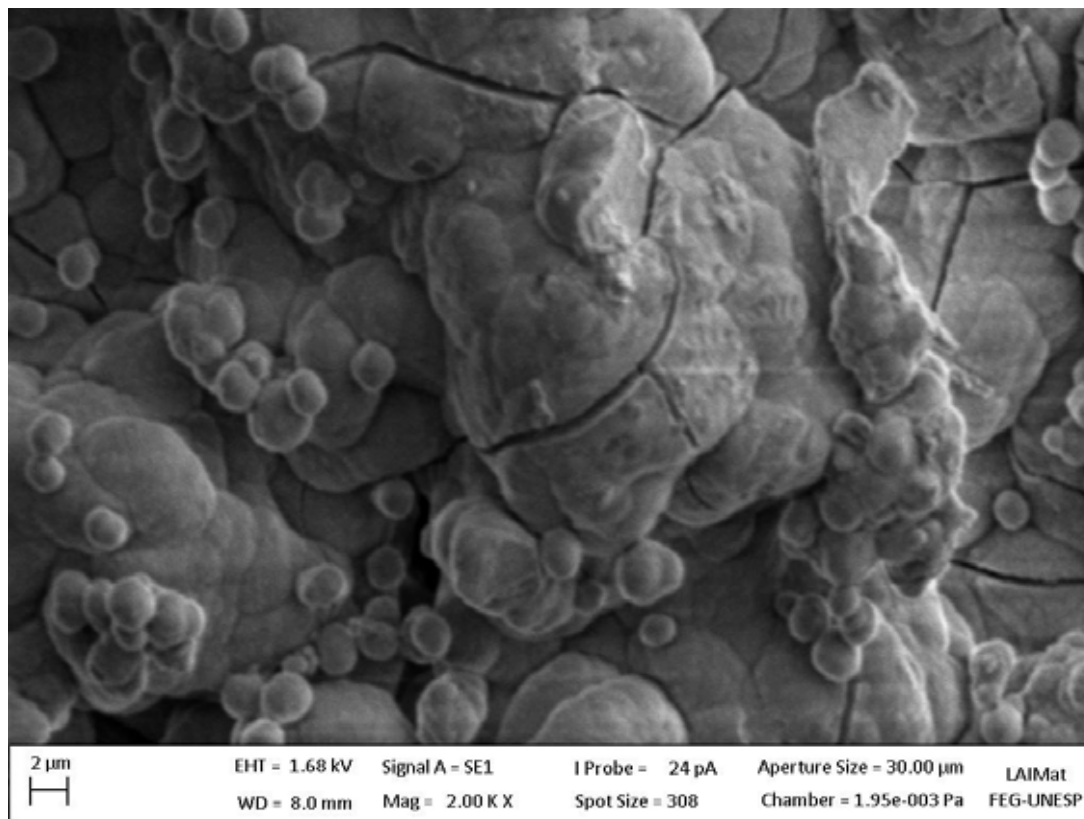
A superfície das amostras imersas em SBF pode ser observada na Figura 18 e na Figura 19. Assim pode-se observar que houve a formação não uniforme de um filme poroso de apatita relatado na literatura para Ti CP (Jonasová et al.,2004) e para as ligas Ti-7,5Mo%p (Escada,2009) e Ti-6Al-4V (Wang e Zhou,2003).

Figura 18- Superfície da amostra após imersão em SBF; observa-se a formação de um filme poroso de apatita



Fonte: Autor

Figura 19 – Aspecto da superfície após imersão em SBF

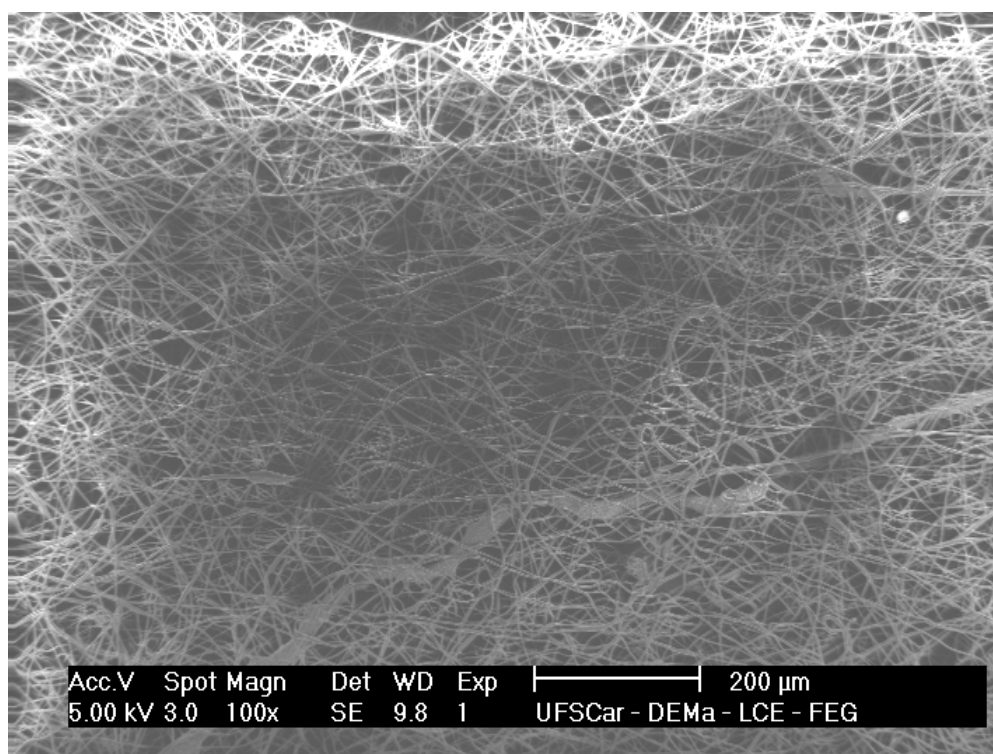


Fonte: Autor

3.1.2 Tratamento de superfície com deposição de polímero por eletrofiação

Foram analisadas as amostras com tratamento alcalino de NaOH 1M e HCl 10M e eletrofiadas, onde obteve-se uma superfície com fibras de PCL distribuída de forma uniforme como mostra na Figura 20.

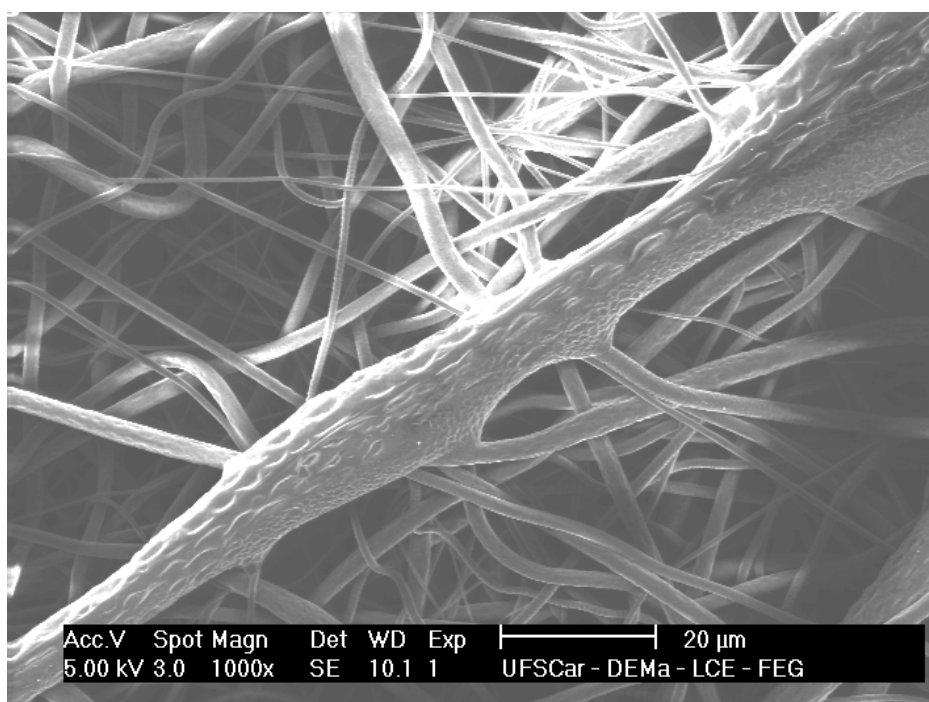
Figura 20 – Superfície da amostra após eletrofiação com PCL



Fonte: Autor

Após a imersão em SBF, se observou que não houve crescimento de apatita sobre as fibras de PCL (Figura 21).

Figura 21 – Superfície da amostra após eletrofiação e imersão em SBF



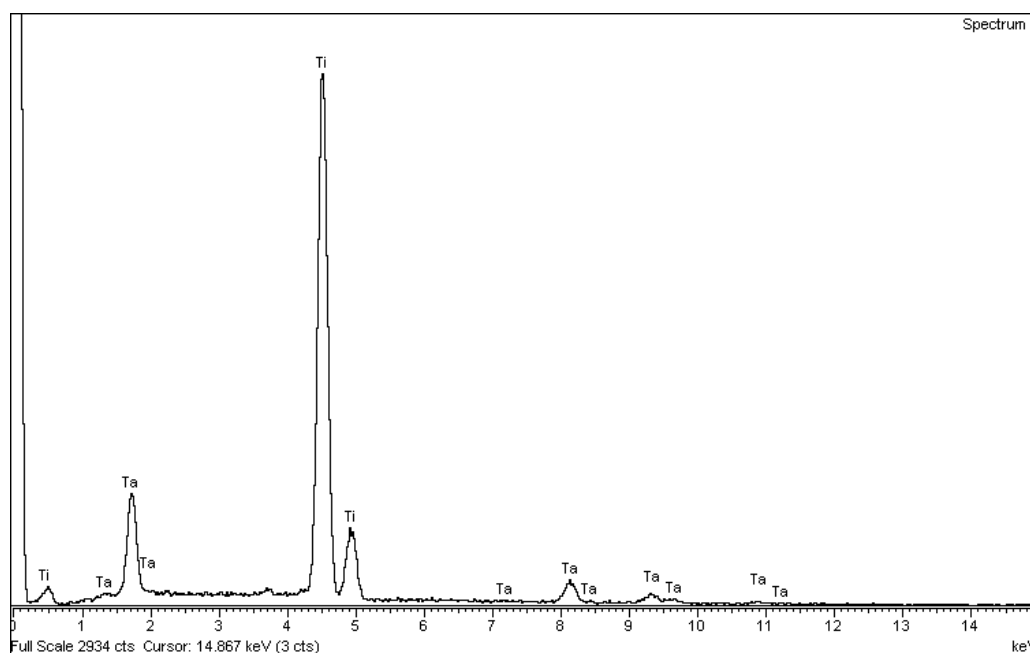
Fonte: Autor

3.2 EDS

3.2.1 Tratamento de superfície biomimético

Após tratamento alcalino com NaOH 1,5M a 60°C por 24 horas e tratamento térmico a 300°C, a análise por EDS confirmou a presença apenas de titânio e tântalo (Figura 22).

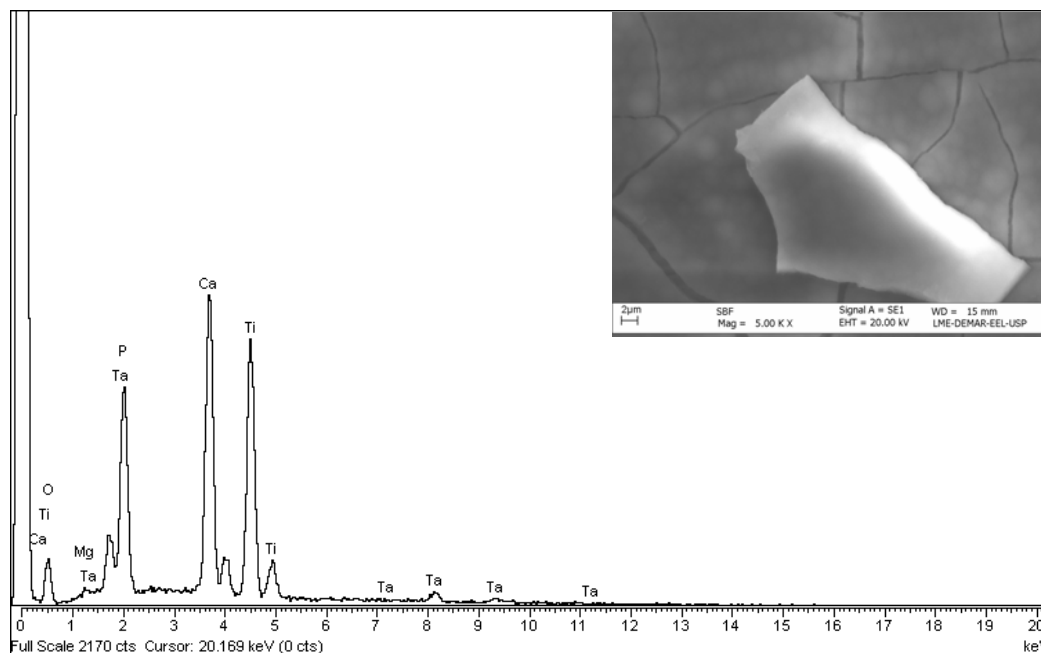
Figura 22 – Análise por EDS após imersão em NaOH 1,5M por 24 horas e tratamento térmico



Fonte: Autor

Após a imersão em SBF foi realizada a análise por EDS que confirmou a formação de fosfato de cálcio com uma razão Ca/P em torno de 1,82 para amostras imersas em 5xSBF por 24 horas. As análises revelaram também a presença de magnésio, cálcio e fósforo, na superfície (Figura 23). Essa razão é muito próxima da composição da camada corresponde à hidroxiapatita, com uma razão molar Ca/P de 1,67.

Figura 23 - Análise por EDS após imersão em 5xSBF por 24 horas



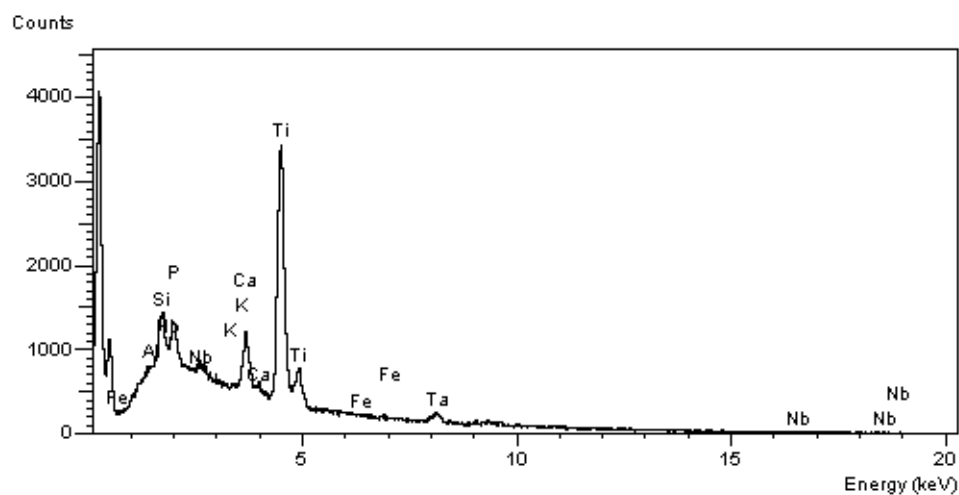
Fonte: Autor

Posteriormente foi realizado a análise por EDS das amostras submetidas a tratamento alcalino NaOH 3M e imersas em 5xSBF por 24 horas, confirmando a formação de fosfato de cálcio com uma razão Ca/P em torno de 1,5. Essa razão é muito próxima da composição da camada corresponde à hidroxiapatita, com uma razão molar Ca/P de 1,67. As análises revelaram também a presença de magnésio, cálcio e fósforo, na superfície.

3.2.2 Tratamento de superfície com deposição de polímero por eletrofição

A análise por EDS para a amostra após a eletrofição na Figura 24 evidencia a composição das fibras de PCL.

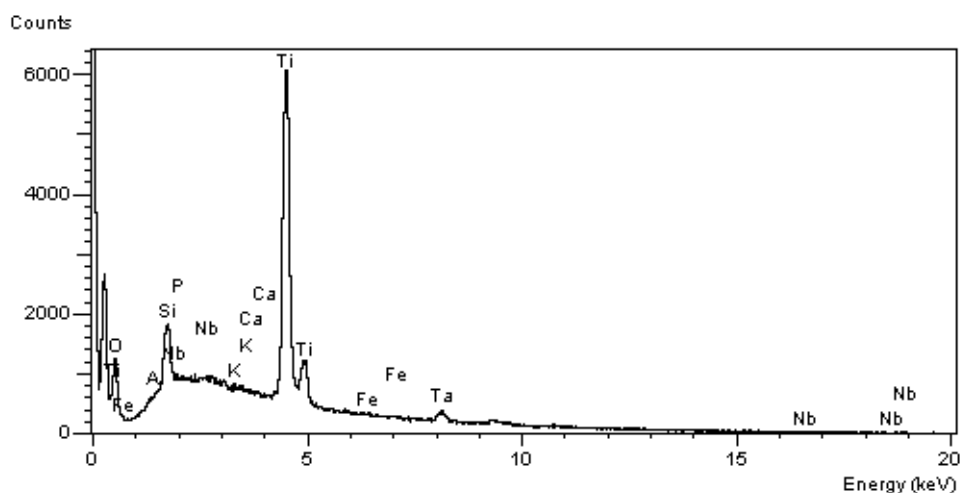
Figura 24 – Análise por EDS das fibras de PCL sobre a amostra



Fonte: Autor

Após a imersão em SBF (Figura 25) obteve-se a análise por EDS, onde não foi encontrado os elementos da hidroxiapatita, sendo que a razão Ca/P não pode ser calculada.

Figura 25 – Análise por EDS da amostra eletrofiada após imersão em SBF



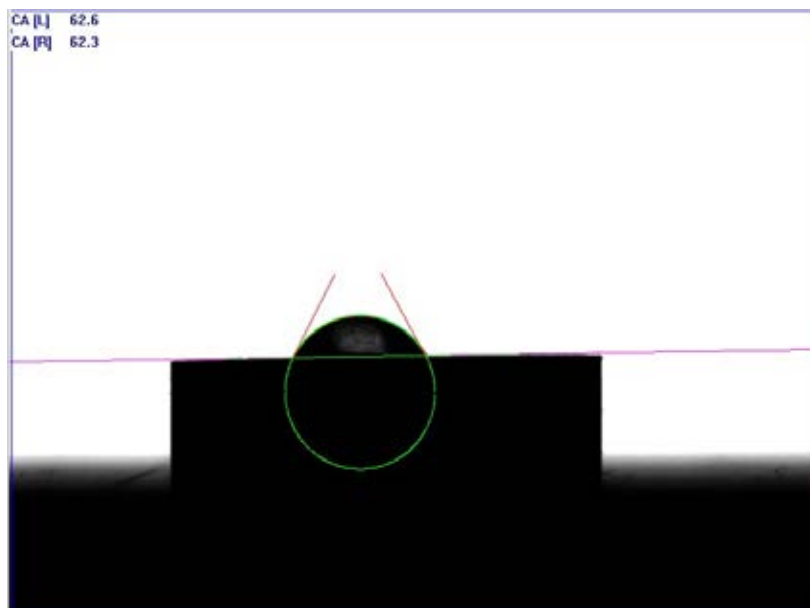
Fonte: Autor

3.3 MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato foi medido para determinar a molhabilidade da superfície das amostras. Quanto menor for o ângulo de contato maior a irrigação de sangue em torno do implante que leva à formação do osso novo, onde o polímero PCL usado para a eletrofiação, é usado como matriz extra celular onde as células ósseas irão se formar.

Observando a Figura 26, pode-se verificar que a amostra lixada possui uma superfície hidrofílica, pois o ângulo de contato é menor que 90°.

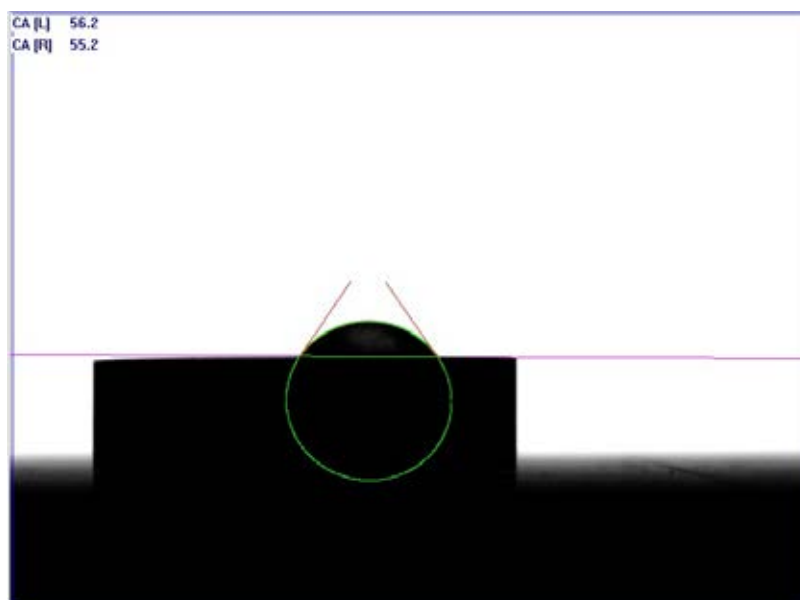
Figura 26 – Ângulo de contato da amostra de Ti-25Ta lixada



Fonte: Autor

Após o tratamento alcalino (Figura 27), a amostra fica ainda mais hidrofílica, sendo assim a molhabilidade da superfície do material foi aumentada.

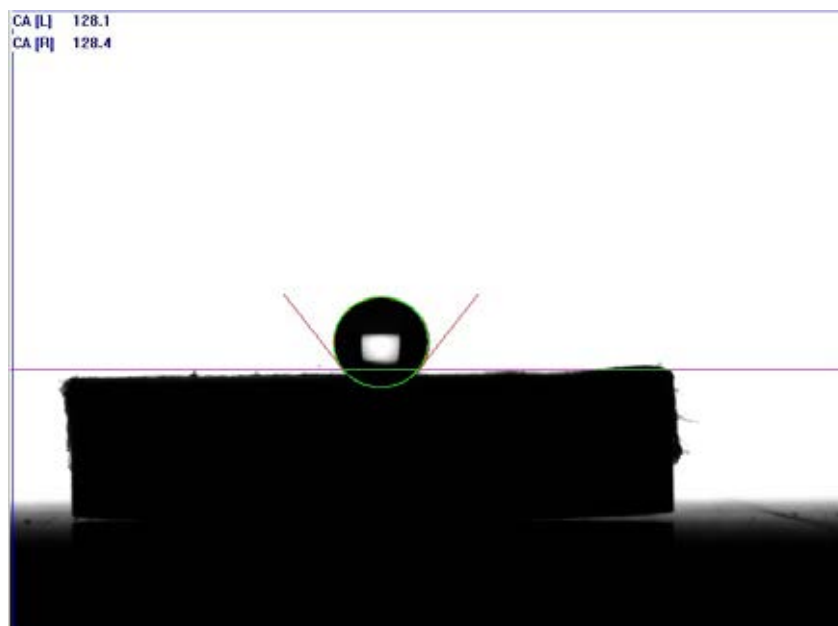
Figura 27 – Ângulo de contato da amostra de Ti-25Ta após tratamento alcalino



Fonte: Autor

Com a eletrofiação, a amostra fica com a superfície hidrofóbica devido ao polímero, assim o ângulo de contato aumentou, diminuindo a molhabilidade da superfície.

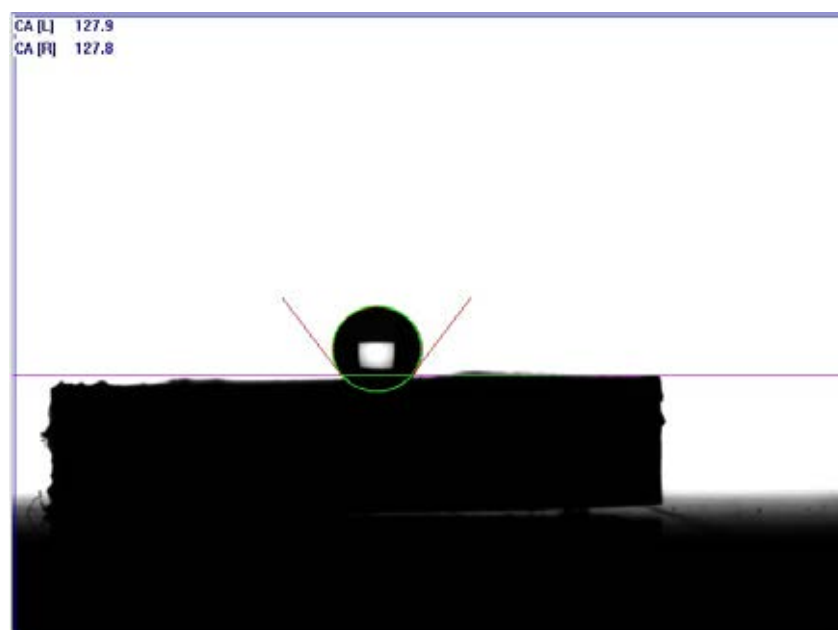
Figura 28 – Ângulo de contato da amostra Ti-25Ta após eletrofiação



Fonte: Autor

Por fim, as amostras que tiveram imersão em SBF, ainda apresentaram uma superfície hidrofóbica, mas com melhora na molhabilidade em relação à amostra após eletrofiação.

Figura 29 – Ângulo de contato da amostra Ti-25Ta após SBF



Fonte: Autor

4. CONCLUSÃO

Ao final de todos os procedimentos e após analisar os resultados, pode-se concluir que dentre todas as condições analisadas, aquela que possui maior formação de hidroxiapatita, foi aquela com tratamento de superfície biomimético com tratamento alcalino de NaOH 5M, tratamento térmico de 80°C durante 72 horas seguido de imersão em SBF.

Pode-se dizer também que pelos resultados obtidos na medição do ângulo de contato o tratamento de superfície com deposição de polímero por eletrofiação a amostra continua a ser hidrofóbica, evidenciando que não houve crescimento de hidroxiapatita. Sendo assim, o mais indicado seria a utilização de tratamento alcalino com NaOH 5M como no tratamento de superfície biomimético.

O desenvolvimento deste trabalho proporcionou grande crescimento profissional, considerando o acompanhando de todo o processamento das amostras de Ti-25Ta, além das caracterizações das superfícies. O desenvolvimento do projeto proporcionou o aprofundamento no aprendizado teórico na área de biomateriais.

REFERÊNCIAS

- ANKEM, S.; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Material Science and Engineering**, p. 127 - 131, 1999.
- ANSELME, K., et al. Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughness. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, Cleveland, v. 49, n.2 p.155-166, fev. 2000.
- ANSELME, K., et al. The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behavior. **Biomaterials**, Bruxelas, v. 21, n. 15, p.1567-1577, ago.2000(a).
- BARRERE, F., et al. Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBFx5 solution. **Biomaterials**, Bruxelas, v. 23, n. 9, p. 1921-1930, maio. 2002.
- DONACHIE Jr., M. J. **Titanium a technical guide**. ASM International, 1989.
- DUAN, K., WANG, R. Surface modifications of bone implants through wet chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 24, p. 2309-2321, 2006.
- EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**. V 25, p. 5705-5713, 2004.
- GEETHA, M., et al. Corrosion and microstructural aspects of titanium and its alloys as orthopadeic devices. **Corrosion: reviews special issue**, v. 21, n. 2-3, p. 125 - 159, 2003.
- GEETHA, M., et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: a review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397 - 425, maio. 2009.
- GIBBESCH, B., et al. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 10, n. 11-12, p. 1503 - , 1989
- GODLEY, R., STAROSVETSKY, D., GOTMAN, I. Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, Holanda, v.15, n.10, p.1073-1077, out. 2004.
- HABIBOVIC, P., et al. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants. **Journal of the American Ceramic Society**, Holanda, v.85, n.3, p.517-522, mar.2002.
- IKEDA, M. et al. Aging behavior of the Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr new beta alloy for medical implants. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33A , p. 487-493, 2002.
- KIKUCHI, M. et al. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys. **Dental Materials**, v.19, p. 174-181, 2003.
- KIM, H.M., et al. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research**, Cleveland, v. 32, n.3, p.409-417, nov.1996.

KOHN, D. H. Metals in medical applications. **Solid State & Materials Science**, p.309-316, 1998.

KOIKE, M et al. Corrosion behavior of cast Ti-6Al-4V alloyed with Cu. **J Biomed Mater Res Part B: appl biomater**, v.73 B, p.368-374, 2005.

KOKUBO, T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v.46, n.7, p.2519-2527, abr. 1998.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering**, p.244-249, 1998.

LEE, C.M.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H.C. Structure-property relationship os cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.29, p.314-322, 2002.

LIN, D. J. et al. Structure and properties of Ti-7,5Mo-xFe alloys. **Biomaterials**, v.23. p. 1723-1730, 2002.

LIU, X., CHU, P.K., CHUANXIAN, D. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**, Nova York, v.47, n.3-4, p. 49-121, dez. 2004.

LIU, X., CHU, P.K., CHUANXIAN, D. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**, Nova York, v.47, n.3-4, p. 49-121, dez. 2004.

LUTJERING, G. ; WILLIAMS, J.C. **Titanium**. 2.ed.Manchester: Springer, 2007. p. 2-14.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n.1-2 , p. 231 - 236, março. 1998

MIYAZAKI, T., et al. Bioactive tantalum metal prepared by NaOH treatment. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 50, n. 1, p. 35-45, jan. 2000.

OH, K; SHIM, H; KIM, K. Properties of titanium- silver alloys for dental applications. **J. Biomed. Mater Res Parte B: Appl Biomater**, v.74B, p.649-658, 2005.

PATEL, N.R., GOHIL, P.P. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. **Internacional Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, pg.91-101, apr.2012.

PRIGENT, H. et al. Evaluation of the biocompatibility of titanium-tantalum alloy versus titanium. **J Biomed Mater Res**. v.39, p. 200-206, 1998.

RAVICHANDRAN, Rajeswari; NG, Clarisse Ch; LIAO, Susan. Biomimetic surface modification of titanium surfaces for early cell capture by advanced electrospinning **Division of Bioengineering, National University of Singapore**, Singapore, p.1-17, 2011.

SCHNEIDER, G.B., et al. Implant surface roughness Affects Osteoblast Gene Expression. **Journal of Dental Research**, v.82, n.5, p.372-376, 2003.

SCHUTZ, R.W., EYLON, D., BOYER, R.R., KOSS, D.A. Beta Titanium Alloys in the 1990's, **The Mineral, Metals & Materials Society**, Warrendale, PA, p. 75-91, 1993.

SHENK, R.K., BUSER, D. Osseointegration: a reality. **Periodontology** 2000, v.17, n.1, p.22-25, 1998.

SIOSHANSI, P., TOBIN, E.J. Surface treatment of biomaterials by ion beam processes. **Surface and Coatings Technology**, v.83, n.1-3, p.175-182, set.1996.

SOUZA, K. A., ROBIN, A. Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media. **Materials Letters**. v.57, p. 3010-3016, 2003.

SMITH, F. W. **Structure and Properties of Engineering Alloys**. [s.l.] McGraw-Hill, p. 433-486, 1993.

UCHIDA, M., et al. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, Cleveland , v.64, n.1 p.164-170, jan.2003.

VALLET-REGI, M., GONZALEZ-CALBET, J.M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p.1-31, 2004.

XUE, W., LIU, X., ZHENG, X., DING, C. In vivo evaluation of plasma-sprayed titanium coating after alkali modification **Biomaterials**, Bruxelles, v. 26, n.16, p.3029-3037, jun. 2005.

WANG, K., The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, p. 134-137, 1996.

WATAHA, J. C. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. **Journal of Prosthetic Dentistry**. v.83, p.223-234, 2000.

WATAHA, J. C. Alloys for prosthodontics restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.87, p.351-363, Apr. 2002.

WATANABE, I; TOPHAM, D.S. Tension Strength and elongation of laser – Welded Ti and Ti-6Al-7Nb. **J Biomed Mater Res. Part B: Appl Biomater**, p. 46-51, 2004.

WEI, M., et al Apatite forming ability of calcium-containing titania. **Biomaterials**, Bruxelles, v.23, n.1, p.167 - 172, jan. 2002

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys - an overview. **Materials Science and Engineering**, p. 243-256, 1999.

WILLIAMS, D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Liverpool University Press. 1999.

YAN, W.Q., et al Bonding of chemically treated titanium implant to bone. **Journal of Biomedical Material Research Part A**, Cleveland, v.37, n.2, p.267-275, nov. 1997.

ZHOU, Y.L., et al. Decomposition of martensite during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. **Materials Science and Engineering**, p. 92-101, 2004.