

**Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho
Instituto de Biociências, Campus de Botucatu**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Juan Guilherme Martim

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V PARA APLICAÇÃO
BIOMÉDICA.**

Botucatu

2013

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Instituto de Biociências, Campus de Botucatu
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Juan Guilherme Martim

**MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V PARA APLICAÇÃO
BIOMÉDICA.**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Tecnologia de Interfaces, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki.

Botucatu

2013

Martim, Juan Guilherme.

Modificação de superfície da liga Ti6Al4V para aplicação biomédica / Juan Guilherme Martim, 2013

124 f.

Orientadora: Margarida Juri Saeki

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Botucatu, 2013

1. Biomateriais. 2. Titânio e suas ligas. 3. Óxido de titânio. 4. Apatita. I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JUAN GUILHERMO MARTIM, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de maio do ano de 2013, às 09:00 horas, no(a) Departamento de Educação / Unesp Botucatu, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, Profa. Dra. LUCI CRISTINA DE OLIVEIRA VERCIK do(a) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. HIDETOSHI TAKIISHI do(a) Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JUAN GUILHERMO MARTIM, intitulado "MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6AL4V PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI


Profa. Dra. LUCI CRISTINA DE OLIVEIRA VERCIK


Prof. Dr. HIDETOSHI TAKIISHI

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus pela chance de ter vivido tantos momentos. Os bons pelo conforto e alegria que trouxeram de imediato e os ruins pelo desafio e satisfação depois de vencidos.

Agradeço a toda minha família, principalmente meus pais, Liliana e Robson, minha irmã Juliana e meu cunhado Alexandre pelo carinho, amor e apoio em todos meus empreendimentos até hoje. Gostaria de poder estar mais perto de vocês.

Agradeço também a minha noiva, Gabriela, pelo amor e paciência. Foi a principal responsável, junto a minha família, pela minha recuperação, e pelo meu sucesso neste mestrado. Por te ter ao meu lado sinto-me seguro para almejar o que quiser.

A família da minha noiva, pela torcida e por reforçarem o apoio tão necessário nestes tempos de emoções tão variáveis.

Aos colegas de laboratório que sempre tentaram ajudar mesmo sem ter a mínima ideia do que eu estava fazendo e falando.

Aos funcionários e professores do Departamento de Química e Bioquímica da UNESP de Botucatu, pela ajuda e amizade, e por tornarem o ambiente de trabalho uma extensão da minha casa.

A Prof^a. Dr^a. Luci Cristina Vercik, que me recebeu muito bem em seu laboratório e participou da minha banca de defesa. Suas sugestões no início deste trabalho contribuíram para o caminho em que ele rumou.

A Prof^a. Dr^a. Maria Terezinha Serrão Peraçoli e Prof. Dr. Ramon Kaneno, ambos do Departamento de Microbiologia e Imunologia da UNESP de Botucatu, pelas inúmeras análises de viabilidade celular e por toparem fazer parte deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Dayse Iara dos Santos do Departamento de Física da UNESP de Bauru, pela ajuda com a prática das análises térmicas e Difração de raios x.

Ao Dr. Walter Kenji Yoshito do CCTM do IPEN, pela contribuição com a análise composicional por energia dispersiva de raios x dos recobrimentos.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi do CCTM do IPEN, que me apresentou o IPEN e participou da banca da minha qualificação e defesa, colaborando com sugestões e dados referentes à análise composicional por energia dispersiva de raios x das amostras metálicas.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho (Coordenador do POSMAT) do Departamento de Física de Bauru, pela contribuição com as análises de FTIR, pela paciência em ouvir minhas reclamações com relação à bolsa e vários outros assuntos.

A Secretaria da pós-graduação de Bauru, que sempre atendeu de imediato meus pedidos.

A CAPES pelo apoio financeiro

E finalmente a Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki pela orientação, amizade, muita paciência, carinho e preocupação. Foi difícil, mas conseguimos!

Martim, J.G. **Modificação de superfície da Liga Ti6Al4V para aplicação biomédica.** Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). 124f. UNESP. Botucatu 2013.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo modificar, a liga de titânio Ti6Al4V, pela deposição de filmes finos de TiO₂ (contendo ou não cálcio) e apatita. A presença de apatita, que inclui hidroxiapatita (HA), em materiais de implantes é importante por ser o principal componente mineral ósseo. Desempenha um papel importante na biomineralização, a saber: a bioatividade e reabsortividade das apatitas induzem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo que possibilita a formação de uma ligação química. Essa ligação é fundamental para ativar a osseointegração, conexão entre o osso neoformado e a superfície do implante e assegurar a boa ancoragem mecânica. Essa ancoragem depende também da estrutura superficial micromorfológica. Nesse estudo, a modificação superficial da liga mencionada foi feita por tratamento químico seguida de deposição de filmes de TiO₂, contendo ou não cálcio e apatita, pelo método sol-gel associado a *dip coating* (imersão). Após cada deposição, foram tratados em temperaturas previamente estabelecidas com base nos resultados de termogravimetria associada à análise térmica diferencial (TG/DTA) dos seus precursores. Em seguida, tais superfícies foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), e também por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Testes de adesão dos filmes foram efetuados por *pull off*. Métodos eletroquímicos (curva de polarização) foram empregados para avaliar o comportamento das superfícies frente à corrosão em solução salina balanceada de Hanks. Por fim, testes de citotoxicidade foram feitos com base na viabilidade celular de fibroblastos L929 plaqueadas em contato com as superfícies modificadas. Para comparação, tanto a preparação como os testes foram realizados também em Ti c.p. (titânio comercialmente puro). Os resultados de caracterização por DRX mostraram que o método sol-gel associado aos tratamentos térmicos e químicos são adequados para proporcionar filmes de TiO₂ sob duas formas cristalográficas (anatásio e rutilo), sendo que a presença de cálcio faz com que TiO₂ em filmes sejam amorfos quando eram tratados a 400°C e se estruturam como rutilo em 700°C. A presença de apatita nos recobrimentos foi confirmada por DRX quando preparados sobre o substrato metálico contendo TiO₂ com cálcio, mas a presença foi questionável quando o TiO₂ estava sem cálcio e foi somente confirmada com EDX. A apatita mostrou ser rica em hidroxiapatita, contudo quando preparada na forma de pó. O teste

biológico mostrou que as alterações não foram tóxicas, porém ainda não são conclusivas para dizer que há um melhor crescimento das células sobre este material. A adesão do recobrimento sobre o substrato metálico, mostrou-se no mínimo satisfatória na medida que a cola utilizada no processo não destacou o recobrimento.

Palavras-Chave: Biomateriais; Titânio; Liga; TiO₂; Apatita.

Martim, J.G. **Surface modification of the Ti6Al4V alloy for biomedical application.** Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). 124 p. UNESP. Botucatu 2013.

ABSTRACT

The aim of this work is to modify the Ti6Al4V titanium alloy by deposition of TiO₂ thin films (with and without calcium) and apatite. The presence of apatite, including hydroxyapatite (HA), in implant materials is important since it is the main mineral component of the bone. It plays an important role on biomineralization, namely: the bioactivity and reabsorption of apatites induce a specific biological response on the interface with the living tissue which allows a chemical bond formation. Such chemical bond is fundamental on osseointegration activation, connection between neoformed bone and implant's surface and ensuring a good mechanical anchorage. This anchorage also depends on micromorphological surface structure. In this work, the mentioned alloy's surface modification was performed by chemical treatment followed by TiO₂ thin film deposition, with and without calcium and apatite, by sol-gel method combined to *dip coating* technique (immersion). After each deposition, the materials were treated under temperatures previously established based on results of thermogravimetry combined with differential thermal analysis (TG/DTA) of both precursors. Then, the surfaces were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X ray diffractometry (DRX) and also Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). Adhesion tests in the films were performed by *pull off* technique. Electrochemical methods (polarization curves) were applied in order to evaluate the behavior of the surfaces under corrosion in balanced saline Hank's solution. Finally, cytotoxicity tests were done based on cellular viability of L929 fibroblasts arranged in contact with the modified surfaces. As a comparison standard, the preparation and the tests were also performed in Ti c.p. (commercially pure titanium). This project brought several challenges, such as the materials synthesis and application test. The synthesis results show that it was possible to obtain TiO₂ with two crystallographic structures, and also a composition with calcium. The apatite shows to be rich in hydroxyapatite. The TiO₂ stands out when it is applied over the metallic substrate while the hydroxyapatite shows only a few evidences of its presence. In this case, it was possible to identify calcium and phosphor of the covering of apatite, for instance, by EDX, but it is not possible to precisely affirm what kind of apatite was synthesized over the metal. The biological test shows that the modifications were not toxic, but they are still not

conclusive enough to say that there is a better cell growth over the materials. The adhesion and covering over the metallic substrate is at least satisfactory in the sense that the glue applied in the procedure does not remove covering material.

Key-Words: Biomaterials; Titanium; Alloy; TiO₂; Apatite.

Lista de símbolos e abreviações

ASTM American Society for Testing and Materials,

ATR Attenuated total reflectance (reflectância total atenuada)

b_a inclinação de Tafel anódico

b_c inclinação de tafel catódico

Ca₃Ti₂O₇ titanato de cálcio

Cr taxa de corrosão

d distância interplanar

D.O. densidade óptica

DLaTGS deuterated L-alanine doped triglycene sulfate (cristal piroeletrico do detector do FTIR)

DMSO dimetil sulfóxido

DRX ou XRD X ray Diffractometer (Difractometro de raios x)

E potencial

E_{corr} potencial de corrosão

ECS Eletrodo de calomelano saturado

edv etapa determinante de velocidade

EDX Energia Dispersiva de raios x

E_{eq} potencial de equilíbrio

E_{eq}⁰ potencial de equilíbrio quando as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias,

ESD electrostatic spray deposition (deposição eletrostática e pulverização do sol)

F constante de Faraday

FAD Filtred arc deposition (deposição por arco filtrado)

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

HA Hidroxiapatita

hkl índices de Miller

i densidade de corrente

i_{corr} densidade de corrente de corrosão

ICSD Inorganic Crystal Structure Database

i_0 densidade de corrente de troca

i_{OX} densidade de corrente de oxidação

i_{RED} densidade de corrente de redução

MEV Microscópio eletrônico de varredura

MOCVD metalorganic chemical vapour deposition (deposição química à vapor)

MPa unidade de força/área comum em ciência de materiais (mega pascal)

n número inteiro

OCP open circuit potencial (potencial de circuito aberto)

R constante dos gases,

R_p resistência de corrosão.

RPMI Roswell Park Memorial Institute

STA Simultaneous Thermal Analysis (análise térmica simultânea)

T temperatura absoluta,

TG/DTA Termogravimetry / Differential Thermal Analysis (termogravimetria e análise térmica diferencial)

Ti6Al4V ELI titanium alloy Ti6Al4V extra low interstitial (liga de titânio com quantidade baixa de elementos intersticiais).

TiO₂ titânia (óxido de titânio)

z número de elétrons envolvidos na reação,

α coeficiente de transferência

η *sobrepotencial*

θ ângulo de incidência dos raios x

λ comprimento de onda da radiação incidente

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Tipos de apatitas (Fosfato de Cálcio) com sua fórmula química e razão cálcio por fósforo (Ca/P) (APARECIDA et, al, 2007).....	7
Tabela 3.1. Composição química da chapa da liga metálica Ti6Al4V (ASTM F136 ELI) e Ti c.p. (ASTM F67 GR2).....	12
Tabela 3.2. Composição da solução Hanks (ZAVERI et. al, 2010).....	21
Tabela 4.1. Coeficiente de expansão térmica de titânio e óxidos (* SWARNAKAR, et. al, 2011; **YANG, et. al, 2003; ***YANG, et.al, 2008; SINGH, et. al, 2010).....	38
Tabela 4.2. Análise composicional semi-quantitativa do pó de apatita, para cálcio e fosfato, em função da temperatura de tratamento por energia dispersiva de raios X (EDX).....	42
Tabela 4.3. Análise composicional semi-quantitativa do revestimento feito sobre substrato de Ti c.p., para cálcio e fosfato, por energia dispersiva de raios x (EDX).....	43
Tabela 4.4. Análise composicional semi-quantitativa da liga Ti6Al4V, sem tratamento, em três regiões por energia dispersiva de raios X (EDX).....	47
Tabela 4.5. Análise das fases observadas nas imagens de liga Ti6Al4V utilizadas na técnica de EDX.....	47
Tabela 4.6. Força de adesão dos revestimentos nos substratos metálicos de Ti c.p.....	79
Tabela 4.7. Força de adesão dos revestimentos nos substratos metálicos de Ti6Al4V.....	80
Tabela 4.8. Média do potencial de circuito aberto (OCP) para Ti c.p. e liga Ti6Al4V, atingidos entre o tempo de 70 e 72 horas em solução salina balanceada de Hanks e entre 4 e 5h (entre parênteses).....	85
Tabela 4.9. Parâmetros cinéticos obtidos da curva de polarização de Ti c.p. com diferentes modificações superficiais em solução balanceada de Hanks a 25°C: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência a polarização (R_p), inclinação de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c), taxa de corrosão (C_r).....	91
Tabela 4.10. Parâmetros cinéticos obtidos da curva de polarização da liga Ti6Al4V com diferentes modificações superficiais em solução balanceada de Hanks a 25°C: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência a polarização (R_p), inclinação de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c), taxa de corrosão (C_r).....	96

Lista de Figuras

Figura 3.1. Equipamento <i>pull off</i> para teste de adesão de recobrimento.....	18
Figura 3.2. Amostra e <i>dollie</i> após teste de adesão.....	19
Figura 3.3. Foto da célula eletroquímica utilizada no estudo de corrosão.....	22
Figura 4.1. Análises térmicas, feitas sob fluxo de ar sintético, dos pós precursores de TiO ₂ , contendo ou não cálcio, e apatita: (a) curva termogravimétrica do precursor de TiO ₂ sem e com cálcio; (b) análise térmica diferencial do precursor de TiO ₂ sem e com cálcio; (c) curva termogravimétrica do precursor de apatita e (d) análise térmica diferencial do precursor de apatita. Condições: Taxa de aquecimento 10 K/min, sob fluxo de ar de 40 ml/min	24
Figura 4.2. Análises termogravimétrica diferencial das amostras precursoras de: (a) TiO ₂ com e sem cálcio e (b) apatita, sob fluxo de ar. [curvas obtidas derivando-se os gráficos das Figuras 4.1(a) e (b)]......	26
Figura 4.3. Difratomia do xerogel de TiO ₂ preparado pelo método sol-gel, pré-tratado a 250°C seguido de tratamento a 400°C ou 400°C e 700°C.....	28
Figura 4.4. Difrátograma do pó de TiO ₂ dopado com cálcio preparado pelo método sol-gel, pré-tratado a 250°C, seguido de tratamento a 400°C.....	29
Figura 4.5. Difrátograma do pó de TiO ₂ dopado com cálcio preparado pelo método sol-gel, pré-tratado a 250°C e 400°C, seguido de tratamento a 700°C	30
Figura 4.6. Difrátogramas dos pós de apatita preparado pelo método sol-gel tratado a:(a) sem tratamento, (b) tratado a 400°C, (c) tratado a 500°C, (d) tratado a 700°C e (e) hidroxiapatita (ICSD 26204).....	31
Figura 4.7. Imagem obtida por MEV das amostras de Ticp, após o polimento mecânico com lixas de 280, 400 e 1200 <i>mesh</i> . Magnificação: 10000 vezes.....	33
Figura 4.8. Imagens obtidas por MEV das amostras de:(a) Tic.p. tratado com HCl; (b) Ti c.p. tratado com NaOH. Magnificação: 10000 vezes.....	33
Figura 4.9. Imagens obtidas por MEV das amostras de Tic.p. após tratamentos químicos e com recobrimento a base de óxido de titânio: (a) tratado com HCl e recoberto com TiO ₂ ; (b) tratado com HCl e recoberto com TiO ₂ contendo cálcio; (c) tratado com NaOH e recoberto com TiO ₂ e	

(d) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 contendo cálcio. Magnificação: 10000 vezes.....34

Figura 4.10. Imagens obtidas por MEV das amostras de Ti c.p. após tratamentos químicos com recobrimentos a base de óxido de titânio e apatitas: (a) tratado com HCl e recoberto com TiO_2 e apatita; (b) tratado com HCl e recoberto com TiO_2 contendo cálcio e apatita; (c) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 e apatita e (d) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 contendo cálcio e apatita. Magnificação: 10000 vezes.....37

Figura 4.11. Imagem obtida por MEV da liga Ti6Al4V , após o polimento mecânico com lixas de 280, 400 e 1200 *mesh*. Magnificação: 10000 vezes.....38

Figura 4.12. Imagens obtidas por MEV da liga Ti6Al4V :(a) tratada com HCl; (b) tratada com NaOH. Magnificação: 10000 vezes.....38

Figura 4.13. Imagens obtidas por MEV da liga Ti6Al4V , após tratamentos químicos e com recobrimento a base de óxido de titânio: (a) tratada com HCl e recoberto com TiO_2 ; (b) tratada com HCl e recoberto com TiO_2 contendo cálcio; (c) tratada com NaOH e recoberto com TiO_2 e (d) tratada com NaOH e recoberto com TiO_2 contendo cálcio. Magnificação: 10000 vezes.....39

Figura 4.14. Imagens obtidas por MEV da liga Ti6Al4V , após tratamentos químicos com recobrimentos a base de óxido de titânio e apatitas: (a) tratada com HCl e recoberto com TiO_2 e apatita; (b) tratada com HCl e recoberto com TiO_2 contendo cálcio e apatita; (c) tratada com NaOH e recoberto com TiO_2 e apatita e (d) tratada com NaOH e recoberto com TiO_2 contendo cálcio e apatita. Magnificação: 10000 vezes.....41

Figura 4.15. Mapeamento por EDX da amostra de Ti c.p. tratado com NaOH, camada intermediária de TiO_2 e apatita. Em vermelho são mostradas as posições dos átomos de cálcio e em verde, a posição dos átomos de fósforo.....45

Figura 4.16. EDX da liga Ti6Al4V , sendo observada em três regiões diferentes: (a) Total, (b) região cinza com maior quantidade de alumínio (alfa), e (c) região branca com maior quantidade de vanádio (beta).....46

Figura 4.17. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante), sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).....48

Figura 4.18. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2

(superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).....50

Figura 4.19. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).....51

Figura 4.20. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO₂ com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....53

Figura 4.21. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ contendo Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....54

Figura 4.22. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante), sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).....55

Figura 4.23. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).....56

Figura 4.24. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).....57

Figura 4.25. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO₂ com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....58

Figura 4.26. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂

contendo Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO ₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....	59
Figura 4.27. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta, sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).....	60
Figura 4.28. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO ₂ (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO ₂ e apatita (inferior em vermelho).....	61
Figura 4.29. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO ₂ (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO ₂ e apatita (inferior em vermelho).....	62
Figura 4.30. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO ₂ com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO ₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....	64
Figura 4.31. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO ₂ com Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO ₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....	65
Figura 4.32. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta, sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).....	66
Figura 4.33. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO ₂ (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO ₂ e apatita (inferior em vermelho).....	67
Figura 4.34. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO ₂ (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO ₂ e apatita (inferior em vermelho).....	68

Figura 4.35. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO ₂ com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO ₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....	69
Figura 4.36. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO ₂ com Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO ₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).....	70
Figura 4.37. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos pós de TiO ₂ e de TiO ₂ dopado com cálcio, obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 400°C.....	72
Figura 4.38. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos pós de apatita, obtidos pelo método sol-gel e tratado a diversas temperaturas.....	74
Figura 4.39. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de: Ti c.p. e liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH.....	75
Figura 4.40. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de: (a) Ti c.p. e (b) liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH com camadas intermediárias de TiO ₂ contendo ou não cálcio. Temperatura de calcinação: 400°C.....	76
Figura 4.41. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de: (a) Ti c.p. e (b) liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH e que contêm camadas intermediárias de TiO ₂ (com ou sem cálcio) e apatita. Temperatura de calcinação: 700°C.....	78
Figura 4.42. Curva de OCP em função de tempo para Ti c.p. e liga Ti6Al4V lixadas, tratadas com HCl e NaOH.....	82
Figura 4.43. Curva de OCP em função de tempo para Ti c.p. e liga Ti6Al4V tratadas com HCl ou NaOH contendo recobrimentos de TiO ₂ dopado ou não com cálcio.....	83
Figura 4.44. Curva de OCP em função de tempo para Ti c.p. e liga Ti6Al4V tratadas com HCl ou NaOH, contendo recobrimentos de TiO ₂ , dopados ou não com cálcio, e apatita.....	84
Figura 4.45. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: sem tratamento (preto), tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul).....	88

Figura 4.46. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + TiO ₂ (laranja), NaOH + TiO ₂ (verde), HCl + TiO ₂ + Apatita (magenta) e NaOH + TiO ₂ + Apatita (preto).....	89
Figura 4.47. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + (TiO ₂ + Ca)(laranja), NaOH + (TiO ₂ + Ca) (verde), HCl + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (magenta) e NaOH + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (preto).....	90
Figura 4.48. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl + TiO ₂ + Apatita (vermelho) , HCl + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (laranja), NaOH + TiO ₂ + Apatita (azul) e NaOH + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (preto).....	91
Figura 4.49. Curvas potenciodinâmicas da liga Ti6Al4V obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: sem tratamento (preto), tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul).....	93
Figura 4.50. Curvas potenciodinâmicas da liga Ti6Al4V obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + TiO ₂ (laranja), NaOH + TiO ₂ (verde), HCl + TiO ₂ + Apatita (magenta) e NaOH + TiO ₂ + Apatita (preto).....	94
Figura 4.51. Curvas potenciodinâmicas da liga Ti6Al4V obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + (TiO ₂ + Ca)(laranja), NaOH + (TiO ₂ + Ca) (verde), HCl + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (magenta) e NaOH + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (preto).....	95
Figura 4.52. Curvas potenciodinâmicas da liga Ti6Al4V obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl + TiO ₂ + Apatita (vermelho) , HCl + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (laranja), NaOH + TiO ₂ + Apatita (azul) e NaOH + (TiO ₂ + Ca) + Apatita (preto).....	96
Figura 4.53. Potencial de corrosão do Ti c.p.(vermelho) e liga Ti6Al4V (azul), determinados por estudo eletroquímico a 25°C, em função das modificações feitas nos metais.....	97
Figura 4.54. Resistência à polarização do Ti c.p.(vermelho) e liga Ti6Al4V (azul), determinados por estudo eletroquímico a 25°C, em função das modificações feitas nos metais.....	98
Figura 4.55. Taxa de corrosão de Ti c.p. e liga Ti6Al4V, determinados por estudo eletroquímico a 25°C, em função das modificações feitas nos metais.....	99
Figura 4.56. Viabilidade das células L929 cultivadas por 72h sobre Ti c.p.: influência das modificações superficiais.....	101

Figura 4.57. Viabilidade das células L929 cultivadas por 72h sobre liga Ti6Al4V: influência das modificações superficiais.....	103
Figura A1. Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na^{+1} e Cl^{-1}	118
Figura A2. Difração de raios X.....	119

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	1
II. OBJETIVOS.....	11
III. PARTE EXPERIMENTAL	12
<i>III.1.1. TRATAMENTO MECÂNICO.....</i>	<i>13</i>
<i>III.1.2. TRATAMENTO QUÍMICO</i>	<i>13</i>
<i>III.1.3. RECOBRIMENTO COM TITÂNIA CONTENDO OU NÃO CÁLCIO</i>	<i>14</i>
<i>III.1.4. RECOBRIMENTO COM FOSFATO DE CÁLCIO.....</i>	<i>15</i>
<i>III.2. OBTENÇÃO DOS PÓS.....</i>	<i>15</i>
<i>III.3. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS</i>	<i>16</i>
<i>III.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)</i>	<i>16</i>
<i>III.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE COMPOSICIONAL SEMIQUANTITATIVA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....</i>	<i>17</i>
<i>III.3.3. DETERMINAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO</i>	<i>18</i>
<i>III.3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....</i>	<i>19</i>
<i>III.3.5. ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	<i>20</i>
<i>III.3.6. TESTE ELETROQUÍMICO.....</i>	<i>20</i>
<i>III.3.7. TESTES BIOLÓGICOS</i>	<i>23</i>
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
<i>IV.1. ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS (TG/DTA) DO PRECURSOR.....</i>	<i>24</i>
<i>IV.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS EM PÓ</i>	<i>27</i>
<i>IV.2.1. ÓXIDO DE TITÂNIO</i>	<i>27</i>
<i>IV.2.2. ÓXIDO DE TITÂNIO CONTENDO CÁLCIO</i>	<i>28</i>
<i>IV.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	<i>32</i>
<i>IV.3.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE.....</i>	<i>32</i>
<i>IV.3.2. ANÁLISE COMPOSICIONAL POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X.....</i>	<i>41</i>

IV.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS SUBSTRATOS METÁLICOS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS	47
IV.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE	47
IV.4.1.1. TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO	47
IV.4.1.2. LIGA Ti6Al4V	54
IV.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 2THETA/THETA	59
IV.4.2.1. TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO	60
IV.4.2.2. LIGA Ti6Al4V	65
IV.5. ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	71
IV.5.1 ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS AMOSTRAS EM PÓ.	71
IV.5.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DOS SUBSTRATOS METÁLICOS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS.	74
IV.6. TESTE DE ADESÃO DOS REVESTIMENTOS	79
IV.7. TESTE ELETROQUÍMICO	80
IV.7.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)	81
IV.7.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	86
IV.7.2.1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO	86
IV.7.2.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO DA LIGA Ti6Al4V	92
IV.8. TESTE DE VIABILIDADE CELULAR	99
V. CONCLUSÃO	103
VI. BIBLIOGRAFIA	104
APÊNDICE	118
A1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	118
A.2. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	119
A3. TESTE ELETROQUÍMICO: OCP E POTENCIOMETRIA	123

I. INTRODUÇÃO

Com o aumento na expectativa de vida, atividades dos pacientes com faixa etária cada vez mais avançada e crescente interesse na reabilitação funcional, o número de cirurgias ortopédicas tem aumentado nos últimos anos assim como, as pesquisas com o objetivo de obter materiais sintéticos com características semelhantes ao de origem biológica para utilizarem como implantes ortopédicos e odontológicos (RATNER et. al, 1996; PARK e CONDRADE, 1999; BLACKWOOD,2003; KURELLA e DAHOTRE, 2005; ABBASI et. al, 2006; GEETHA et. al, 2009; CHAWLA, 2012). Esses materiais, chamados de Biomateriais, são confeccionados a partir de metais, cerâmicas, polímeros, vidros e compósitos e devem apresentar requisitos essenciais de biocompatibilidade e biofuncionalidade mecânica, além da boa processabilidade (WILLIAMS, 1987; KAWACHI et. al, 2000; ABBASI et. al, 2006; GEETHA et. al, 2009; RAJZER et. al, 2010; CHAWLA, 2012).

Sabe-se que forças como a de tração e compressão atuam sobre os implantes e, para o conforto do paciente, é necessário que o material do implante apresente propriedades mecânicas próximas ou compatíveis aos dos ossos. Neste sentido, o titânio e ligas têm uma longa história de sucesso e são ainda considerados bioinertes (PARK e CONDRADE, 1999; HOBKIRK e BROUZIOTOU DAVA, 1996; KURELLA e DAHOTRE, 2005; ARCOS et. al, 2009; GEETHA et. al, 2009; SLOKAR et. al, 2012). No entanto, algumas destas ligas apresentam toxicidade por liberar alguns íons que são cumulativos no organismo podendo acarretar até problemas no sistema nervoso (BROWNE e GREGSO, 2000; NAG et. al, 2005; KUMAR e GILL, 2009). Citam-se como exemplo os íons alumínio e vanádio que podem ser liberados das ligas Ti6Al4V e, como reação histológica, levam a quadros de infecção (AGINS et. al, 1988). Sua aplicação no campo dos biomateriais pode ser inconveniente também devido a sua baixa resistência ao desgaste (LONG e RACK, 1998), a saber: o efeito abrasivo das partículas produzidas na zona de fricção acelera também o processo de liberação de íons (ROGERS et. al, 1996; HODGSON et. al, 2002).

Apesar do relativo sucesso do titânio e suas ligas, os pesquisadores procuram modificar a superfície do titânio a fim de favorecer a gênese e o crescimento ósseo neoformado e, com isso, ativar e diminuir o tempo de osseointegração e o desgaste. A modificação superficial por meio de recobrimentos biocerâmicos tem permitido uma melhor bioadesão (BALAMURUGAN et. al, 2002; IM et. al, 2007; AHN et. al, 2008; BASZKIEWICS et. al, 2008; ZHENG et. al, 2008; ARCOS et. al, 2009; QUAN et. al, 2009, ZHANG et. al, 2009b; BRAEM et .al, 2012; ROLAND et. al , 2013), propriedade

fundamental para assegurar a boa ancoragem mecânica dos implantes. O recobrimento pode também proteger o substrato metálico à base de titânio da corrosão e dissolução constituindo uma barreira de difusão dos íons metálicos nocivos ao organismo (CHAI e BEN-NISSAN, 1999; MISCH, 2000; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003; BALAMURUGAN, et. al, 2009, RATH et. al, 2012; ZHOU et. al, 2012; ROLAND et. al , 2013).

Os melhores estímulos de crescimento ósseo têm sido observados em implantes recobertos com hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] (KOKUBO, 1991; HENCH, 1998; MAO et. al, 1999; CHAI e BEN-NISSAN, 1999; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003; FUJIBAYASHI et. al, 2004; BAJGAI et. al, 2010; SIDDARTHAN et al, 2010), componente principal da fase mineral do osso. Neste caso, as cerâmicas à base de fosfato de cálcio atuam como um mediador que facilita a diferenciação celular e deposição do colágeno provocando a precipitação adicional do cálcio e fosfato. O aumento nas concentrações locais destes elementos causa intensa calcificação e o gradiente de proliferação celular óssea, que aí se estabelece, aumenta a ligação entre implante (metal, liga etc.) e osso (HENCH, 1998). Consequentemente, previnem-se das falhas do dispositivo protético dos micromovimentos interfaciais e aumentam a tolerância cirúrgica. Cabe reforçar que o recobrimento de cálcio e fosfato pode proteger o substrato metálico da corrosão e da dissolução constituindo uma barreira de difusão dos íons metálicos ao organismo (CHAI e BEN-NISSAN, 1999; MISCH, 2000; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003; BALAMURUGAN, et. al, 2009).

Os ossos são objetos físicos que obedecem as leis da mecânica. As primeiras leis da mecânica, no que concernem objetos deformáveis, como os ossos, são: as três leis de movimento, de Sir Isaac Newton, e a lei da elasticidade de materiais sólidos descritos por Robert Hooke (GURGEL, 2002). Esta capacidade de responder se deformando sem sofrer lesão é a chamada capacidade biomecânica. Estudos realizados em ossos circunvizinhos ao implante recoberto por hidroxiapatita apresentaram também aumento da capacidade biomecânica (THOMAS et. al, 1987; BLOCK et. al, 1989; LIU et. al, 2002a; GAN e PILLIAR, 2004).

Apesar das vantagens do uso da hidroxiapatita, experiências clínicas têm registrado falhas causadas pela fragilidade mecânica do próprio fosfato de cálcio. Uma alternativa promissora é a modificação da superfície de materiais bioinertes antes da deposição da hidroxiapatita, HA. Esta modificação é capaz de produzir um suporte mecanicamente resistente e quimicamente adequado para a implantodontia (HENCH, 1998; CHAI e BEN-

NISSAN, 1999; MAO et. al, 1999; BROWNE e GREGSO, 2000; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003).

Características físicas da superfície destes implantes tais como, rugosidade, porosidade etc (estrutura superficial micromorfológica) são também de grande relevância na conexão entre o osso neoformado e o implante (RAVELINGIEN et. al, 2010).

Falhas na interface entre o tecido ósseo e o implante podem ser resultado de distintos mecanismos de desgaste (DESTEFANI, 1992; LONG e RACK, 1998; KHAN et. al, 1999; STORZ et. al, 2001) e a resistência a estes problemas pode também ser melhorada por diferentes processos de modificação da superfície. A presença de uma camada de óxidos, TiO_2 e titanatos de cálcio por exemplo, sobre a superfície tem apresentado resultados promissores na interação com o tecido (CASALETTO et. al, 2001). Alguns autores têm mostrado que o crescimento celular é substancialmente favorecido pela presença de titanato de cálcio (ERGUN et. al, 2007;INOUE et. al, 2009) e que revestimentos contendo titanatos promove uma maior adesão entre titânio e HA (MONTENERO et. al, 2000, LEE et. al, 2008). O TiO_2 , por sua vez apresenta propriedades atrativas que incluem elevada dureza, alta constante dielétrica e grande estabilidade química (RIZZO et. al, 1997; ZHU e DING 1999; CHEN et. al, 1999; BENDAVID et. al, 2000; DIEBOLD, 2003).

Os recobrimentos de óxido de titânio podem ser obtidos utilizando diferentes técnicas de deposição como: deposição química de vapor (MOCVD) (CASALETTO et. al, 2001), processo assistido de feixe de íons (LI et. al, 2000), processo *ion beam enhanced* (ZHANG et. al, 1997; WANG et. al, 2000), deposição por arco filtrado (FAD) (BENDAVID et. al, 2000), deposição eletrostática e pulverização do sol (EESD, do inglês *Electrostatic Sol-Spray Deposition*) (CHEN et. al, 1999), *plasma spray* (ZHU e DING 1999; STORZ et. al, 2001; LEE et. al, 2003) etc. Porém, devido à complexidade e custos para depositar camadas uniformes de filmes em substrato com geometria ou formas complexas, na maioria das vezes a modificação por estes métodos torna-se inviável. O processo sol-gel é uma alternativa interessante, pois além de permitir a preparação de materiais altamente homogêneos, podem-se controlar simultaneamente suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas (ATTIA et. al, 2002; BALAMURUGAN et. al, 2002; LIU et. al, 2002b; LIU et. al, 2003). O fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organo-solúveis possibilita preparar sóis com diferentes viscosidades que facilita a deposição de filmes com diferentes espessuras sobre superfícies de natureza diferentes e geometrias irregulares (HWANG e LIM, 1999; HWANG et. al, 2000; MAVIS, TAS, 2000).

Sendo assim, neste trabalho propõe-se modificar a superfície da liga com composição de Ti6Al4V pela deposição de filmes finos intermediários de TiO₂, contendo ou não o cálcio, e posterior recobrimento com apatita. Estes recobrimentos foram depositados através do processo sol-gel associado à imersão do substrato. Propõe-se também estudar as propriedades eletroquímicas (suceptibilidade à corrosão), bem como as características mecânicas e histológicas considerando o seu uso como implantes ortopédicos e odontológicos.

Revisão da Literatura

Antes do desenvolvimento de materiais sintéticos, materiais de doadores humanos ou animais eram amplamente empregados para substituir ou auxiliar nas funções biológicas perdidas. Em um trabalho publicado em 1998, HENCH relata como era e como surgiram os “materiais sintéticos”, enfatizando as vantagens de se utilizá-los uma vez que podem ser fabricados, ajustados, controlados, testados e classificados quanto à qualidade e aceitação de acordo com sua aplicação. Surgiram assim os Biomateriais (HENCH, 1998).

Uma das primeiras definições para Biomateriais foi dada por Williams (1987), que diz:

O biomaterial é um material usado em dispositivos médicos, destinado a interagir com sistemas biológicos.(WILLIAMS, 1987)

Com o tempo a parte que corresponde a dispositivos médicos foi suprimida tornando a definição mais geral.

Com este objetivo, uma variedade de materiais começou a ser explorado: materiais metálicos como aços, titânios e suas ligas, pensados para sustentação mecânica (ossos e dentes); materiais cerâmicos elaborados a partir de fosfatos de cálcio, encontrados na fase mineral óssea (ajuda na osseointegração) e materiais poliméricos como o polietileno, silicone e poliuretano (reconstrução de órgãos). Hoje, existem ainda os chamados Compósitos, formados por uma variedade de matérias que podem ser os acima citados que são “fundidos” para combinar nas suas características mais notáveis ou para explorar uma propriedade sinérgica.

O quesito básico para Biomateriais é que devem ser biocompatíveis, que é a capacidade do material realizar uma resposta específica adequada com mínimas reações

alérgicas, inflamatórias ou tóxicas quando em contato com tecidos vivos, segundo Williams (1987). (WILLIAMS, 1987)

No caso de implantes ortopédicos e dentários, o titânio comercialmente puro (Ti c.p.) e suas ligas têm uma longa história de sucesso (BROWNE e GREGSO, 2000; PARK e CONDRATE, 1999; ATTIA et. al, 2002; LIU et. al., 2002a). Todavia, a busca por materiais com características mais próximas ao osso levou à proposta do uso de ligas com alumínio e vanádio, inicialmente desenvolvidas para indústrias aeronáuticas.

Long e Rack, em um trabalho de revisão (LONG e RACK, 1998), descreveram que as ligas de titânio com componentes de fase beta realmente tem módulo elástico menor, o que as torna mais compatível às características mecânicas do osso. A susceptibilidade à corrosão também é menor. Os mesmos fatos foram mencionados em vários trabalhos, como em Sarmiento et. al (1979). (SARMIENTO et. al, 1979)

No entanto, em 1988, Agins e seus colaboradores detectaram íons alumínio e vanádio nos tecidos circunvizinhos ao implante, exibindo toxicidade e infecção. (AGINS et.al, 1988)

Com este problema, a expectativa de encontrar materiais prontos com características desejadas começou a dar lugar também às modificações de materiais tornando-os cada vez mais elaborados. O recobrimento pode proteger o substrato metálico da corrosão e da dissolução constituindo uma barreira de difusão dos íons metálicos ao organismo (CHAI e BEN-NISSAN, 1999; MISCH, 2000; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003; BALAMURUGAN, et. al, 2009). Adicionalmente, os diferentes processos de modificação da superfície podem conferir ao material alta resistência mecânica, a saber, as falhas na interface podem resultar de distintos mecanismos de desgaste (DESTEFANI, 1992; LONG e RACK, 1998; KHAN et. al, 1999; STORZ et. al, 2001).

No que concerne aos metais, se por um lado algumas ligas são consideradas citotóxicas por liberar íons, por outro lado exames histológicos e análise de imagem de implantes testados em animais mostraram que metais como Ti, Nb, Ta, Zr, Hf e Re potencializam a compatibilidade e a osteogênese devido a não-dissolução metálica (MATSUNO et. al, 2001; WANG et. al, 2009; CHOE et. al, 2009; ZHOU et. al, 2009; DONATO et. al, 2009). Nestes trabalhos, os autores citaram também que a resistência à corrosão, quando em contato com tecidos moles e duros, aumenta na presença destes metais. Com isso novos estudos da ligas contendo Nióbio e Zircônio em diferentes proporções, têm sido propostos. Estudos feitos em Ti-16Nb (WANG et. al, 2009), Ti-25Ta (ZHOU et. al,

2009), Ti-13Nb-13Zr (FLORÊNCIO et. al, 2009; DONATO et. al, 2009), Ti-35Nb-5Zr, Ti-35Nb-10Zr (RIBEIRO et. al., 2009), Ti-5Nb-13Zr, Ti-10Nb-13Zr, Ti-15Nb-13Zr, Ti-20Nb-13Zr (SCHNEIDER et. al, 2006), Ti-35Nb-5Ta-7Zr (CHOE et. al, 2009) e Ti-35Nb-7Zr-5Ta (DONATO et. al, 2009) revelaram que tais ligas apresentam vantagens mecânicas, eletroquímicas e biológicas em relação à liga de alumínio e vanádio: menor módulo elástico no caso de algumas ligas e melhor resistência mecânica (SCHNEIDER et. al, 2006; FLORÊNCIO et. al, 2009; ZHOU et. al, 2009; CHOE et. al, 2009), melhor resistência a corrosão (GODLEY et al, 2006; ROBIN et. al, 2008; WANG et. al, 2009; CHOE et. al, 2009;) e baixa liberação de metais (FLORÊNCIO et. al, 2009), mostrando ainda ser mais biocompatível tanto nos testes biológicos *in vitro*, quanto *in vivo* (OKASAKI e GOTOH, 2005; WANG et. al, 2008; SHAPIRA et. al, 2009; WANG et. al, 2009; DONATO et. al, 2009).

Geetha et. al. (2009), num trabalho de revisão, descreveram que a biocompatibilidade mecânica do titânio e de suas ligas é realmente superior a de diversos outros materiais, sejam eles de metais ou outros (cerâmica, polímeros e compósitos), destacando sua boa resistência à corrosão em ambientes biológicos. No entanto, não deixaram de mencionar sobre a importância de modificar a superfície por diversas técnicas, para melhorar as propriedades de interesse.

Os melhores estímulos de crescimento ósseo foram observados em implantes modificados com hidroxiapatita (KOKUBO, 1991; HENCH, 1998; MAO et. al, 1999; CHAI e BEN-NISSAN, 1999; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003; FUJIBAYASHI et. al, 2004; BAJGAI et. al, 2010; SIDDARTHAN et al, 2010), componente principal da fase mineral do osso. Sua presença promove, além da precipitação adicional do cálcio e fosfato, a diferenciação celular óssea que fortalece a ligação com o implante (HENCH, 1998). Serve também como barreira de difusão dos íons metálicos ao organismo (CHAI e BEN-NISSAN, 1999; MISCH, 2000; METIKOS-HUKOVIC et. al, 2003; BALAMURUGAN, et. al, 2009).

A hidroxiapatita é uma biocerâmica, e está contida numa classe de substâncias compostas de elementos cálcio e fósforo chamados apatitas. As apatitas não induzem qualquer reação imunológica ou tóxica e as mais relevantes do ponto de vista biológico são: fosfato de cálcio amorfo, brushita, monetita, fosfato de cálcio octacálcio, fosfato de cálcio tricálcio, pirofosfato de cálcio, apatita e a hidroxiapatita. Além das características que diferem as apatitas, a quantidade de cálcio em relação ao fósforo é utilizada para classificar qual apatita é observada.

Tabela 1.1 Tipos de apatitas (Fosfato de Cálcio) com sua fórmula química e razão cálcio por fósforo (Ca/P) (APARECIDA et, al, 2007).

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Ca/P
Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio diidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio diidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato Heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato Monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

No entanto, as experiências clínicas têm registrado falhas causadas pela fragilidade mecânica do próprio fosfato de cálcio. Assim, os trabalhos da literatura exploram tratamentos e modificações que aumentam a interação do implante com as apatitas e/ou do implante com o tecido ósseo, bem como aquelas que induzam a formação de uma interface mecanicamente resistente e quimicamente adequada para a implantodontia.

Buscando depositar apatitas com forte interação com o substrato metálico, Ciobanu e colaboradores precipitaram a hidroxiapatita (HA) sobre titânio através de uma técnica biomimética usando soluções de cálcio supersaturadas ou modificadas. Constataram a formação de um recobrimento homogêneo de HA, com composição similar a do osso, cristalino, com orientação preferencial (CIOBANU et. al, 2008). A orientação preferencial (eptaxia) sugeriu uma interação efetiva do HA com o substrato. Num trabalho feito por Narayanan e colaboradores, depositaram HA eletroquimicamente sobre titânio, associado ao ultrassom, em pH fisiológico. Observaram a formação de cristais nanométricos, de 30 nm, aderidos sob o substrato metálico (NARAYANAN et. al, 2008).

Para conferir ao metal superfícies e/ou recobrimentos com alta resistência mecânica e quimicamente estável, os recobrimentos, que até então eram de HA, evoluíram para compósitos com óxidos, os quais eram depositados sobre superfícies, que em alguns casos, eram modificadas previamente.

Para atender o quesito acima, o óxido de titânio é o mais utilizado. Apresenta propriedades atrativas que incluem elevada dureza, alta constante dielétrica e grande

estabilidade química (RIZZO et. al, 1997; ZHU e DING 1999; CHEN et. al, 1999; BENDAVID et. al, 2000; DIEBOLD, 2003) e tem apresentado resultados promissores na interação com o tecido (BRANEMARK et. al, 1987; CASALETTO et. al, 2001).

Os recobrimentos de óxido de titânio sobre titânio metálico são obtidos por diferentes técnicas como: deposição química de vapor (MOCVD) (CASALETTO et. al, 2001), processo assistido de feixe de íons (LI et. al, 2000), processo de implantação iônica (ZHANG et. al, 1997; WANG et. al, 2000; BASZKIEWICS, 2008), *sputtering* (BOYD, 2008), deposição por arco filtrado (FAD) (BENDAVID et. al, 2000), deposição eletrostática e pulverização do sol (EESD) (CHEN et. al, 1999), *plasma spray* (ZHU, DING 1999; STORZ et. al, 2001; LEE et. al, 2003; GONZALES-MCQUIRE e TSETSEKOU, 2008), método sol-gel (HAN et. al, 2008; IM et. al, 2007) etc.

Qualquer que seja a técnica utilizada, de maneira geral, o TiO_2 mostrou que promove: um aumento na afinidade química e consistência física entre HA e titânio (adesão) (HAN et. al., 2008; IM et. al, 2007; HE et. al, 2008) e na resistência à corrosão (BASZKIEWICS, 2008) e, bioatividade e cito-compatibilidade favorável (HAN et. al., 2008; IM et. al, 2007; HE et. al, 2008; (BASZKIEWICS et. al, 2008).

No trabalho realizado por Gonzales-McQuire e Tsetsekou, depositaram HA carbonatada por *plasma spray*, associado ao método sol-gel, sobre o titânio (GONZALES-MCQUIRE e TSETSEKOU, 2008). A HA carbonatada favorece a bioatividade e cito-compatibilidade. Empregaram os sais CaCl_2 e Na_2HPO_4 e aminoácidos L-arginina e L-lisina em que a arginina apresentou melhor aderência e lisina, induziu a precipitação de fosfato de cálcio.

Em outros trabalhos, utilizaram óxido de silício com a mesma finalidade que do óxido de titânio. Contudo, a melhora nas propriedades é observada somente com baixo teor de silício. A melhor adesão com o titânio metálico foi observada somente quando $\text{Ca/Si}=0,05$ (HOSHIKAWA et. al, 2008). O silício diminui o teor de Ca e P no recobrimento, pois SiO_4 parece substituir a unidade PO_4 , mas promove maior densificação (ZHANG et. al, 2009a). A resposta celular (biocompatibilidade) das amostras recobertas com Si-HA foram substancialmente melhores que as do titânio, sendo que a amostra com recobrimento de Si-HA à 0,42% (atômica) de Si foi a que apresentou o melhor resultado (ZHANG et. al, 2009b).

Tanto nas modificações que levam TiO_2 como SiO_2 na camada intermediária, evidências de formação de CaTiO_3 foram encontrados (BOYD et. al, 2008; ZHANG et. al,

2009a). Há formação de óxido de titânio dopado com sódio quando o substrato de titânio é tratado com NaOH (5 mol/L) antes de depositar a HA (RAKNGARM et. al, 2008; YAMAGUCHI et. al, 2009). Baszkiewics e colaboradores estudando o efeito da implantação iônica do sódio em titânio encontraram evidências de formação de Na_2TiO_3 (BASZKIEWICS et. al, 2008). Alguns autores demonstraram que crescimento celular é substancialmente favorecido pela presença de titanato de cálcio, pois este modificador age como agente ativador da osteogênese (ERGUN et. al, 2007; OHTSU et. al, 2008; INOUE et. al., 2009) e os revestimentos contendo titanatos promove uma maior adesão entre titânio e HA (MONTENERO et. al, 2000, LEE et. al, 2008; OHTSU et. al, 2008).

No trabalho realizado por Hsu e colaboradores, a superfície do titânio foi modificado depositando-se uma camada de ZrO_2 e outra de HA (20 μm) por eletroforese (HSU et. al, 2009). Mostraram que o recobrimento de HA melhora a bioatividade e a osteocondutividade enquanto que o ZrO_2 aumenta a força de interação entre titânio e HA. Atribuíram o fato ao aumento na afinidade química do ZrO_2 com Ti e com HA. A proliferação de células tipo osteoblastos (células MG63) na superfície de HA intermediada por ZrO_2 foi similares à do HA depositada sobre titânio. Ao mesmo tempo, observaram que a resistência à corrosão, determinada por medidas potenciodinâmicas, aumentou com a presença de ZrO_2 .

No que concerne à modificação da liga Ti6Al4V, a HA foi depositada por técnicas como método sol-gel (WANG et. al, 2008; BAGJAI et. al, 2010) e *sputtering* (COELHO et. al, 2009). O recobrimento confere à liga um aumento na reatividade biológica (WANG et. al, 2008; BAGJAI et. al, 2010), bem como uma maior resistência à corrosão e estabilidade da superfície (COELHO et. al, 2009). Entretanto, a interação entre a liga e o HA não é considerada satisfatória devido às diferenças no coeficiente de expansão térmica e propriedades mecânicas (WOO et. al, 2010). Não obstante, a liga de maior uso ainda é a Ti6Al4V que possui boas características como biomaterial, sendo sua desvantagem a liberação de íons tóxicos. Assim, a camada intermediária constituída por óxidos ou compósitos de HA e óxidos ou metais tem sido sintetizado na superfície da liga por diversas técnicas como pulso de corrente, eletroforese, laser etc para ativar a formação da ligação com o substrato de Ti6Al4V e servir de barreira de difusão de íons.

Os recobrimentos da liga Ti6Al4V podem ser de:

(i) titânio depositado por laser, cujo teor de fosfato de cálcio aumenta gradativamente. O fosfato pode conter traços de cério, pois induz a formação de fases

bioativas (ZHENG et. al, 2008). As modificações assim produzidas promoveram respostas mais rápidas para osteoblastos, quando comparadas com a liga sem recobrimento;

(ii) Compósito de biovidro e apatita depositada por eletroforese, que aumenta a resistência à corrosão (deslocou o potencial de corrosão para valores mais anódicos) e melhorou a biocompatibilidade (BALAMRUGAN et. al, 2009);

(iii) HA depositado pelo método biomimético sobre liga Ti6Al4V tratada quimicamente com NaOH a 5 mol/L (RAKNGARM et. al, 2008). A boa adesão foi atribuído à formação da interação de Na_2TiO_3 com TiO_2 , que devem ter formado no tratamento com NaOH. Sugeriram também que estas fases induzem a precipitação da HA;

(iv) Apatitas de Mg e Ca depositadas sobre a liga de Ti6Al4V por imersão (QI et. al, 2008). Verificaram que a incorporação de Mg melhora a adesão, atribuindo o fato à forte ligação química entre M-Ti-O formado na região transicional;

(v) Titânia (TiO_2 anatásio) depositado diretamente sobre a liga sob condições hidrotermais (DRNOVASEK et. al, 2009). A presença de alumínio na camada modificadora não foi detectado; quantidade em equilíbrio de vanádio remanesceu incorporado na fase anatásio após o tratamento hidrotérmico. O recobrimento é homogêneo, livre de rachaduras (melhor adesão) e com espessura de $2\mu\text{m}$, indicando que este recobrimento impede a difusão de íons tóxicos;

(vi) Titânia depositado por *spray* térmico (RICHARD et. al, 2010). Trouxe melhorias no desgaste superficial dos metais e comportamento frente à corrosão;

(vii) HA depositado sobre camada de titânia criada por aplicação de potencial (ROEST et. al, 2011), em que a avaliação quanto à adesão, dureza, módulo de Young de uma camada de hidroxiapatita indicaram que as ligas formam uma camada de titânia mecanicamente mais resistente e de maior adesão com o metal. Com isso, a camada de hidroxiapatita mostrou melhores propriedades mecânicas.

Apesar das propriedades adequadas como biomaterial, recentemente, trabalhos que visam modificar superfícies de outras ligas como as de titânio e níquel (FU et. al, 2011), titânio e magnésio (AMARAVATHY et. al, 2012; TANG e WANG, 2013) e Ti-13Nb-13Zr (DUARTE et. al, 2009) tem se destacado. Utilizaram o método sol-gel para a deposição de películas de TiO_2 sobre a superfície tratada quimicamente com ácido ou base (FU et. al, 2011). O tratamento químico tinha por objetivo criar porosidade na superfície do metal, e a modificação suprimiu a difusão dos íons do metal (titânio e níquel), bem como melhorou a

proteção para a corrosão. Quando a película de TiO_2 , foi depositada sobre a superfície de titânio e magnésio e, as células aderiram melhor, o recobrimento demonstrou características hidrofílicas, sendo observado precipitação de fosfato quando colocado em contato com fluido corpóreo simulado (SBF) (AMARAVATHY et. al, 2012).

Além do trabalho de Rakngarm e colaboradores (2008), que criaram recobrimentos contendo CaTiO_3 sobre liga de Ti6Al4V , tratando a liga com NaOH antes de depositar HA por mimetização, Haenle e colaboradores (2012) também recobriu a mesma liga com titanatos de fórmula $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, por imersão em sal fundido. A peça foi implantada no fêmur do rato branco da Nova Zelândia, e observaram que a força necessária para destacar o implante foi significativamente maior após 12 semanas. (RAKNGARM et. al, 2008; HAENLE et. al, 2012) Tang e Wang (2013), depositaram CaTiO_3 sobre outra liga (titânio de magnésio), com o intuito de melhorar a resistência à corrosão e torná-la mais bioativa em condições fisiológicas. (TANG e WANG, 2012) Seus resultados confirmaram o efeito do titanato para obter as melhorias pretendidas.

A revisão mostra que a morfologia superficial dos substratos metálicos, seja ela proporcionada por processos mecânicos ou químicos, e a presença de camadas de óxidos bem como de titanatos são de extrema importância para a adesão, bioatividade e resistência à corrosão dos biomateriais.

Por fim, a complexidade e custos para depositar camadas uniformes de filmes em substrato com geometria ou formas complexas por estes métodos fazem com que, na maioria das vezes, a modificação se torne inviável. O processo sol-gel é uma alternativa interessante para essa finalidade, pois além de permitir a preparação de materiais altamente homogêneos, podem-se controlar simultaneamente suas propriedades estruturais, texturais e morfológicas (BRINKER e SCHERER, 1990; ATTIA et. al, 2002; BALAMURUGAN et. al, 2002; LIU et. al, 2002; LIU et. al, 2003). O fato de se trabalhar com precursores líquidos e organo-solúveis possibilita preparar sóis com diferentes viscosidades que facilita o controle da espessura dos filmes depositados sobre superfícies de natureza diferentes e geometrias irregulares (HWANG e LIM, 1999; HWANG et. al, 2000; MAVIS e TAS, 2000).

II. OBJETIVOS

Este projeto teve por objetivo modificar a superfície da liga Ti6Al4V pela deposição de filmes finos de TiO_2 , contendo ou não cálcio, via método sol-gel e posterior recobrimento

com apatita pelo mesmo método de deposição. O titânio comercialmente puro foi modificado da mesma forma que a liga para comparação.

Para tanto, analisou-se a morfologia, estrutura e composição destes recobrimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar por energia dispersiva de raios X (EDX), difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Além disso, investigou-se a influência dessas modificações na susceptibilidade à corrosão, adesão e biocompatibilidade visando à aplicação destas modificações em implantes ortopédicos e odontológicos.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Liga Ti6Al4V ELI e Titânio comercialmente puro

Os materiais metálicos utilizados foram: liga de titânio contendo 6% em massa de alumínio e 4% em massa de vanádio [Ti6Al4V ELI (*Extra Low Intersticial*)] e titânio comercialmente puro (Ti c.p.), de classe medicinal, designados como ASTM F136 ELI (*Extra Low Intersticial*) e ASTM F67 GR2 (com teor em oxigênio < 0,25%), respectivamente, os quais foram laminados (para espessuras de 0,5mm ou 1mm) e fornecidos pela REALUM. As concentrações das impurezas são as que constam na tabela abaixo, estando dentro das especificações padrão estabelecidas nas normas ASTM (American Society for Testing and Materials, 1999).

Tabela 3.1 Composição química da liga metálica Ti6Al4V (ASTM F136 ELI) e da chapa de Ti c.p. (ASTM F67 GR2).

<i>Elemento</i>	<i>Teor (% mássica)</i>	
	Ti6Al4V	Ti c.p.
N	0,006	0,01
C	0,005	0,01
H	0,008	0,00125
Fe	0,180	0,08
O ₂	0,100	0,14

Ti	Balanço	Balanço
Al	5,990	-
V	4,140	-

Tais placas foram cortadas em tamanhos de: (i) 2cm x 2,5cm para caracterização estrutural (difração de raios X) e testes mecânicos de adesão dos filmes e (ii) 1cm x 1cm, para caracterização morfológica da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*, FTIR), testes eletroquímicos e de viabilidade celular. As modificações consistiram de tratamentos mecânicos e químicos e deposições de filmes de TiO₂ contendo ou não cálcio e apatitas, conforme são mostradas em seguida.

III.1.1. Tratamento mecânico

A morfologia da superfície das peças (rugosidade do substrato) são de extrema importância para as características finais dos recobrimentos e são determinantes para a boa ancoragem e osseointegração. Adicionalmente, a utilização da técnica eletroquímica requer uma superfície com área reprodutível para comparar os resultados das diversas amostras e destacar o efeito das modificações na susceptibilidade à corrosão. Assim, foi dado um tratamento mecânico que consistiu do polimento mecânico das placas cortadas com lixa d'água com seguintes granulações: 280mesh, 400mesh e 1200 mesh. Após cada troca de granulação, as amostras foram lavadas com água destilada e auxílio de um banho ultrassônico (Unique, USC-1800 de 40kHz) durante 10 minutos. Somente após passar pela lixa de 1200 mesh, as amostras foram lavadas com água ultrapurificada (18,2 MΩ cm). Em seguida, foram secadas em temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas a tratamentos químicos.

III.1.2. Tratamento Químico

Após as placas serem lixadas, lavadas e secadas em temperatura ambiente, as mesmas passaram por tratamentos químicos: em NaOH (~1mol/L) ou HCl (~1mol/L) durante 1 hora a

temperatura ambiente, e enxaguadas três vezes em água ultrapurificada (18,2 MΩ cm), com auxílio de um banho ultrassônico por 10 minutos.

III.1.3. Recobrimento com titânia contendo ou não cálcio

a) recobrimentos com TiO₂ pelo método sol-gel

Após abrasão e ataque químico, o substrato metálico foi revestido por imersão (*dip coating*) com o sol precursor de filmes de TiO₂ e tratado termicamente.

Inicialmente, o sol foi preparado partindo-se de isopropóxido de titânio IV(Ti(OH₇C₃)₄) (Aldrich, 97%) sobre o qual adicionou-se ácido acético glacial (Merck, Baker ou Carlo Erba, 100%), rapidamente, para promover a formação de composto de coordenação e controlar a velocidade de hidrólise. Em seguida, diluiu-se em isopropanol (Merck, 99,8%) e depois de mantê-la sob agitação durante 1 hora, uma solução de ácido nítrico (Baker, 69%) diluída foi acrescentada. Após a homogeneização, os substratos metálicos foram mergulhados, mantidos submersos por 10s e retirados dessa solução (*dip-coating*) a uma velocidade linear de 0,07 cm s⁻¹ com um *dip coater* construído no laboratório. Os filmes foram hidrolisados sob umidade e temperatura atmosférica por 15 minutos e pré-calcinados a 250°C em um forno tipo mufla por 15 minutos. Posteriormente, foram calcinados a 400°C por 8 horas. O resfriamento não foi controlado, deixando assim as amostras esfriarem naturalmente.

Estas temperaturas foram estabelecidas com base nos resultados da análise termogravimétrica associada à análise térmica diferencial (TG/DTA) do pó precursor e difratometria de raios X.

b) recobrimentos com TiO₂ contendo cálcio pelo método sol-gel

A modificação da superfície metálica foi feita também por deposição de filmes de óxido de titânio contendo cálcio por imersão. O sol precursor foi preparado da mesma forma que do TiO₂, entretanto, uma quantidade equivalente à Ca/Ti 1:2 de nitrato de cálcio [Ca(NO₃)₂.4H₂O, Nuclear, 99,0%] foi dissolvido em solução de ácido nítrico diluído antes de ser acrescentado na solução alcoólica de isopropóxido de titânio. As condições de deposição e tratamento térmico foram as mesmas que do filme de TiO₂, sendo também estabelecidas após

a análise termogravimétrica associada à análise térmica diferencial (TG/DTA) do pó precursor e difratometria de raios X.

III.1.4. Recobrimento com fosfato de cálcio

Os filmes de apatita foram depositados pela mesma técnica, sol-gel com imersão, sobre o substrato metálico contendo a camada intermediária de TiO_2 contendo ou não cálcio. No preparo do sol precursor de fosfato de cálcio utilizaram-se os seguintes reagentes: nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Nuclear, 99,0%] e ácido fosfórico (Synth, PA), sob uma razão de Ca:P=1,67. Para o ajuste da viscosidade da solução adicionou-se metanol (Merck, 99%) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Mallinkrodt, PA). A solução resultante foi mantido sob agitação por 30 minutos, a temperatura ambiente, antes de sua aplicação por imersão sobre o substrato com TiO_2 (ou TiO_2 contendo cálcio), que foi feito nas mesmas condições que dos filmes de TiO_2 . O tratamento térmico final foi a 700°C por 8h em substituição à de 400°C . O resfriamento não foi controlado assim como no tratamento anterior. Estas temperaturas foram também estabelecidas de acordo com os resultados da análise termogravimétrica associada à análise térmica diferencial (TG/DTA) do pó precursor e difratometria de raios X.

III.2. Obtenção dos pós

Os materiais na forma de pó foram preparados a partir dos sóis precursores empregados na confecção de filmes.

No caso de sóis dos TiO_2 , com ou sem cálcio, foram mantidos em repouso sob umidade atmosférica para a hidrólise até a gelatinização do todo. Os géis obtidos foram secos em estufa ($\sim 80^\circ\text{C}$) e devidamente triturados resultando os pós precursores.

No caso do precursor de apatitas, a solução viscosa foi seca em estufa ($\sim 80^\circ\text{C}$) e devidamente triturados obtendo-se o pó precursor.

Estes pós precursores foram levados à análise térmica simultânea (STA) que consistiu da análise termogravimétrica associada à análise térmica diferencial (TG/DTA) (ver seção III.3.1). Baseado nos resultados desta técnica, foi estabelecido que eles seriam tratados a 400°C , 500°C (só para apatita) e 700°C , por 8h. Após cada tratamento os pós resultantes

foram caracterizados por difratometria de raios X e com base nestes resultados, estabeleceu-se que as temperatura de 400°C e 700°C seriam adequadas para os filmes de TiO₂ e apatita.

III.3. Caracterizações Físicas

III.3.1 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Para determinar em que temperatura se deve tratar os precursores de TiO₂ (contendo ou não o cálcio) e apatita e obtê-los na fase cristalográfica desejada, os precursores foram preparados na forma de pó, conforme especificado no item III.2, e seus comportamentos térmicos foram estudados por análise térmica simultânea: por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), no intervalo de temperatura de 25°C a 800°C. Esta análise consistiu da pesagem de cerca de 50mg da amostra precursora que foi colocado em um dos cadinhos de alumina; no outro cadinho nada foi colocado, constituindo o material de referência. No fundo de cada cadinho havia um sensor (termopar) que monitorava a temperatura de forma contínua e o sistema de dois cadinhos era ainda sustentado por uma haste acoplada a uma balança, que registrava a massa continuamente. A amostra e o material de referência foram então submetidos à mesma programação de aquecimento sob uma taxa de 10 K/min e fluxo de ar sintético (60 mL/min). À medida que se atingia temperatura suficiente para que ocorressem eventos físicos ou químicos, uma quantidade de calor era liberada (processo exotérmico) ou absorvida (processo endotérmico), que era registrada na forma de diferença de temperatura entre os sensores que estão junto à substância analisada e ao material de referência. Quando tais eventos eram acompanhados de alteração de peso, a balança acusava a variação de massa que podia ser atribuída à da amostra uma vez que o cadinho de referência não continha nenhum material. A identificação dos processos foi feita correlacionando os dados de variação de massa e temperatura no sensor.

Estas análises simultâneas foram feitas num equipamento da marca Netzsch, modelo 409C, do Laboratório de Multiusuários da Faculdade de Ciências (FC), UNESP, Campus de Bauru.

III.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise composicional semiquantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX).

Análise morfológica da superfície modificada foi feita num microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) no Instituto de Biociências de Botucatu, UNESP. As amostras foram fixadas nos suportes de alumínio (*stubs*) utilizando a cola de prata. As imagens por MEV foram geradas usando um detector de elétrons secundários (Everhart-Thornley), acelerados a 12,5kV e a distância de trabalho de cerca de 10 mm.

A análise composicional semiquantitativa foi utilizada neste trabalho para: (i) identificar a fase β nas ligas de Ti6Al4V e (ii) verificar a proporção dos elementos cálcio e fosfato.

No primeiro caso, a análise foi feita nas seguintes amostras: pós de hidroxiapatita e amostras com revestimentos de apatitas, confeccionados sobre filmes intermediários que não continham cálcio nem fosfato.

No segundo caso, a análise foi feita em ligas de Ti6Al4V sem filmes e após serem recobertas com filmes de TiO₂ (contendo ou não cálcio) e apatita. As ligas foram previamente embutidas em resina e lixadas com lixa de granulação 600, 2500 e 4000 *mesh* e finalizado com polimento de sílica coloidal (NALCO 00BZL021, contendo tamanho de partícula no intervalo 14 – 20 nm). Este procedimento foi realizado com o objetivo de retirar os recobrimentos das amostras e também foi feito nas amostras sem recobrimentos para garantir igualdade de condições.

Para ambos os casos, utilizou-se um MEV da marca Hitachi, modelo TM 3000, munido com um sistema para EDS da marca Bruker, modelo Quantax 70, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN. Os valores apresentados na seção IV.3.2.1 representam a média da composição de pelo menos três regiões diferentes das amostras, coletadas por um tempo de 100 s numa amplificação de imagens de 5000 vezes. No caso dos valores apresentados na seção IV 3.2.2 são referentes a quantidade (média com desvio padrão) em porcentagem de massa dos principais componentes da liga e arranjo cristalográfico correspondente a estas quantidades, além da evolução das regiões de arranjo cristalográfico observado com o aumento da temperatura devido a deposição das camadas intermediária e de apatita.

III.3.3. Determinação da força de adesão

O teste de adesão por *pull off* consistiu da medida da pressão necessária para arrancar o filme do substrato metálico. Para isso um *dollie* de alumínio (ver Figura 3.2) de 20mm de diâmetro foi colado com Araldite 2011 sobre o filme (superfície modificada). Após um período de 48h para a cura do adesivo, uma bomba hidráulica foi conectada ao cone de sucção que exercia um vácuo crescente na coluna que succiona o *dollie* até destacar o filme do substrato metálico (ver Figura 3.1 e 3.2). A pressão limiar aplicada quantificava a força de adesão. As medidas foram feitas num equipamento da marca Defelsko, modelo PosiTest AT-D, série AT03666. Este teste de resistência à tração, um dos métodos mais simples para avaliação quantitativa da adesão do revestimento no substrato, consta das normas ISO 4624/16276-1e ASTM D4541/D7234.



Figura 3.1. Equipamento *pull off* para teste de adesão de recobrimento.



Figura 3.2. Amostra e *dollie* após teste de adesão.

III.3.4. Difractometria de raios X

A análise dos padrões de difração (difratogramas) permite identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras, quantificá-las, verificar as alterações dessa quantidade bem como da estrutura (parâmetros de rede, cristalinidade etc) sob influência dos tratamentos térmicos etc. (ver APÊNDICE A1).

A difração de raios X (DRX) foi feita num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC (do Laboratório de Multiusuários, FC-UNESP, Campus de Bauru). Utilizou-se a radiação K_{α} do cobre (1,5405Å) para difração e o sistema era munido de um filtro de Ni para radiação K_{β} e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA. A radiação K_{α} do cobre foi gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40kV. As medidas foram feitas na configuração 2theta/theta (Método do Pó) em que o detector e o feixe incidente foram “varridos” no intervalo de 2theta de 10 a 90 graus no modo de tempo fixo (*step scan*), com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 2 s em cada ângulo.

No caso das amostras metálicas contendo filmes modificadores, estas foram também caracterizadas sob a configuração 2theta (ângulo razante). Neste caso, o ângulo da radiação incidente foi fixado em 1,5 graus em relação à superfície da amostra e o detector foi “varrido” no intervalo de 2theta de 10 a 80 graus no modo de tempo fixo (*step scan*), com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 2 s em cada ângulo. As difrações das amostras com superfícies modificadas foram feitas sob estas duas configurações (ângulo razante e método do pó)

porque: (i) sob a de 2θ , indicada para filmes finos, o baixo ângulo da radiação incidente maximiza a interação da radiação X com o filme e permite obter informações privilegiadas para o filme e (ii) $2\theta/\theta$ (Método do Pó) é indicado para avaliar o que acontece no seio da amostra (não superficial), podendo verificar possíveis mudanças de fases da parte metálica do titânio ou liga, a saber, a presença da fase α provê ao material maior resistência mecânica e a fase β , um módulo elástico menor (mais compatível ao do osso). É possível observar também gradiente de orientação preferencial dos compostos que formam os filmes.

Utilizou-se *Powder Diffraction File* (PDF-2003) e/ou *Inorganic Crystal Structures Database* (ICSD, Versão 2.2) para identificação das fases presentes nas amostras.

Princípio da técnica com mais detalhes constam no Apêndice 1.

III.3.5. Espectrofotometria no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A superfície das amostras foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificar os grupos superficiais das amostras (ver APÊNDICE A2). As medidas foram feitas usando: (i) um espectrofotômetro da Marca Nicolet, Modelo Nexus 670, com o acessório “Smart Collector” para medidas por reflectância difusa no intervalo de 4000 a 400cm^{-1} . A resolução foi de 4cm^{-1} e o detector utilizado foi um DTGS-KBr; (ii) um espectrofotômetro da Marca Bruker, Modelo Vertex 70, Faculdade de Ciências, UNESP, Campus de Bauru, para as medidas de reflectância total atenuada (ATR). O porta-amostra deste último consistia de um cristal de diamante, com reflexão simples (*single bounce*) em que o ângulo do feixe incidente era de 45° . O intervalo de medidas foi de 4000 a 400cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} e o detector era um DLaTGS.

Detalhes do princípio da técnica constam no Apêndice 2.

III.3.6. Teste eletroquímico

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão das amostras com superfícies modificadas, (lixadas, tratadas com HCl ou NaOH, contendo filmes de TiO_2 com ou sem cálcio e apatita) foi feito teste de corrosão eletroquímica que consistiu das medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e levantamento da curva potenciodinâmica em solução salina balanceada de Hanks (ZAVERI et. al, 2010) a 25°C sob ar.

A solução Hanks foi preparada dissolvendo-se os seguintes compostos (Tabela 3.2) em 1 L de água destilada.

Tabela 3.2 Composição da solução Hanks (ZAVERI et. al, 2010).

<i>Ordem dissolvida dos Compostos</i>	<i>Substâncias e proveniência</i>	<i>Quantidade (g/L)</i>
1	NaCl(Synth, 99%)	8,0
2	CaCl ₂ (Sigma, 99%)	0,14
3	KCl (ECIBRA, 99%)	0,4
4	NaHCO ₃ (Vetec, 99,7%)	0,35
5	Glicose (ECIBRA, 99%)	1
6	Na ₂ HPO ₄ (Synth 98%)	0,1
7	MgCl ₂ .6H ₂ O (Vetec, 99%)	0,1
8	Na ₂ HPO ₄ (EEL)	0,06
9	MgSO ₄ .7H ₂ O (Vetec, 98%)	0,06

Utilizou-se uma célula eletroquímica de parede dupla, para manter a temperatura da solução constante, na qual se inseriu um tubo com o fundo constituído de uma placa porosa de vidro sintetizado para servir de compartimento do contra-eletrodo e outro tubo, em que a extremidade que se inseria na célula era um capilar de Luggin, para constituir o compartimento do eletrodo de referência. Toda a parte de vidraria foi confeccionada em borossilicato (pyrex®) e a tampa, em politetrafluoroetileno (PTFE, Teflon®). Para servirem de eletrodo de trabalho, as amostras foram preparadas da seguinte forma. Inicialmente, o contato em jacaré e haste foi colocado na parte que não continha recobrimento. Em seguida, o contato e a parte que não continha filmes foram recobertos com um tubo termo retrátil e este, aquecido. As bordas da amostra e a parte do tubo termo retrátil que estava em contato com a amostra foram então pintadas com a cola Araldite Hobby para eliminar o efeito borda de tal forma que somente a parte homogênea da amostra ficasse exposta. O contra-eletrodo era uma placa de platina de 2 cm² de área geométrica e o de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Assim, todos os potenciais deste trabalho estão expressos em relação a este eletrodo de referência ($E = 0,246V$ a 25°C, medido contra um eletrodo padrão de hidrogênio). A Figura 3.3 mostra a foto da célula utilizada.

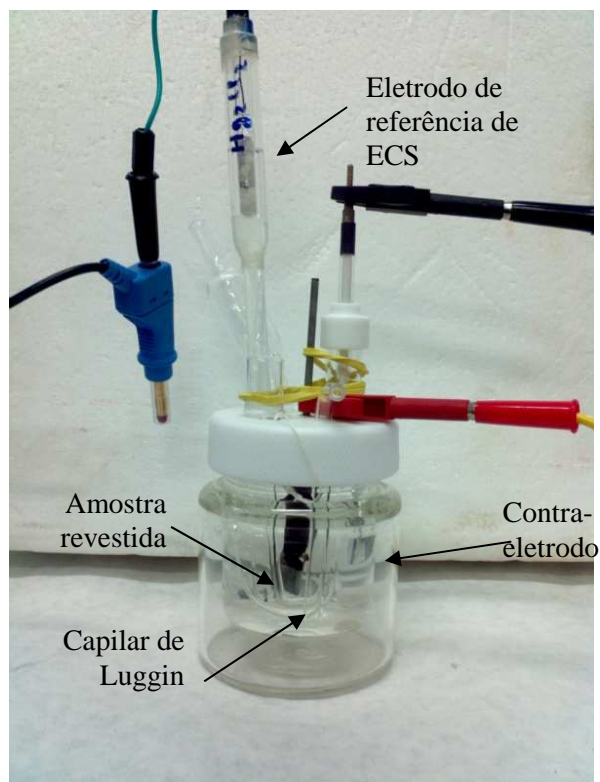
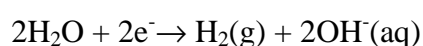


Figura 3.3. Foto da célula eletroquímica utilizada no estudo de corrosão.

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTAT30, com comunicação por um *software* GPES versão 4.9.007, tanto para aquisição como tratamento de dados (determinação de parâmetros cinéticos). Esse programa aplica o método dos mínimos quadrados para ajuste e determinações dos parâmetros. Inicialmente, o OCP foi medido por 72h com interrupções nas medidas, sendo registrado nos seguintes períodos: 0 a 5h; 24 a 27h; 48 a 51h e 70 a 72h. Nos períodos intermediários, as amostras foram mantidas imersas, individualmente, na solução salina balanceada de Hanks sendo que, a mesma solução foi colocada na célula e usada nas medidas. O tempo de 72h foi estabelecido em função da duração dos testes biológicos. Em seguida, a curva de polarização foi levantada no intervalo de potencial de -200mV, em relação ao potencial de circuito aberto ao final das 72 horas, até 4V *versus* ECS a uma velocidade de varredura de 0,166 mV/s. As condições utilizadas estão em acordo com as normas estabelecidas pelo ASTM (American Society for Testing and Materials, 1999). O limite inferior de potencial variou para cada material, pois era escolhido respeitando o limite mencionado de -200mV da média de OCP das últimas horas (entre 70 e 72h). A razão disso está no fato de que em potenciais menores que esse valor, a seguinte reação pode ocorrer:



alterando o pH da solução (neste caso, não simula o ambiente corpóreo), além de provocar precipitações.

III.3.7. Testes Biológicos

Os testes biológicos (citotoxicidade) dos materiais modificados foram feitos *in vitro* utilizando a linhagem de células L929 (fibroblastos de camundongos). Inicialmente, as células que estavam guardadas em nitrogênio líquido (77K) foram levadas a 37°C em banho-maria, transferidas para o tubo falcon e cultivadas em meio de RPMI completo constituído de: meio RPMI 1640 (*Roswell Park Memorial Institute*) suplementado com 10% de Soro Bovino Fetal (SBF), 2mmolL⁻¹ de L-glutamina, 20 mmolL⁻¹ de tampão Hepes e 0,2% de bicarbonato de sódio, componentes essenciais para o crescimento celular (TADDEI et. al, 2007). As células foram então centrifugadas por 10 minutos a 1500 rpm e 10°C e o sobrenadante foi descartado, repetindo-se mais um vez o processo de centrifugação e descarte do sobrenadante.

Em seguida, as células foram suspensas em meio RPMI completo na concentração de 2x 10⁵ célula/mL. Um volume de 30 µL desta suspensão foi adicionado no centro das amostras de titânio, previamente esterilizadas (em autoclave) e colocadas em cada orifício da placa de cultura. Essa placa foi então pré-incubada por 2h a 37°C em atmosfera com 5% CO₂ para aderência das células na sua superfície e após esse período adicionou-se 500 µL de meio RPMI completo e a placa de cultura foi novamente incubada a 37°C em atmosfera com 5% CO₂ por 72h. Após esse tempo, o sobrenadante das células foi retirado e 200µL de brometo de 3(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazólio, MTT [do inglês 3-(4,5-dimethylthiazole-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide], na concentração de 1 mg/mL em meio RPMI completo, foi adicionado à cultura. As células foram incubadas por 3h a 37°C em atmosfera com 5% CO₂. Passado esse período, o sobrenadante foi retirado e as células foram solubilizadas pela adição de 200µL de dimetil sulfóxido (DMSO). As amostras de titânio foram finalmente retiradas e a densidade óptica (D.O.) de cada orifício foi avaliada em leitor de ELISA, a 540 nm. Os testes foram feitos em triplicata ou quadruplicata para cada modificação, inclusive o controle negativo (testes na ausência de amostras de titânio). Utilizou-se o método estatístico (ANOVA) para o cálculo da viabilidade celular.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Análises Térmicas simultâneas (TG/DTA) do precursor

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são mostradas as curvas referentes às análises termogravimétricas, análise térmica diferencial (DTA) e curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) dos pós derivados dos sóis precursores de: titânia (TiO_2), titânia dopada com cálcio (TiO_2+Ca) e apatita ($\text{Ca/P}= 1,67$). Os sóis precursores são os mesmos que os utilizados no recobrimento das amostras metálicas.

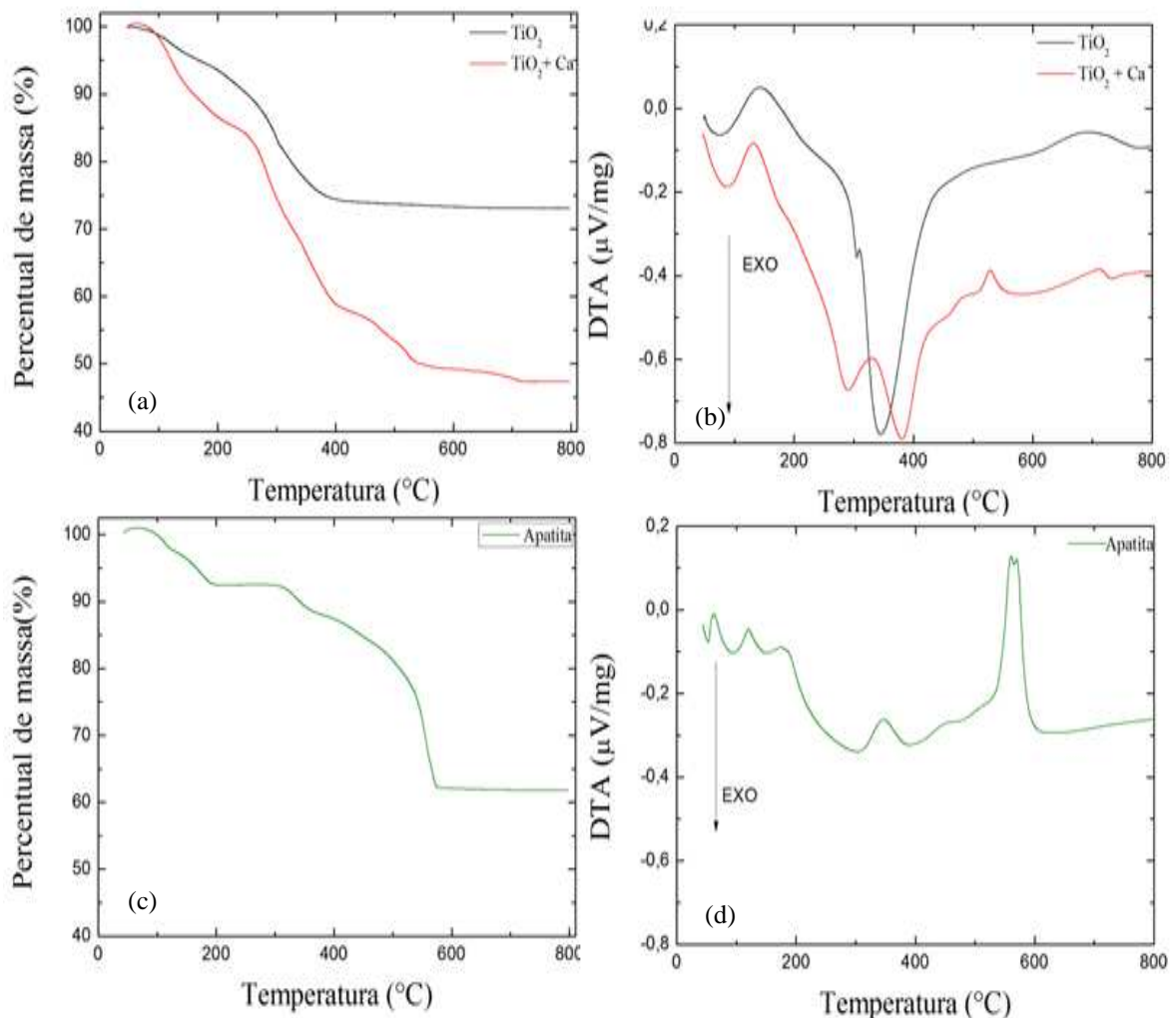


Figura 4.1. Análises térmicas, feitas sob fluxo de ar sintético, dos pós precursores de TiO_2 , contendo ou não cálcio, e apatita: (a) curva termogravimétrica do precursor de TiO_2 sem e com cálcio; (b) análise térmica diferencial do precursor de TiO_2 sem e com cálcio; (c) curva termogravimétrica do precursor de apatita e (d) análise térmica diferencial do precursor de apatita.

Condições: Taxa de aquecimento 10 K/min, sob fluxo de ar de 40 ml/min.

Nota-se, pela redução de massa observada nas amostras dos precursores de TiO_2 contendo ou não cálcio, que a perda mais significativa ocorreu entre 100 e 400°C sendo essa perda de aproximadamente 30% para a amostra precursora de TiO_2 e 42% para a dopada com cálcio [ver Figura 4.1(a)]. Estas perdas ocorreram centradas em duas temperaturas diferentes (~120°C e ~300°C), como podem ser vistas na curva DTG [Figura 4.2(a)]. A curva DTA [Figura 4.1(b)] indica que o evento em torno de 120°C é um processo endotérmico e, assim, pode ser atribuído à evaporação e eliminação de água e outros solventes das amostras; evento em 300°C pode ser atribuído à combustão de compostos orgânicos, pois a curva de DTA mostra que se trata de um evento exotérmico e o método de síntese utilizado (sol-gel) envolve uma grande quantidade destas substâncias.

Pode ser atribuído também à formação do óxido de titânio (processo exotérmico), sob estrutura de anatásio, conforme comprova os resultados de difratometria de raios X da amostra de TiO_2 tratado à 400°C (ver seção IV.2). Não se notou influência de cálcio nas temperaturas em que estes eventos ocorreram. Com as amostras sem cálcio não se observou variação de massa acima de 400°C, contudo, na presença de cálcio, perdas adicionais gradativas centrada em 5 temperaturas diferentes entre 400°C e 720°C ocorreram. A perda cumulativa de massa até 720°C foi em torno de 52 %. Esta diferença deve estar relacionada com a natureza dos componentes do gel (adição de nitrato de cálcio) onde a modificação na composição ocasiona diferenças na estabilidade dos orgânicos e carbonatos, temperatura em que há formação de fases adicionais, eliminação de moléculas de água do retículo cristalino e decomposição de nitratos e outros intermediários. Isso será verificado analisando-se o material tratado em diferentes temperaturas com difratometria de raios X. Esses resultados encontram-se na próxima seção.

Todavia, os resultados acima indicam que temperaturas entre 400°C e 700°C podem ser necessária para obtenção de materiais nas fases de interesse.

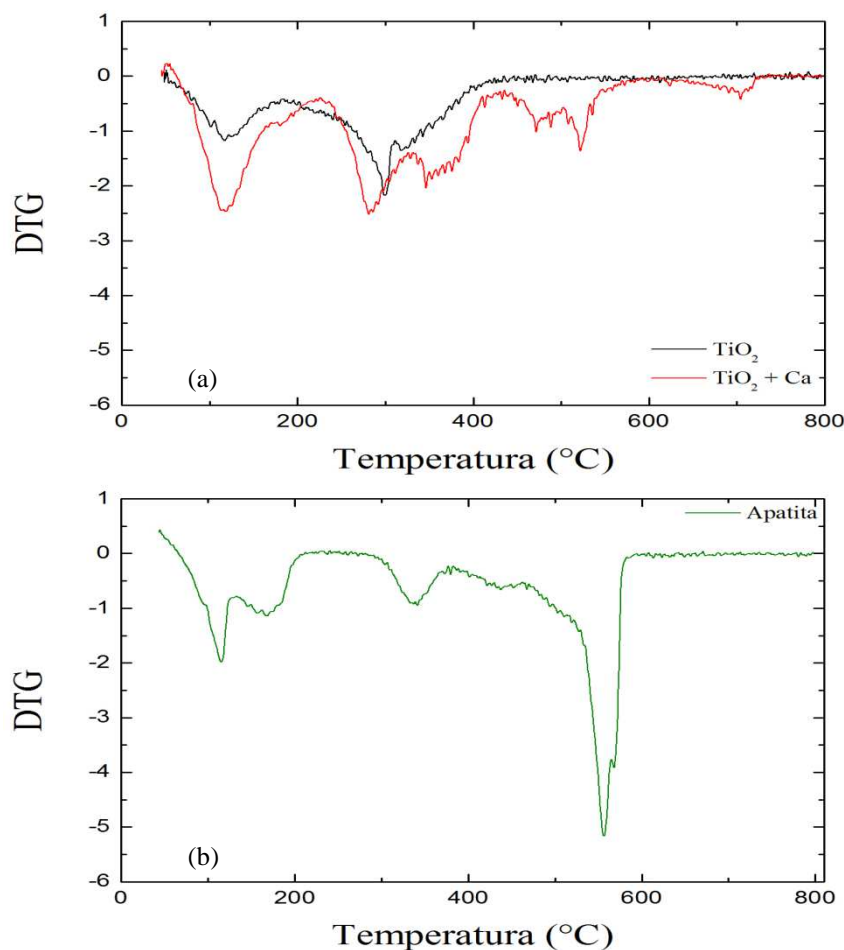


Figura 4.2. Análises termogravimétrica diferencial das amostras precursoras de: (a) TiO_2 com e sem cálcio e (b) apatita, sob fluxo de ar. [curvas obtidas derivando-se os gráficos das Figuras 4.1(a) e (b)].

As Figuras 4.1(c), 4.1(d) e 4.2(b) mostram as curvas termogravimétricas (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica diferencial (DTG) do precursor de apatita. As perdas em massa acompanhadas de absorção de calor (endotérmico), centradas em 110°C e $\sim 170^\circ\text{C}$, provavelmente referem-se a evaporação de solventes remanescentes da secagem e ácido fosfórico (ponto de ebulição: 158°C). Entre 200°C e 300°C , verifica-se liberação de calor sem variação de massa. É provável que a cristalização de apatitas já tenha início neste intervalo de temperatura (ver resultados de difratometria). Em torno de 320°C e 700°C , perdas substanciais de massas acompanhadas de absorção de calor são observadas. Tais perdas podem ser reflexos da eliminação de moléculas de água contidas no retículo cristalino da amostra, combustão, decomposição de nitratos e carbonatos. Eventos relacionados com a transformação de fases amorfas em estruturas de maior ordenamento atômico na amostra podem ter ocorrido concomitantemente. A análise conjunta com os

resultados de difratometria de raios X pode elucidar melhor as questões mencionadas. Todavia, uma análise composicional quanto ao cálcio e fosfato é necessário devido à possibilidade de evaporação de ácido fosfórico em torno de 160°C que, à princípio, pode ser feita feita por Energia Dispersiva de raios X (EDX) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (resultados na seção IV.3.2).

Os resultados até o momento indicam que temperaturas em torno de 400°C são necessárias para o precursor de TiO₂, com ou sem cálcio, pois as perdas mais significativas de massa ocorreram até esta temperatura. Para o precursor de apatitas, a temperatura de tratamento interessante está entre 550°C e 700°C pelos mesmos motivos de TiO₂. Materiais assim obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X e os resultados, apresentados a seguir.

IV.2. Difratometria de raios X das amostras em pó

Os precursores de TiO₂, sem e com o cálcio (tratados a 400°C e 700°C), e de apatita (tratados a 400°C, 500°C e 700°C) foram caracterizados por difratometria de raios X.

IV.2.1. Óxido de titânio

A Figura 4.3 mostra os padrões de difração obtidos para óxido de titânio tratado a 400°C e 700°C. Comparando-se com a posição dos picos esperados para TiO₂ anatásio (ICSD 9852) e rutilo (ICSD 9161), pode-se dizer que a amostra é constituída de TiO₂ anatásio quando é tratado a 400°C e majoritariamente de TiO₂ rutilo quando é tratado a 700°C. A transição de fases de anatásio para rutilo é esperada nesta faixa de temperatura (700°C) (SAMUNEVA et. al, 1993; BYUN, et. al,1997; FIERRO, 2009.), portanto os resultados encontrados estão coerentes com os observados na literatura.

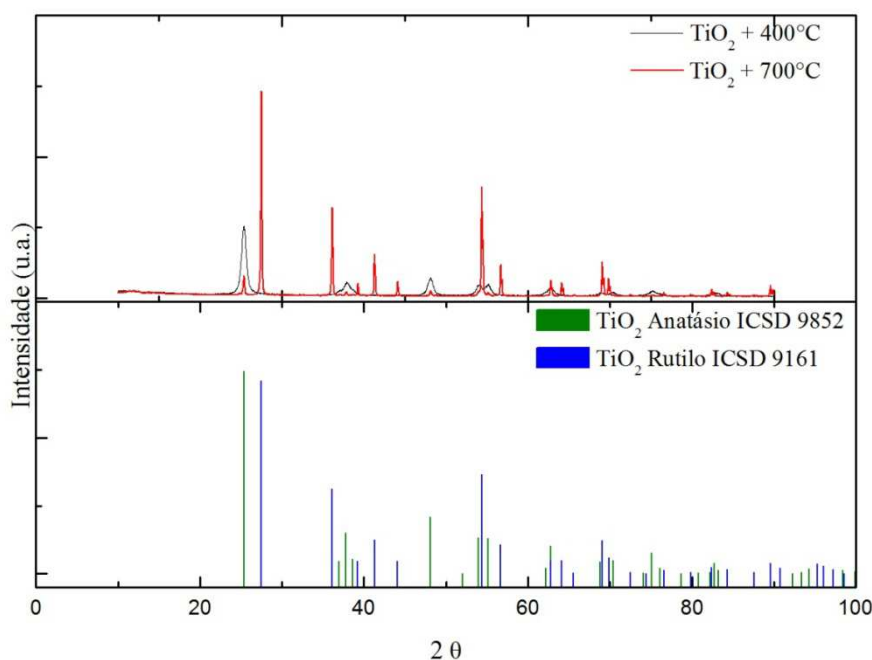


Figura 4.3. Difractometria do xerogel de TiO₂ preparado pelo método sol-gel, pré-tratado a 250°C seguido de tratamento a 400°C ou 400°C e 700°C.

IV.2.2. Óxido de titânio contendo cálcio

Os pós de TiO₂ dopados com cálcio foram tratados da mesma forma que os pós de TiO₂ e os difratogramas encontram-se na Figuras 4.4 e 4.5.

Primeiramente, nos pós que foram tratados a 400°C foram encontradas duas fases: uma constituída da fase anatásio do TiO₂(ICSD 9852) e a outra, de titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇) de ICSD 63705, sendo que a intensidade dos picos referentes à última fase foi alta em relação ao do TiO₂. Apesar de encontrar boa correspondência na posição dos picos (2θ) de Ca₃Ti₂O₇ com a da base de dados, não se observou correspondências na intensidade relativa de todos os picos, indicando que pode ter ocorrido uma orientação preferencial durante a calcinação. Entretanto, cabe lembrar que a formação de fases na amostra tratada a 400°C pode estar incompleto, conforme os resultados das análises térmicas que mostraram que a perda de massa persiste até 720°C. Além disso, os picos das estruturas ainda presentes e não identificadas podem estar sobrepondo com os picos dos titanatos.

Nos pós que foram tratados a 700°C (Figura 4.5), foram encontradas três fases distintas: uma constituída da fase anatásio do TiO₂ (ICSD 9852), outra constituída da fase rutilo do

TiO₂(ICSD 9161) e a última, de titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇) de ICSD 63705, sendo que houve a predominância da fase anatásio sobre o rutilo. Provavelmente, a presença de cálcio retardou a transição da fase anatásio para rutilo. O fato pode ser suportado pelos trabalhos na literatura que relatam que a presença de outros elementos pode elevar a temperatura de transição. O estado de oxidação junto com o raio iônico e o tipo de ocupação pode fazer com que determinadas fases fiquem mais estáveis. No caso do cálcio, este ocupa um sítio intersticial que estabiliza a fase anatásio, retardando a transição para rutilo para temperaturas maiores (BERSANI et al., 1997; VARGAS et al., 1999). A intensidade dos picos referentes ao Ca₃Ti₂O₇ continuou sendo alta em relação ao do TiO₂ e a não correspondências na intensidade relativa de todos os picos referentes ao Ca₃Ti₂O₇ com a da base de dados persistiu nesta amostra. Entretanto, da mesma forma que o observado em amostras tratadas a 400°C, os picos das estruturas ainda presentes e não identificadas podem estar sobrepondo com os picos dos titanatos.

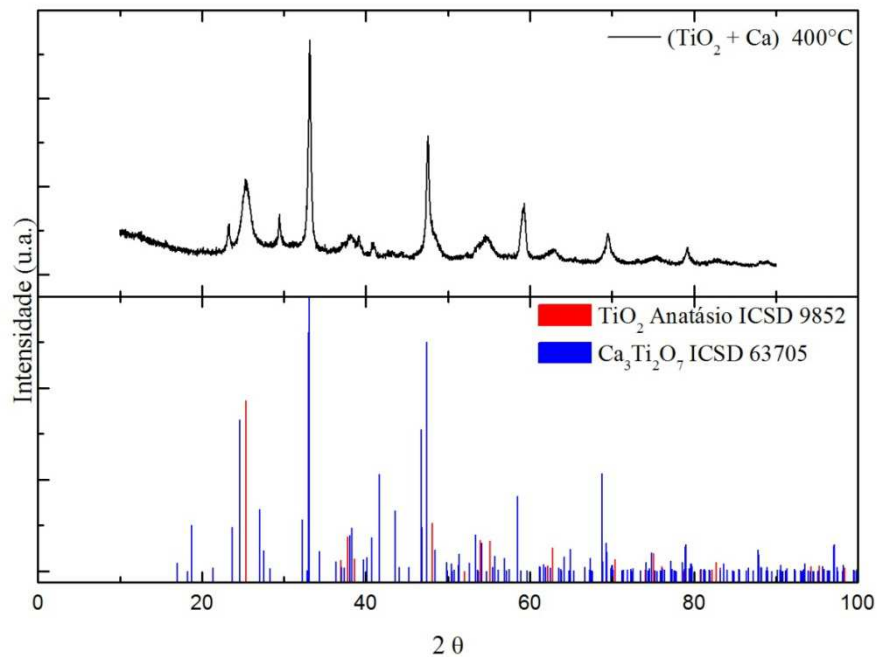


Figura 4.4. Difratoograma do pó de TiO₂ dopado com cálcio preparado pelo método sol-gel, pré-tratado a 250°C, seguido de tratamento a 400°C.

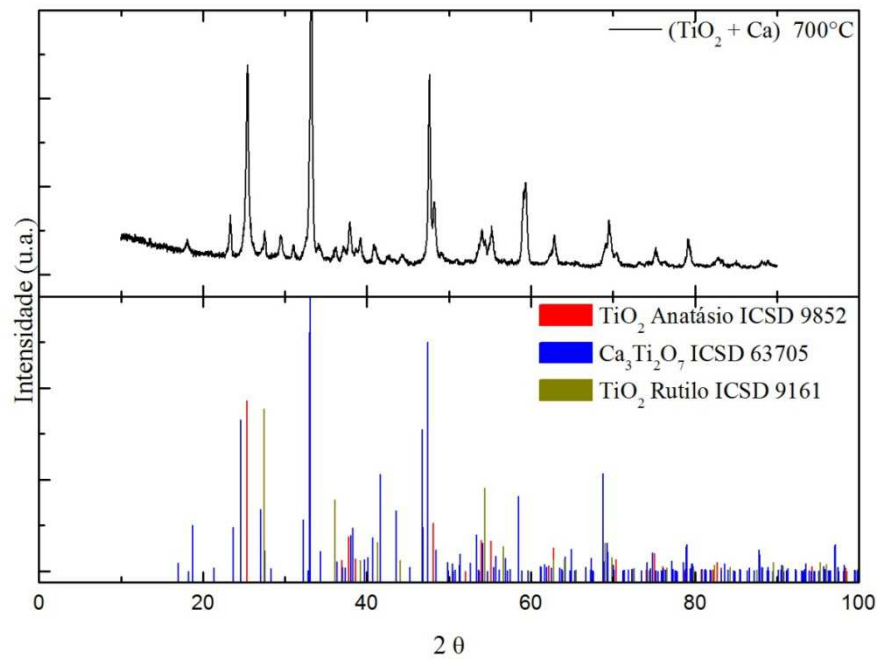


Figura 4.5. Difratograma do pó de TiO₂ dopado com cálcio preparado pelo método sol-gel, pré-tratado a 250°C e 400°C, seguido de tratamento a 700°C .

IV.2.3. Apatita

O pó de apatita foi sintetizado seguindo-se o procedimento descrito na seção III.2, pré-calcinados a 250°C por 15 min e calcinados finalmente em três temperaturas diferentes: 400°C, 500°C e 700°C por 8h. Os difratogramas dessas amostras estão na Figura 4.6.

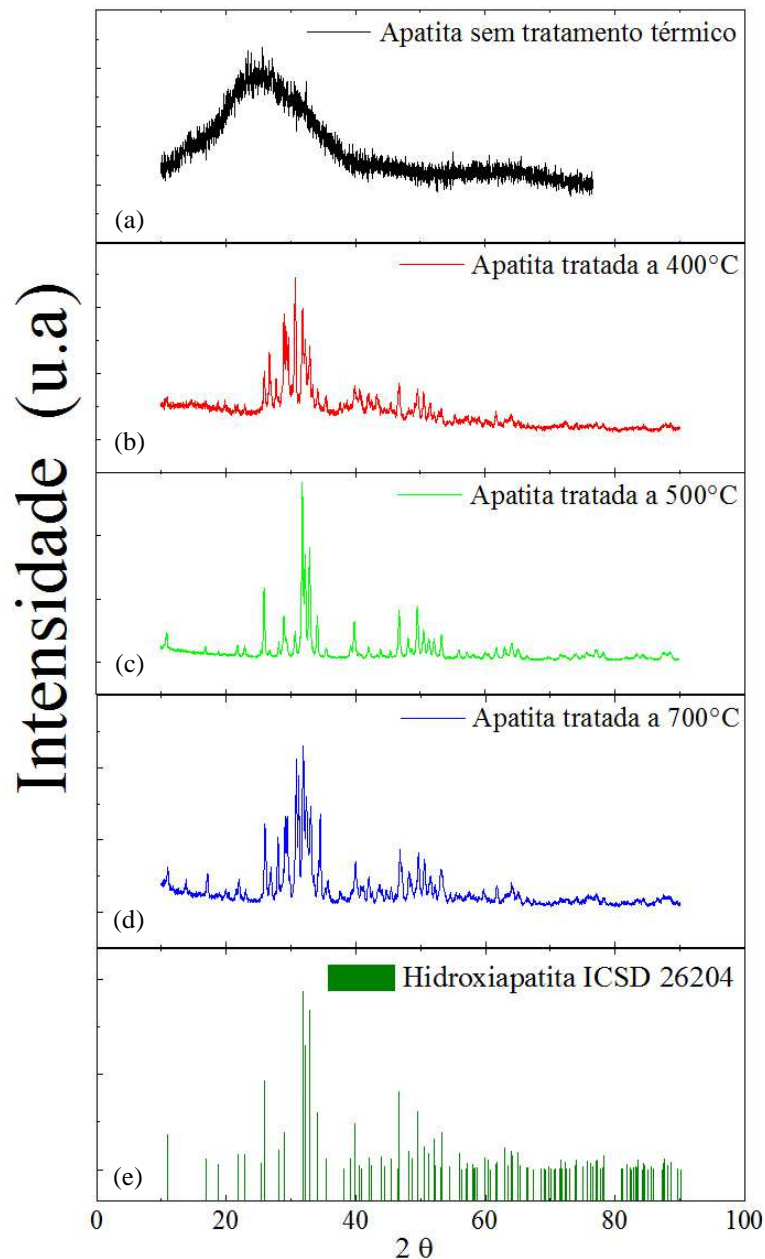


Figura 4.6. Difratogramas dos pós de apatita preparado pelo método sol-gel: (a) sem tratamento, (b) tratado a 400°C, (c) tratado a 500°C, (d) tratado a 700°C e (e) hidroxiapatita (ICSD 26204).

Nota-se pela figura acima que tanto nas amostras tratadas a 500°C como 700°C há uma predominância da fase hidroxiapatita (ICSD 26204). Foi possível identificar também a presença da hidroxiapatita carbonatada (ICSD 97440), porém a maioria de seus picos coincide com os da hidroxiapatita. Nestas fases estão permeadas outras como as de apatitas, que ainda não foram identificadas. Esclarece-se que os picos esperados para óxido de cálcio e outras formas de apatitas não foram encontradas.

Resumindo, os resultados de difratometria apresentados nesta seção (IV.2) mostraram que: (i) temperaturas como 400°C é suficiente para cristalizar óxido de titânio sob fase anatásio (TiO₂, ICSD 9161) e titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇, ICSD 63705), sendo que a fase rutilo do TiO₂ torna-se predominante quando o material é tratado a 700°C, se o cálcio não estiver presente, e (ii) a temperatura mínima necessária para obter a hidroxiapatita é de 500°C. Entretanto, os resultados de TG/DTA mostraram que, para materiais à base de TiO₂ contendo cálcio, perdas de massa são observadas até uma temperatura de 720°C. Além disso, tanto os resultados de TG/DTA como os da análise composicional da apatita por energia dispersiva de raios X, apresentados na seção IV.3.2, sugeriram a necessidade de tratar a 700°C, temperatura em que o precursor adquire a estabilidade mássica e a composição relativa de Ca/P torna-se próximo a da nominal.

Assim, estabeleceu-se que o substrato metálico (Ti c.p. e liga Ti6Al4V) seria tratado a 400°C após a deposição de sol precursor de filmes de TiO₂ contendo ou não cálcio e que, após a deposição da solução precursora de apatita tratar-se-ia o conjunto a 700°C. As imagens do substrato metálico assim recoberto estão mostradas na próxima seção.

IV.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

IV.3.1 Análise morfológica da superfície

IV.3.1.1 Titânio comercialmente puro

A Figura 4.7 mostra a superfície do titânio comercialmente puro (Ti c.p.) após o polimento mecânico com sequência de lixas de 280, 400 e 1200 *mesh*. A superfície se mostra irregular se comparada com a da liga, que será mostrada mais a frente, o que pode ser o resultado da menor resistência à tração e/ou maior ductilidade do Ti c.p. quando comparado à liga Ti6Al4V. A primeira propriedade se refere à tensão máxima que um material suporta e é caracterizada por determinação da tensão limite de resistência à tração do material; a ductilidade, caracterizada por tensão de engenharia na fratura, é a propriedade que representa o grau de deformação que um material suporta até o momento de sua fratura e está relacionada com a capacidade de ser conformada. O limite de resistência à tração é de 240 MPa e 900 MPa (CALLISTER, 2007) para Ti c.p. e Ti6Al4V, respectivamente, e a tensão de engenharia na fratura é de 30 % para Ti c.p. e 14 % para Ti6Al4V (CALLISTER, 2007). Sendo assim, ao lixar, pode-se esperar uma superfície com danos mecânicos maiores (maior porosidade e

rugosidade) para Ti c.p. enquanto que para a liga Ti6Al4V as superfícies são mais regulares (menor rugosidade). Cabe levantar aqui que a rugosidade pode constituir uma vantagem, provendo interfaces favoráveis para o crescimento celular (melhor aderência das células).

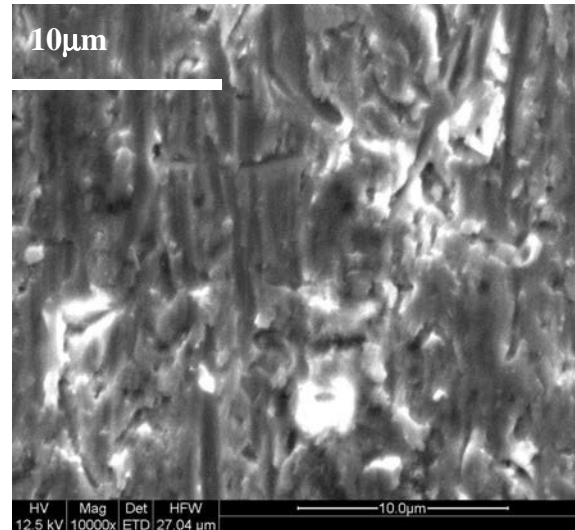


Figura 4.7. Imagem obtida por MEV das amostras de Ti c.p., após o polimento mecânico com lixas de 280, 400 e 1200 *mesh*. Magnificação: 10000 vezes.

As imagens subsequentes (Figura 4.8) são do Tic.p. tratado com HCl e NaOH, por 1 hora em temperatura ambiente. Tais imagens mostram que as bordas criadas no lixamento ficam mais evidenciadas quando tratada com o ácido e suavizadas quando tratada com base, indicando a maior tendência de decaimento do ácido, ao menos nas concentrações utilizadas.

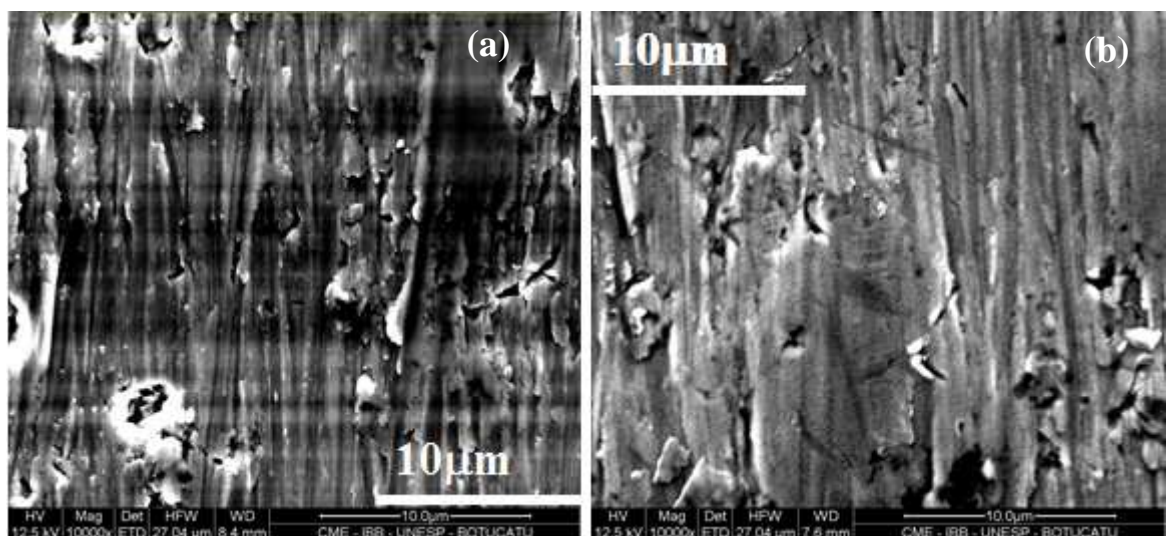


Figura 4.8. Imagens obtidas por MEV das amostras de:(a) Tic.p. tratado com HCl; (b) Ti c.p. tratado com NaOH. Magnificação: 10000 vezes.

As micrografias da Figura 4.9 se referem às superfícies de Ti c.p. após a próxima etapa do processo onde cada um dos substratos metálicos, depois do tratamento ácido ou básico, recebeu recobrimentos com filme de TiO_2 ou TiO_2 contendo cálcio.

Nota-se, de maneira geral, que: (i) o tratamento com base proporcionou filmes de TiO_2 mais homogêneos e com menos trincas que quando o titânio foi tratado com ácido; (ii) as trincas não ocorreram em amostras que continha cálcio no recobrimento, independente se o substrato foi tratado com ácido ou base.

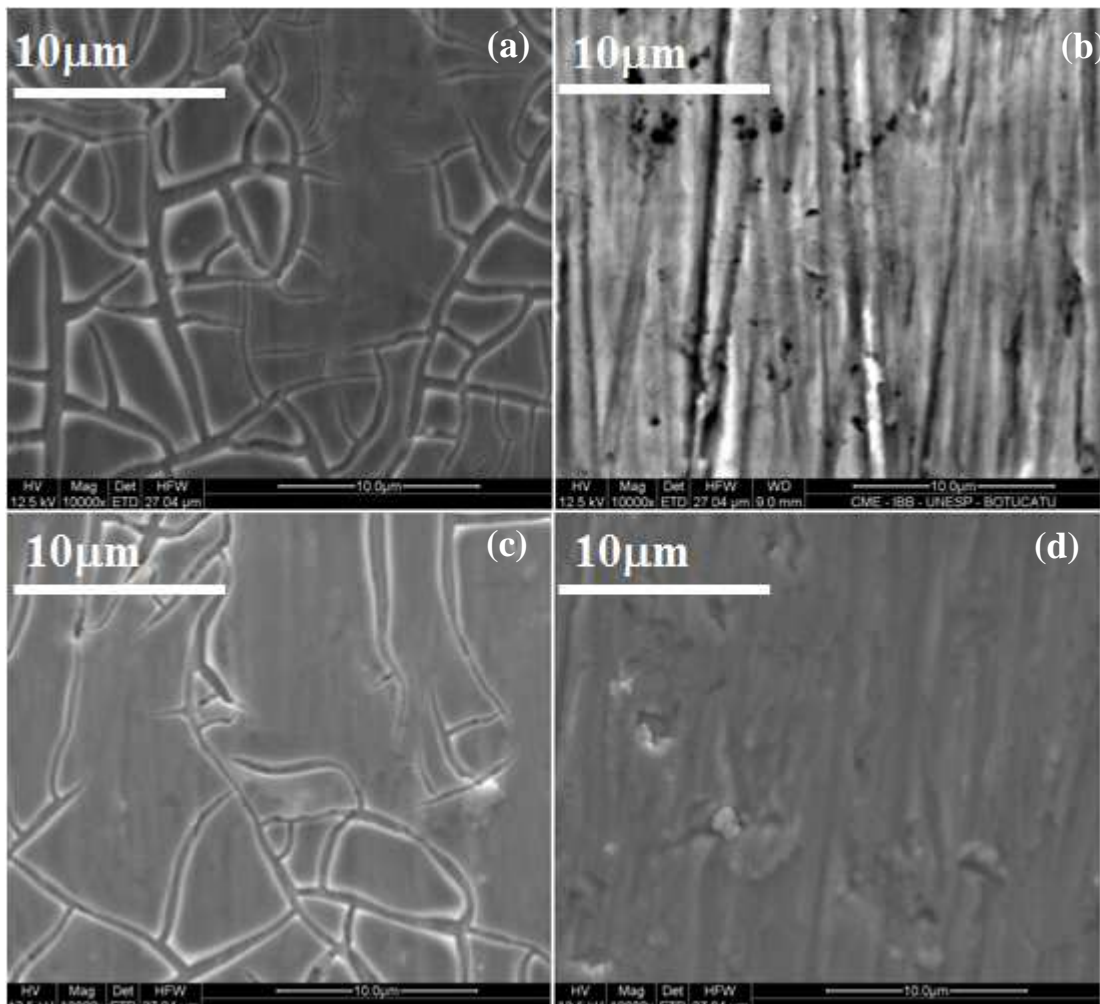


Figura 4.9. Imagens obtidas por MEV das amostras de Ti c.p. após tratamentos químicos e com recobrimento a base de óxido de titânio: (a) tratado com HCl e recoberto com TiO_2 ; (b) tratado com HCl e recoberto com TiO_2 contendo cálcio; (c) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 e (d) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 contendo cálcio. Magnificação: 10000 vezes.

Posteriormente, o titânio comercialmente puro contendo filmes à base de óxido de titânio foi recoberto com filmes de apatita. A Figura 4.10 mostra as imagens destas superfícies.

De maneira geral, as observações são de que:

(i) sobre as amostras de Ti c.p. que contem filmes de TiO_2 , a apatita deposita preferencialmente nas regiões das trincas dos filmes de TiO_2 , o que indica que a interação da apatita com o metal é maior que com o TiO_2 ;

(ii) sobre as amostras com cálcio nos filmes intermediários de TiO_2 , a apatita depositou respeitando a morfologia produzida pelo polimento mecânico no substrato. Isto indica que a influência do substrato é transferida ou não é blindada pelo filme contendo cálcio, independente do tratamento químico que recebeu;

(iii) nas amostras que contem cálcio nos filmes intermediários de TiO_2 , a apatita deposita uniformemente sobre a superfície, independente se o substrato foi tratado com ácido ou base e;

(iv) a presença de cálcio nos filmes intermediários de TiO_2 favorece a deposição de apatita em maior quantidade (promove precipitação).

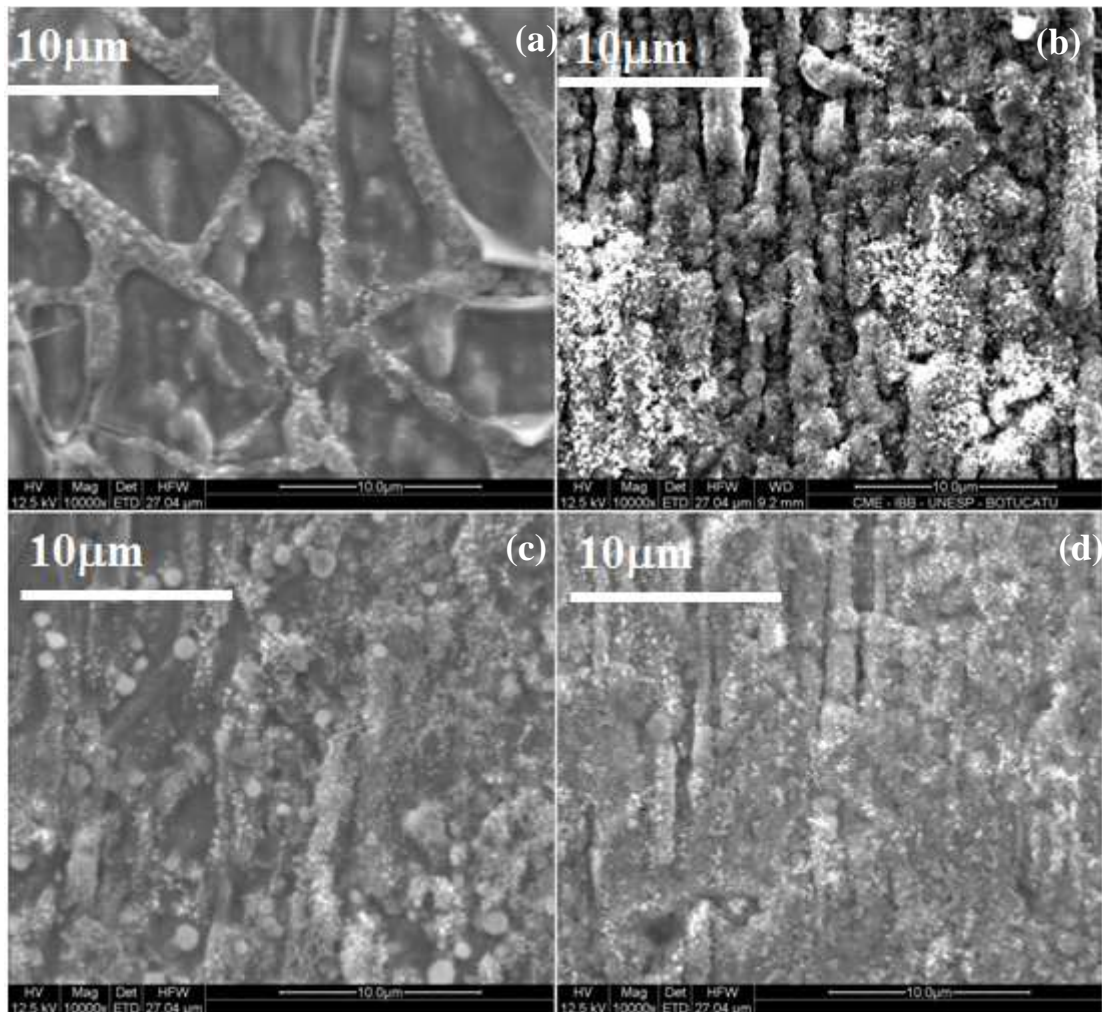


Figura 4.10. Imagens obtidas por MEV das amostras de Ti c.p. após tratamentos químicos com recobrimentos a base de óxido de titânio e apatitas: (a) tratado com HCl e recoberto com TiO_2 e apatita; (b) tratado com HCl e recoberto com TiO_2 contendo cálcio e apatita;; (c) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 e apatita e (d) tratado com NaOH e recoberto com TiO_2 contendo cálcio e apatita. Magnificação: 10000 vezes.

IV.3.1.2 Liga Ti6Al4V

A Figura 4.11 mostra a superfície da liga Ti6Al4V após o polimento mecânico com sequência de lixas de 280, 400 e 1200 *mesh*. A superfície se mostra mais regular que do Ti c.p. ao lixar (menor rugosidade) devido à maior resistência à tração e/ou menor ductilidade da liga Ti6Al4V , conforme comentado anteriormente.

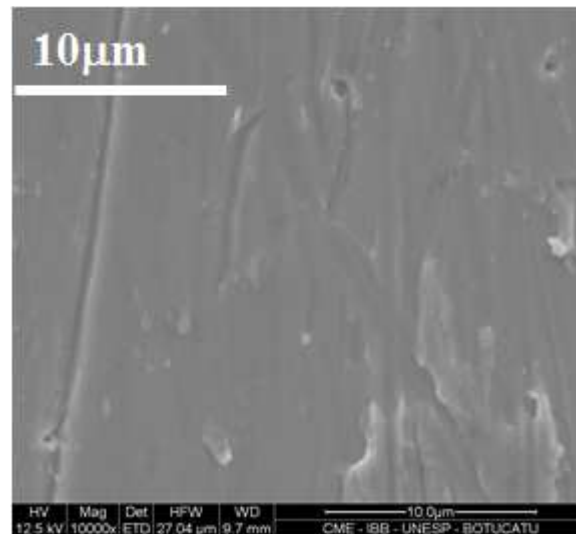


Figura 4.11. Imagem obtida por MEV da liga Ti6Al4V, após o polimento mecânico com lixas de 280, 400 e 1200 *mesh*. Magnificação: 10000 vezes.

A Figura 4.12 mostra as imagens da liga após tratamento químico com HCl e NaOH. Diferente das amostras de Ti c.p., não se observa diferenças nos aspectos das bordas criadas no lixamento das amostras.

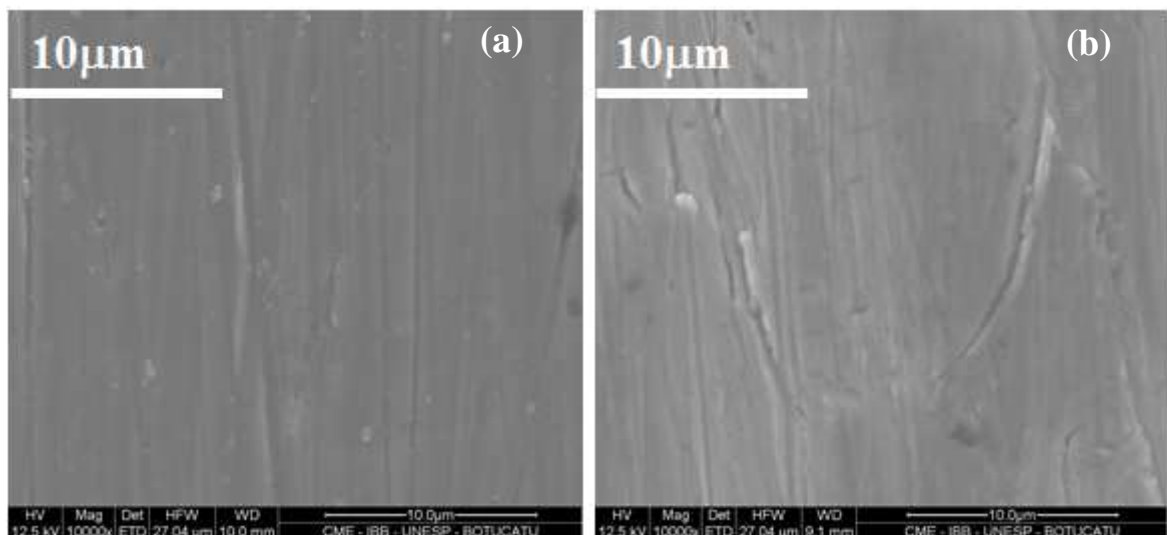


Figura 4.12. Imagens obtidas por MEV da liga de Ti6Al4V:(a) tratada com HCl; (b) tratada com NaOH. Magnificação: 10000 vezes.

A Figura 4.13 traz imagens da liga com camada intermediária a base de TiO₂ após tratamentos químicos. O tratamento com ácido proporcionou filmes de TiO₂ mais homogêneos e

com menos trincas que quando a liga foi tratada com base. Apesar de não se notar diferenças na superfície da liga após tratar com ácido e base (ver Figura 4.12), provavelmente o tratamento com NaOH promove filmes de TiO_2 mais espessos, pela hidroxilação do titânio superficial e formação de camada porosa de hidrogel. Ao submeter ao tratamento térmico, formam-se trincas mais intensas devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre Ti6Al4V e TiO_2 anatásio (ver Tabela 4.1) e à retração do recobrimento.

A camada intermediária de titânia contendo cálcio produziu um recobrimento mais homogêneo, assim como já fora observado também para Ti c.p.. Considerando que o filme é uma mistura de TiO_2 anatásio e rutilo (ver resultados de difratometria de raios X, seção IV.4.1.) e titanato de cálcio, o coeficiente de expansão térmica deve ser compatível com os dos metais (ver Tabela 4.1). Além disso, o resultado da análise térmica mostrou que a perda em massa perdura até em torno de 720°C , o que indica que a retração não se completou ainda nessa temperatura (400°C).

Tabela 4.1. Coeficiente de expansão térmica de titânio e óxidos (* SWARNAKAR, et. al, 2011; **YANG, et. al, 2003; ***YANG, et.al, 2008; SINGH, et. al, 2010).

Material	Coeficiente de expansão (K^{-1})	Observação
Ti c.p.,	$8,4 \times 10^{-6}$	
Ti6Al4V	8.5×10^{-6} a 10×10^{-6} * $1,17 \times 10^{-5}$ durante o aquecimento até 1100°C	25°C $<1100^\circ\text{C}$
TiO_2 (anatásio)	*** $10,2 \times 10^{-6}$	
TiO_2 (rutilo)	**** 80×10^{-7} a 100×10^{-7}	
Apatita	** $11,5 \times 10^{-6}$	
CaTiO_3	$3,3 \times 10^{-6}$ a $4,8 \times 10^{-6}$	

(referência: Material Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, 1994)

Além dessas considerações com relação à expansão térmica que ocorrem nas três dimensões, outro fator importante a ser considerado é a retração que a camada intermediária

pode sofrer. A análise térmica mostrou uma grande perda de massa, e ela acontece de forma ainda maior quando está sobre o metal. No entanto não é possível quantificar a ocorrência destes dois fenômenos.

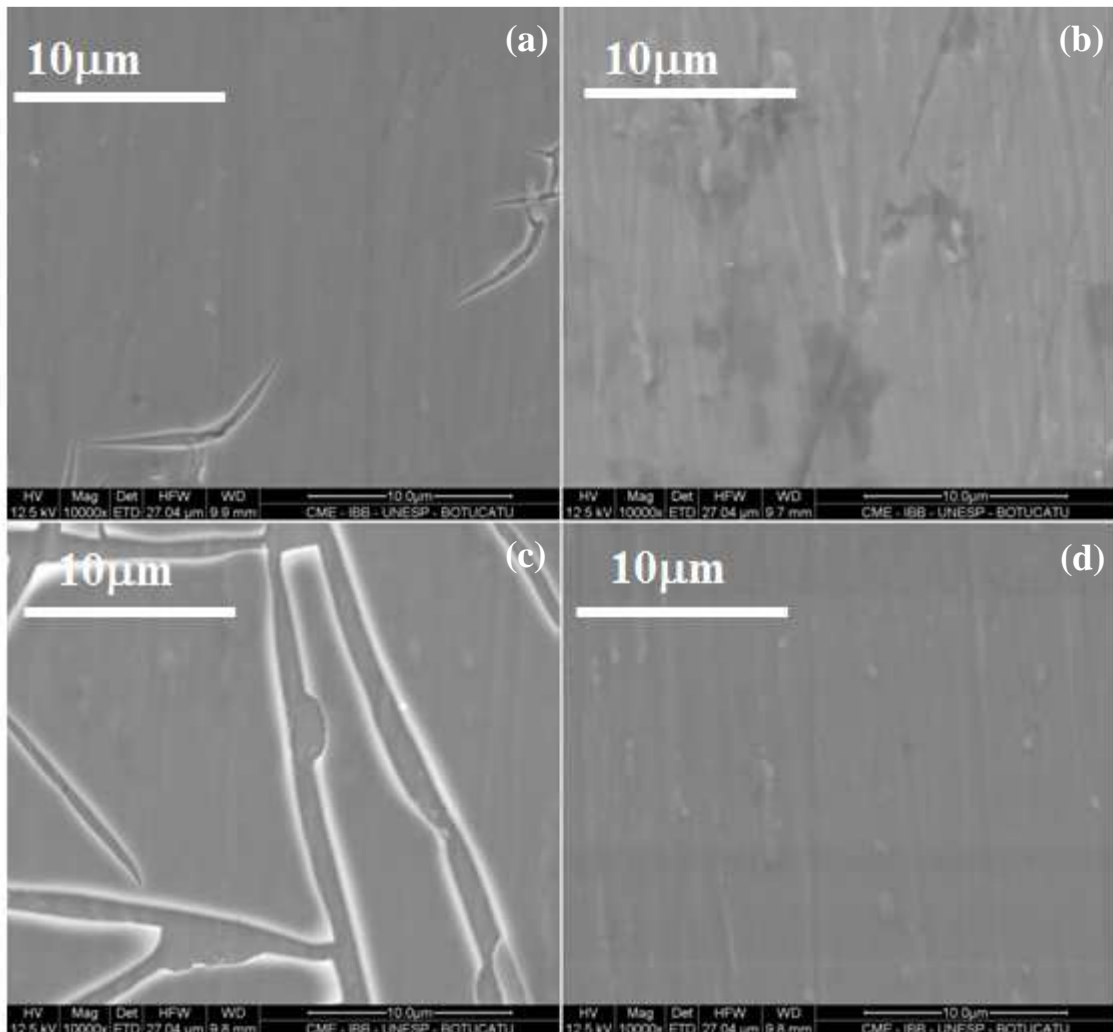


Figura 4.13. Imagens obtidas por MEV da liga de Ti6Al4V após tratamentos químicos e com recobrimento a base de óxido de titânio: (a) tratada com HCl e recoberto com TiO₂; (b) tratada com HCl e recoberto com TiO₂ contendo cálcio; (c) tratada com NaOH e recoberto com TiO₂ e (d) tratada com NaOH e recoberto com TiO₂ contendo cálcio. Magnificação: 10000 vezes.

A Figura 4.14 mostra a superfície da liga com o último recobrimento (apatita). As imagens nos levam a algumas observações pertinentes pontuadas a seguir:

(i) a influência epitaxial do substrato metálico na morfologia da apatita é maior quando o substrato é Ti c.p. (Figura 4.10) que na liga;

(ii) a apatita se deposita respeitando a morfologia produzida pelo polimento mecânico no substrato somente quando o substrato foi tratado com ácido e tem TiO_2 como camada intermediária. Contudo, essa influência é substancialmente menor que no caso do Ti c.p.;

(iii) a apatita deposita formando ilhotas, quando tratadas com a base e que contém a camada intermediária de TiO_2 ;

(iv) nas amostras que contem cálcio nos filmes intermediários de TiO_2 , a apatita deposita uniformemente sobre a superfície, independente se o substrato foi tratado com ácido ou base. Esta característica vale tanto para as ligas quanto para Ti c.p. e,

(v) a presença de cálcio nos filmes intermediários de TiO_2 favoreceu a deposição de apatita em maior quantidade não importando o tratamento químico a que o substrato foi submetido.

De qualquer forma, tratamento em menores temperaturas pode ser interessante, pois amenizam as trincas tanto dos filmes intermediários de titânia como da apatita.

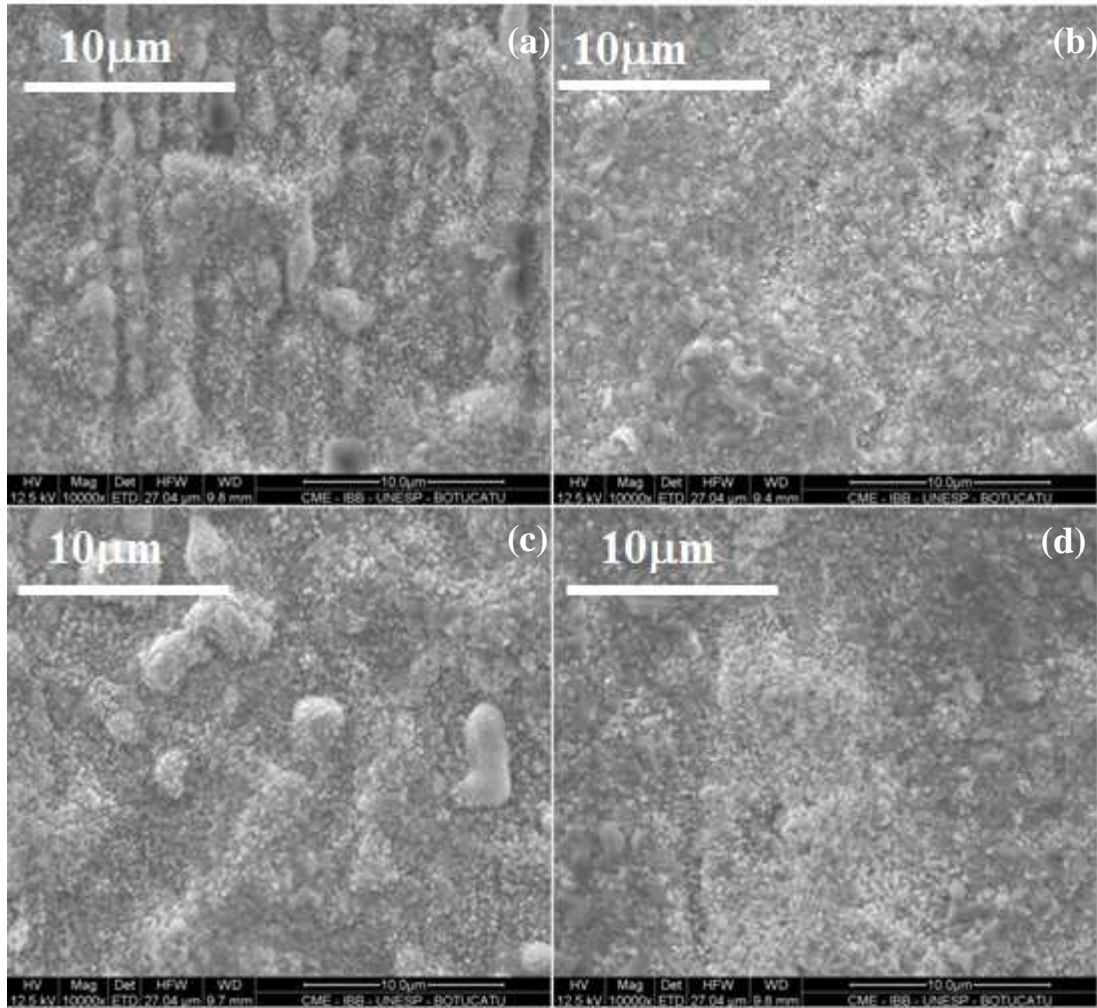


Figura 4.14. Imagens obtidas por MEV da liga de Ti6Al4V após tratamentos químicos com recobrimentos a base de óxido de titânio e apatitas: (a) tratada com HCl e recoberto com TiO₂ e apatita; (b) tratada com HCl e recoberto com TiO₂ contendo cálcio e apatita; (c) tratada com NaOH e recoberto com TiO₂ e apatita e (d) tratada com NaOH e recoberto com TiO₂ contendo cálcio e apatita. Magnificação: 10000 vezes.

IV.3.2. Análise composicional por energia dispersiva de raios X

IV. 3.2.1 Análise composicional por energia dispersiva de raios x do precursor de apatita.

O resultado de análises térmicas do precursor de apatita (ver seção IV.1) mostrou que o ácido fosfórico (precursor de fosfato), adicionado para formar hidroxiapatita, pode ter evaporado

parcialmente durante o tratamento térmico visto que perdas na massa foram observados em torno das temperaturas de sua ebulição (158°C). Assim, a análise composicional foi conduzida somente nas amostras em pó de apatita e em algumas que continham filmes de apatita formados sobre a camada intermediária de TiO₂, sem cálcio.

Na Tabela 4.2 abaixo constam informações relativas à porcentagem atômica do material na forma de pó, o mesmo usado para recobrir substratos metálicos. Obteve-se uma razão Ca/P de 2,02 para o pó tratado termicamente até 500°C e para o tratado a 700°C, a razão foi de Ca/P=1,63 que é mais próxima à razão nominal de 1,67 pretendida para hidroxiapatita. Em 500°C, a amostra que perdeu o grupo fosfato pela evaporação de ácido fosfórico está pobre nesta espécie, especialmente a porção que fica na superfície das partículas, e a energia térmica não é ainda suficiente para promover a homogeneização. Por esta razão, o Ca/P foi maior que o esperado. Além disso, os resultados de TG/DTA mostraram que a perda de massa ocorre mais intensamente entre 500°C e 600°C. Os compostos que não o cálcio e fosfato que serão eliminados podem estar preferencialmente na superfície da amostra ao ser tratada a 500°C diminuindo a intensidade dos sinais de Ca e P (interação dos elétrons ocorre majoritariamente com as espécies que estão na parte superficial das partículas do material analisado), aumentando a imprecisão da análise. Em 700°C, tanto a difusão é maior como há eliminação de compostos e a razão Ca/P determinada torna mais próxima à nominal.

Tabela 4.2. Análise composicional semi-quantitativa, por energia dispersiva de raios X (EDX), do pó de apatita, para cálcio e fosfato, em função da temperatura de tratamento.

Temperatura	Quantidade nominal (% atômica)			Análise EDX (% atômica)		
	Ca	P	Ca/P	Ca	P	Ca/P
500°C	62,5	37,5	1,67	66,83 ± 0,245	33,06 ± 0,302	2,02
700°C	62,5	37,5	1,67	61,96 ± 0,657	38,00 ± 0,615	1,63

A Tabela 4.3 contém dados da análise por EDX da apatita preparados pelo método sol-gel associado imersão (*dip coating*) sobre placas de Ti c.p. contendo filmes intermediário de TiO₂, sendo que o conjunto foi tratado a 700°C. O valor é uma média de pelo menos 5 determinações em várias regiões da placa no caso de Ti c.p. tratado com HCl (com TiO₂ e

apatita) e 4 determinações no caso do Ti c.p. tratado com NaOH. Os valores do teor de cálcio variaram entre 57% e 72,50% e do fósforo, entre 27,50% e 43,04%, e não se observou qualquer relação entre a composição e morfologia. A razão Ca/P para apatita em filme foi maior que a da mesma amostra na forma de pó. A evaporação do ácido fosfórico pode ter ocorrido em maior extensão para filmes devido ao espalhamento do sol em maior área. Cabe lembrar ainda que a imprecisão das determinações deva ser maior que no caso do pó, uma vez que os sinais vindos da interação com o fósforo foi baixa, devido à menor quantidade do material no filme, quase se confundindo com os da linha de base. São esses os fatores que podem ter contribuído para o desvio dos valores de composição, em relação ao nominal, no filme de apatita. O mapeamento abaixo (Figura 4.15) comprova que a distribuição de Ca e P é homogênea, pelo menos no nível de detecção da técnica.

Baseando-se nos resultados da análise feita no pó do material usado para recobrimento com apatita, pode-se dizer que a temperatura de 700°C é importante para obter materiais mais homogêneos e livres de componentes que não faz parte da apatita, com composição mais próxima da nominal.

Tabela 4.3. Análise composicional semi-quantitativa, por energia dispersiva de raios x (EDX), do recobrimento feito sobre substrato de Ti c.p.. Análise feita somente para cálcio e fosfato.

Amostra	Quantidade nominal (% atômica)			Análise EDX (% atômica)		
	Ca	P	Ca/P	Ca	P	Ca/P
Ti c.p. HCl + TiO ₂ + Apatita	62,5	37,5	1,67	72,7 ± 16,1	25,30 ± 14,5	2,87
Ti c.p. NaOH + TiO ₂ + Apatita	62,5	37,5	1,67	64,0 ± 8,0	36,0 ± 8,0	1,78

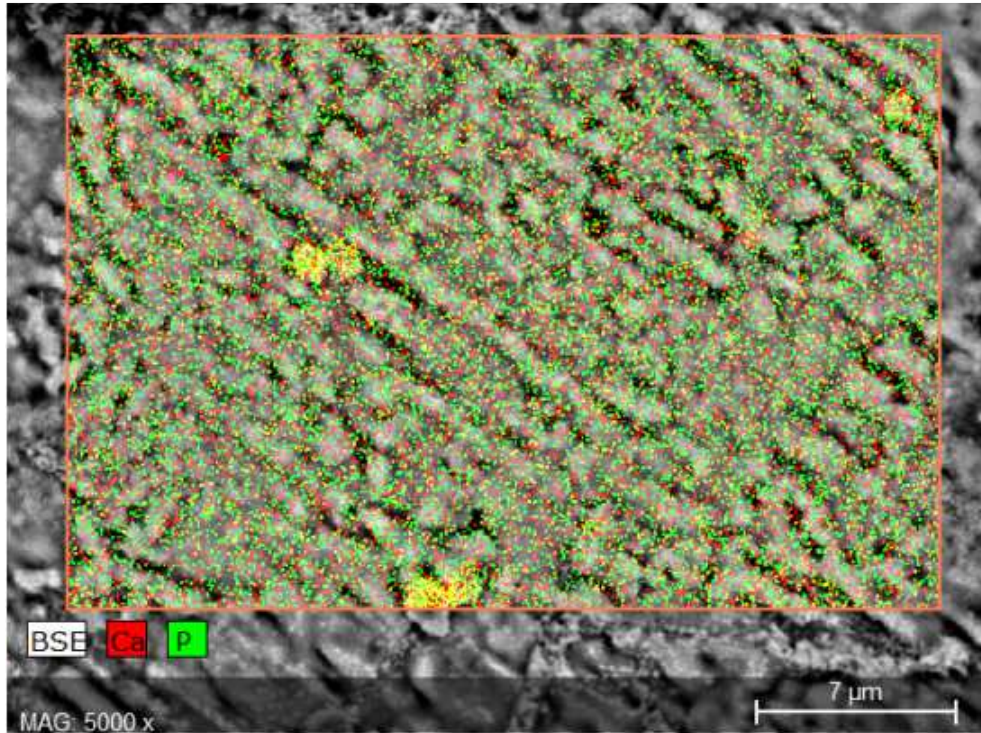


Figura 4.15. Mapeamento por EDX da amostra de Ti c.p. tratado com NaOH, com camada intermediária de TiO_2 e apatita. Em vermelho são mostradas as posições dos átomos de cálcio, em verde, a posição dos átomos de fósforo e em amarelo, o oxigênio.

IV. 3.2.2 Análise composicional por energia dispersiva de raios x da liga Ti6Al4V

A análise composicional na liga de Ti6Al4V foi realizada para verificar se os tratamentos feitos para sua modificação não trouxeram alterações na quantidade da fase beta. Essa tentativa foi feita com difratometria de raios X (DRX), usando a configuração 2theta/theta (ver seção IV.4.2), mas os resultados só mostraram indícios da presença de fase beta.

Esta análise é relevante, pois a fase beta (β -Ti) é de extrema importância para conferir um módulo elástico mais compatível com o do osso, e a presença dessa fase nas ligas de titânio se deve ao alumínio e vanádio (LONG e RACK, 1998).

A Figura 4.16 mostra a imagem da superfície da liga de Ti6Al4V, sem tratamento. Nota-se claramente a presença de duas regiões distintas, caracterizadas por contrastes claros e escuros. A Tabela 4.4 mostra a análise composicional feita nestas regiões. Uma vez que a quantidade de titânio é semelhante para as duas regiões e que é próximo também da média, a

região mais rica em alumínio é escura devido ao seu número atômico menor. Cabe esclarecer que as imagens foram geradas num detector de elétrons retro-espalhados. Comparando-se com os dados DRX (configuração 2theta/theta) da mesma amostra pode-se concluir que esta região escura e majoritária corresponde a do α -Ti.

As ligas de Ti6Al4V modificadas com deposição de TiO₂ e HA e submetidas a tratamentos térmicos tiveram os recobrimentos removidos por abrasão e polimento (ver seção III.3.2) e as imagens da superfície de cada amostra foram geradas da mesma forma que a liga de Ti6Al4V sem tratamento. Utilizando um programa de imagens, ImagePRO, a área correspondente a região clara e escura foram quantificadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.5. Nota-se claramente que a quantidade de Ti- β reduz com o tratamento térmico, seja em 400°C ou 700°C, que pode ser prejudicial às propriedades mecânicas do implante.

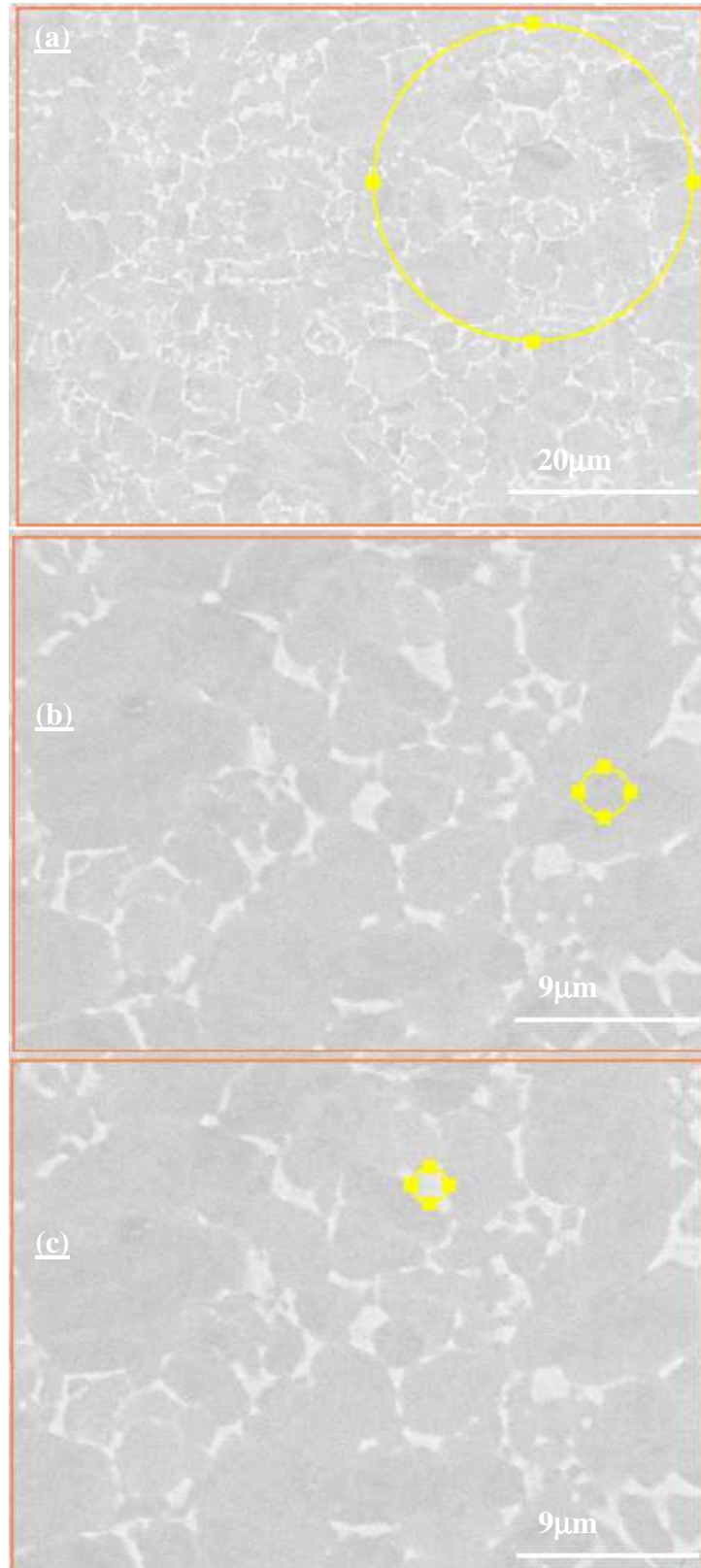


Figura 4.16. Imagens da liga Ti6Al4V, sem tratamento, obtidas num detector de estado sólido (elétrons retro-espalhados). O contorno marca a região analisada por EDX: (a) geral ou total, (b) privilegiando a região de contraste escuro rica em alumínio (alfa) e (c) privilegiando a região de contraste claro rica em vanádio (beta).

Tabela 4.4. Análise composicional semi-quantitativa, por energia dispersiva de raios X (EDX), da liga Ti6Al4V. As regiões analisadas corresponde ao da Figura 4.16.

Região	Quantidade nominal (% mássica)			Análise EDX (%mássica)		
	Ti	Al	V	Ti	Al	V
Total	90	6	4	91,36 ± 0,21	5,46 ± 0,06	3,18 ± 0,18
Área Escura	-	-	-	92,10 ± 0,44	6,58 ± 0,34	1,32 ± 0,53
Área Clara	-	-	-	89,23 ± 0,50	4,07 ± 0,15	6,70 ± 0,44

Tabela 4.5. Análise das fases da liga de Ti6Al4V, determinadas com base nas imagens de MEV.

Região	Amostra (% de fase)		
	Sem Tratamento	400°	700°
Área Escura	87,02 ± 0,97	90,28 ± 0,95	93,02 ± 0,85
Área Clara	12,98 ± 0,97	9,72 ± 0,95	6,98 ± 0,85

IV.4. Difractometria de raios X dos substratos metálicos com superfícies modificadas

IV.4.1 Difractometria de raios X por ângulo rasante

A difratometria da superfície, em que a incidência de raios X é feita sob um ângulo fixo de 1,5 graus, é uma tentativa de diminuir a intensidade da radiação produzida pela difração no substrato metálico (*bulk*) e maximizar os sinais dos compostos que estão na superfície.

IV.4.1.1. Titânio comercialmente puro

Os difratogramas da Figura 4.17 se referem ao de Ti c.p. lixado e daqueles que foram tratados quimicamente (HCl e NaOH), mas ainda sem tratamento térmico e nenhum composto depositado na superfície. Verifica-se que os tratamentos químicos não mudaram a estrutura cristalográfica da superfície. Os picos observados se referem à difração pelos planos de titânio

alfa (α -Ti), indexados no ICSD sob número 43416, estando identificados na figura. O refinamento estrutural pode trazer informações como orientação preferencial, muito comum em metais, e informação de porcentagem de fases na amostra e tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede. Entretanto esse procedimento não é trivial quando se trata de dados obtidos com ângulo rasante, principalmente em metais onde o *stress* ocorre com frequência. Por esse motivo, a difratometria foi feita também pelo método do pó e será discutido adiante.

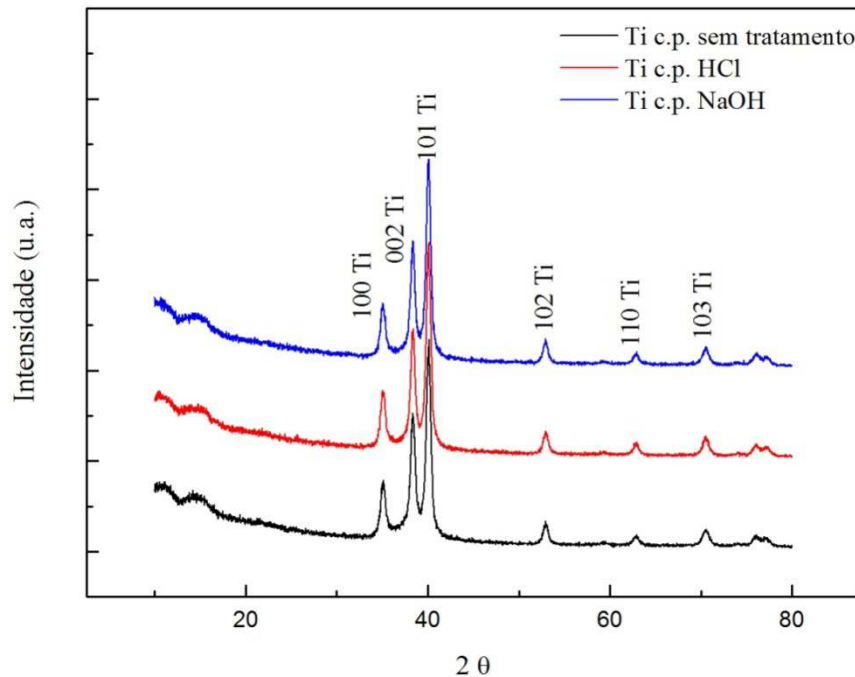


Figura 4.17. Difratograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo rasante), sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).

A Figura 4.18 mostra o difratograma do Ti c.p. tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 , apresentado sobrepostos na parte superior com o do Ti c.p. lixado sem tratamento. Na parte inferior da Figura 4.18 está o difratograma do Ti c.p. tratado com HCl, contendo camada intermediária de TiO_2 e apatita.

Como já era esperado, nota-se que na amostra que contém filme tratado a 400°C (ver difratogramas em azul da parte superior), o TiO_2 cristaliza-se sob estrutura cristalográfica de anatásio (identificados com sufixo A após o índice dos planos), indexada no ICSD sob número 9852. O titânio encontra-se como α -Ti (ICSD 43416). Após a deposição da apatita, o conjunto

foi tratado a 700°C. Neste caso, houve a transição de grande parte da fase de anatásio do TiO₂ para rutilo, como pode ser visto no difratograma da parte inferior. Os picos destacados com sufixo R após o índice dos planos se referem ao da fase rutilo do TiO₂ (ICSD 9161). Foi possível observar também a diminuição na intensidade dos picos referentes ao α -Ti, que pode ser atribuído ao recobrimento deste substrato metálico (interação da radiação com Ti é menor). Devido à sobreposição de picos de difração de TiO₂ rutilo e α -Ti, nada pode ser comentado a respeito da existência ou não da orientação preferencial em nível de superfície. Não foi detectado nenhum pico referente à apatita, porém foi observado um pico característico do óxido de cálcio (ICSD 51409). A deposição de apatita não foi confirmada por DRX, por isso caracterizações com outras técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à análise elementar por energia dispersiva de raios X (EDX) e espectrofotometria no infravermelho (FTIR) foram feitas, cujos resultados encontram-se nas seções IV.3 e IV.5, respectivamente. A razão Ca/P foi maior que a nominal segundo os resultados de EDX e, uma vez que o resultado das análises térmicas acusava a possibilidade da evaporação de ácido fosfórico, pode ser que a apatita e/ou hidroxiapatita esteja presente sem se cristalizar (amorfa, sem arranjo regular) segregando o excesso de cálcio na forma de óxido.

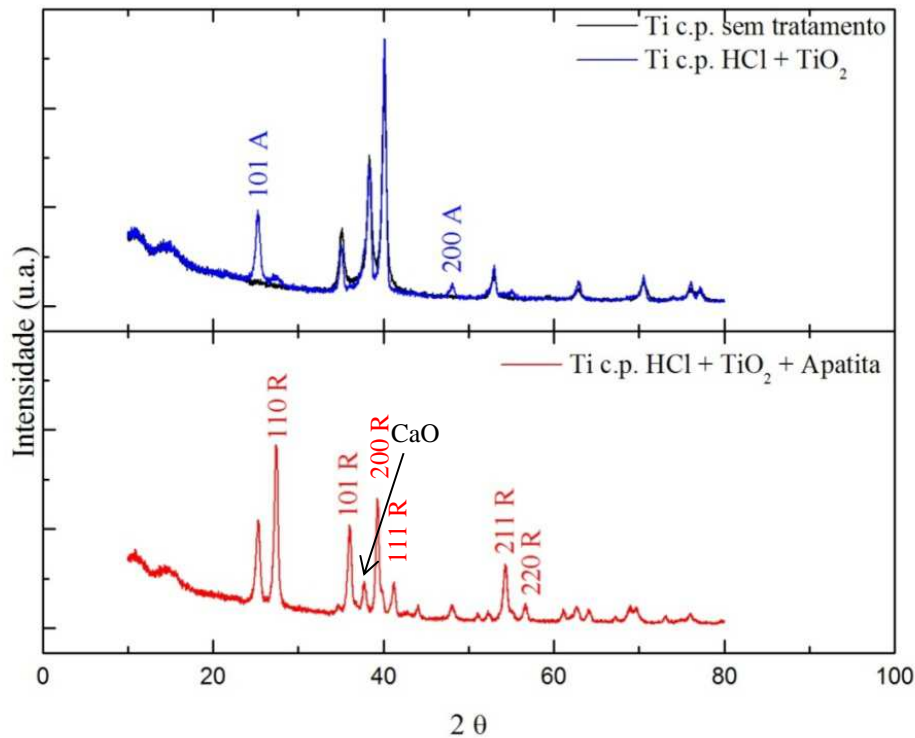


Figura 4.18. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.19 apresenta os difratogramas do Ti c.p. modificado sob mesmo padrão de sequência da Figura 4.18, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. A mesma tendência foi observada, ou seja, presença da fase anatásio do TiO₂ e do α -Ti na amostra tratada a 400°C e predominância da fase rutilo na amostra tratada a 700°C. Entretanto, a transição de fase de anatásio para rutilo ocorreu em menor extensão que quando o substrato foi tratado com ácido. Não foi notado também nenhum pico referente à apatita, mas sim ao óxido de cálcio. A confirmação da deposição de apatita deverá ser feita por outras técnicas como já mencionada acima, mas cabe comentar que as discussões feitas junto da Figura 4.18 sobre estas fases valem também para as amostras da Figura 4.19.

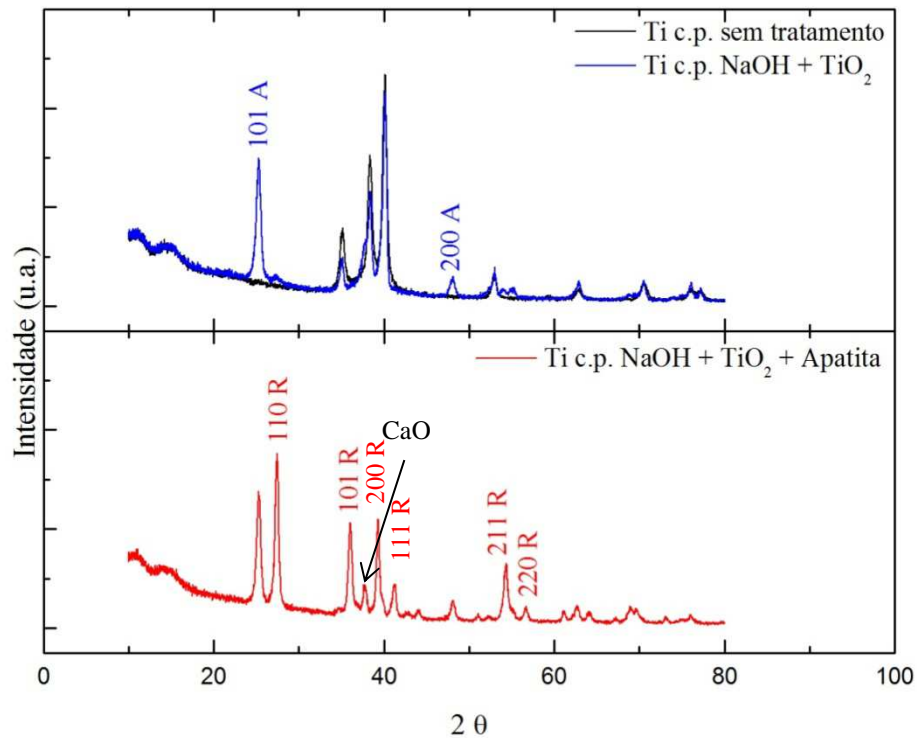


Figura 4.19. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO_2 (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO_2 e apatita (inferior em vermelho).

A próxima figura (Figura 4.20) apresenta os difratogramas de Ti c.p. sob a mesma sequência que da Figura 4.16, diferindo apenas no fato de que a camada intermediária de TiO_2 contém cálcio. Na amostra tratada a 400°C , nota-se a ausência de qualquer pico referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), TiO_2 e óxido de cálcio, diferindo dos resultados encontrados para o material na forma de pó. Uma vez que os picos referentes ao α -Ti são ligeiramente menos intensos que do Ti c.p. sem tratamento, o TiO_2 e/ou fases contendo cálcio devem estar presentes, mas possivelmente são amorfas (sem arranjo regular das espécies). Já na amostra tratada a 700°C , picos referentes somente ao TiO_2 rutilo foram notados. Não se observou picos referentes ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), ou seja: (i) o cálcio impede o ordenamento estrutural cristalográfica das fases contendo titânia em temperaturas menores ($\sim 400^\circ\text{C}$); (ii) o cálcio não favorece a formação de titanato de cálcio quando é depositado na forma de filmes sobre o Ti c.p., mesmo a 700°C , ou pelo menos a cristalização não é suficiente para ser detectado por DRX na temperatura em questão, mas favorece a cristalização de TiO_2 sob estrutura rutilo e óxido de

cálcio; (iii) ao contrário das modificações feitas com camada intermediária de TiO_2 sem cálcio, pico em torno de 33° referente à apatita foi observado. São de baixa intensidade que impede a identificação detalhada das fases da apatita presentes, mas o pico nesta posição sinaliza a presença da hidroxiapatita (ICSD 26204).

Comparando com os resultados da Figura 4.18, pode-se dizer que presença de cálcio na camada intermediária favorece a formação de apatitas no recobrimento, ou seja, a precipitação das apatitas. Esse resultado corrobora com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (ver seção IV.3.1). Cabe comentar que as discussões feitas junto da Figura 4.18 sobre apatitas e óxido de cálcio valem também para as amostras da Figura 4.20, sendo que a extensão da formação de apatitas e segregação de cálcio pode ser diferente quando o cálcio está presente na camada intermediária. Quanto à formação do titanato, só poderá ser confirmado por outras técnicas [ver resultados de espectroscopia no infravermelho (FTIR), seção IV.5.], uma vez que o substrato contém titânio e a apatita, o cálcio, que mascaram o resultado do MEV/EDX. Essa situação vale para todas as amostras que contem cálcio na camada intermediária e, portanto, não serão mais tecidos comentários daqui para frente.

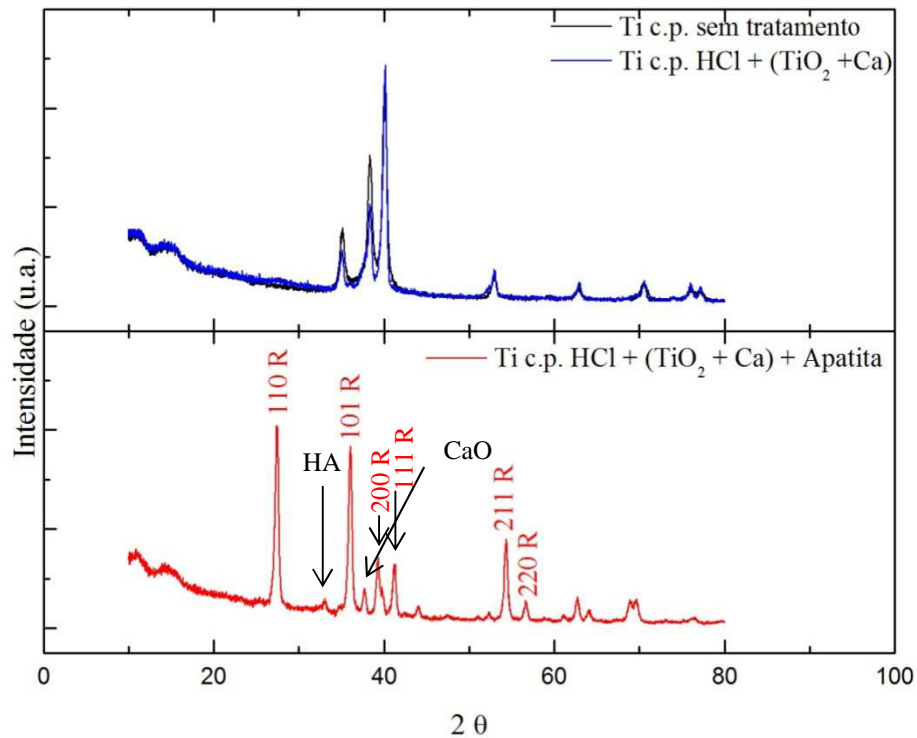


Figura 4.20. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO_2 contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.21 apresenta os difratogramas de Ti c.p. sob a mesma sequência que da figura anterior, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. A mesma tendência que a observada para a amostra anterior foi notada aqui, ou seja, ausência de picos referentes ao TiO_2 anatásio, sendo que os picos referentes ao α -Ti foram ligeiramente menos intensos (por causa da camada mais espessa de TiO_2) que do Ti c.p. sem tratamento; quando tratada a 700°C , somente picos referentes ao TiO_2 rutilo e óxido de cálcio foram notado ou seja, confirma que o cálcio impede o ordenamento estrutural do anatásio em temperatura de cerca de 400°C , mas favorece a cristalização sob estrutura rutilo em 700°C . O pico referente à hidroxiapatita de baixa intensidade foi também observado em torno de 33° confirmando que o cálcio favorece a precipitação das apatitas. Este resultado condiz também com os da microscopia eletrônica de varredura (seção IV.3.1). Cabe comentar que as discussões feitas junto da Figura 4.18 sobre apatitas e óxido de cálcio ainda valem para as amostras da Figura 4.21, sendo que com extensões diferentes devido à presença de cálcio na camada intermediária.

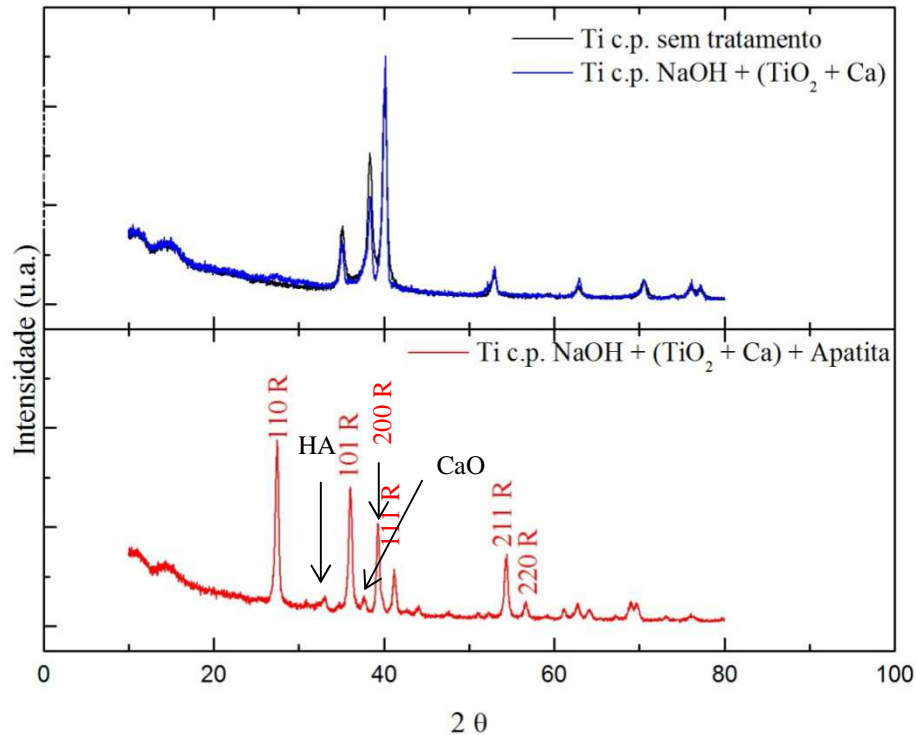


Figura 4.21. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ contendo Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

IV.4.1.2. Liga Ti6Al4V

Na Figura 4.22 têm-se três difratogramas sobrepostos, da liga Ti6Al4V lixada e aquelas que foram tratadas quimicamente, mas que ainda não foram tratadas termicamente nem tem compostos depositados sobre sua superfície. Neste estágio, em que houve apenas contato da amostra metálica com HCl e outra com NaOH, as amostras exibiram picos referentes à fase α -Ti, cujos planos destacados na figura foram indexados com os do ICSD 43416. Há indícios que apontam a presença de β -Ti (ICSD 44391), no entanto, o plano que difrata e o pico característico

desta fase, se encontram bem ao lado do pico referente ao plano (002) do α -Ti que é também o predominante, tornando a confirmação difícil. No entanto este “ombro” formado e o resultado do EDX feito sobre a amostra confirmam sua presença.

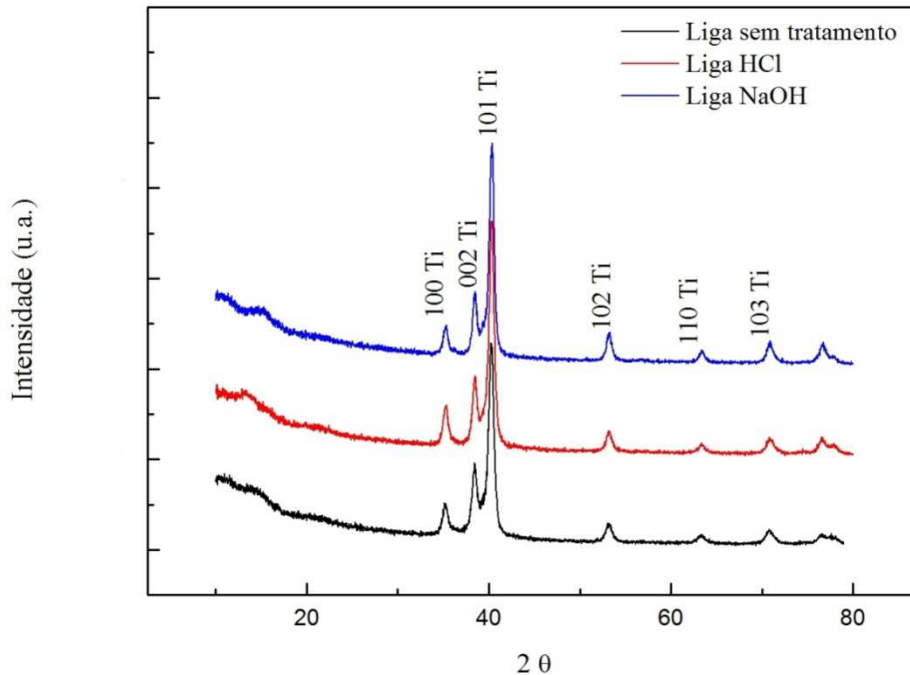


Figura 4.22. Difratograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante), sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).

Os difratogramas a seguir (Figura 4.23) correspondem aos das amostras com camada intermediária de TiO_2 sem cálcio. O difratograma da parte superior (azul) trouxe picos referentes ao anatásio, forma cristalográfica esperada para a temperatura de 400°C e ainda, a presença do α -Ti que está sempre presente. Já no difratograma da parte inferior (vermelho), onde a amostra sofreu tratamento térmico com temperatura mais elevada (700°C), observa-se a diminuição na intensidade dos picos característicos do α -Ti e a presença de picos de difração de vários planos da fase rutilo do TiO_2 , indexada com os do ICSD 9161. Foi observado também um pico referente ao óxido de cálcio, mas nenhum pico da apatita, seguindo a mesma tendência observada para o substrato de Ti c.p.. Outras técnicas de caracterização são necessárias para a confirmação da formação de apatita nestas amostras. Cabe comentar que as discussões feitas para os resultados

da Figura 4.18 sobre apatitas e segregação de óxido de cálcio valem também para os resultados mostrados na Figura 4.23.

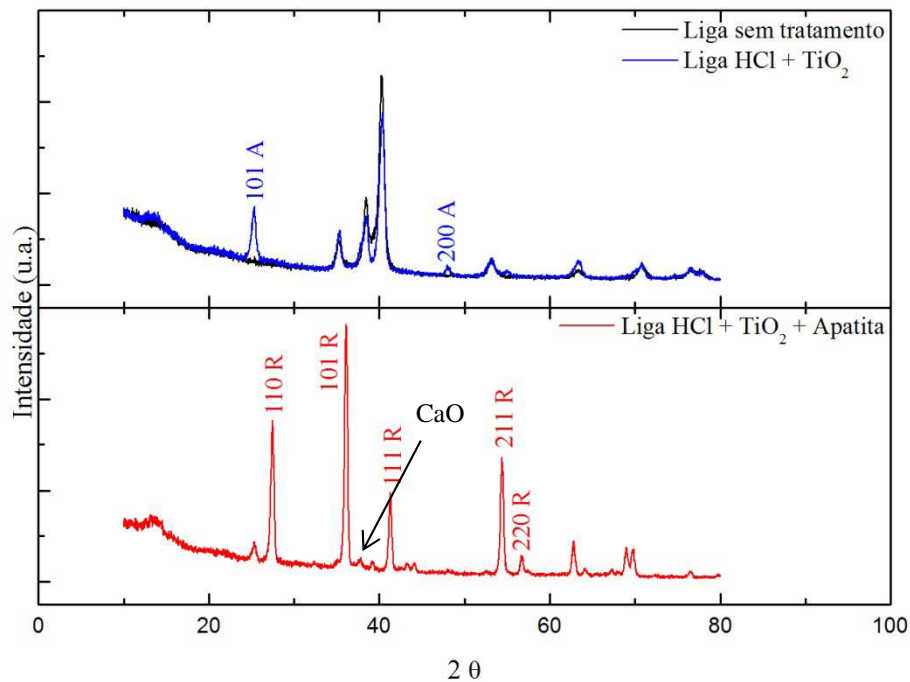


Figura 4.23. Difratograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).

Na Figura 4.24 os difratogramas estão apresentados sob mesmo padrão de sequência que da Figura 4.23, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. A mesma tendência foi notada, ou seja, a presença da fase anatásio do TiO₂ e a do α -Ti na amostra tratada a 400°C e predominância da fase rutilo na amostra tratada a 700°C. Um pico pequeno referente ao óxido de cálcio foi identificado neste gráfico que provavelmente é oriundo da segregação do recobrimento contendo cálcio. A intensidade do pico é substancialmente menor que em amostras de Ti c.p. com as mesmas modificações. Quanto à apatita, nenhum pico referente sua fase foi observada necessitando de outras técnicas para confirmar sua presença. As

discussões feitas junto da Figura 4.18 sobre apatitas e óxido de cálcio valem para estas amostras (Figura 4.24).

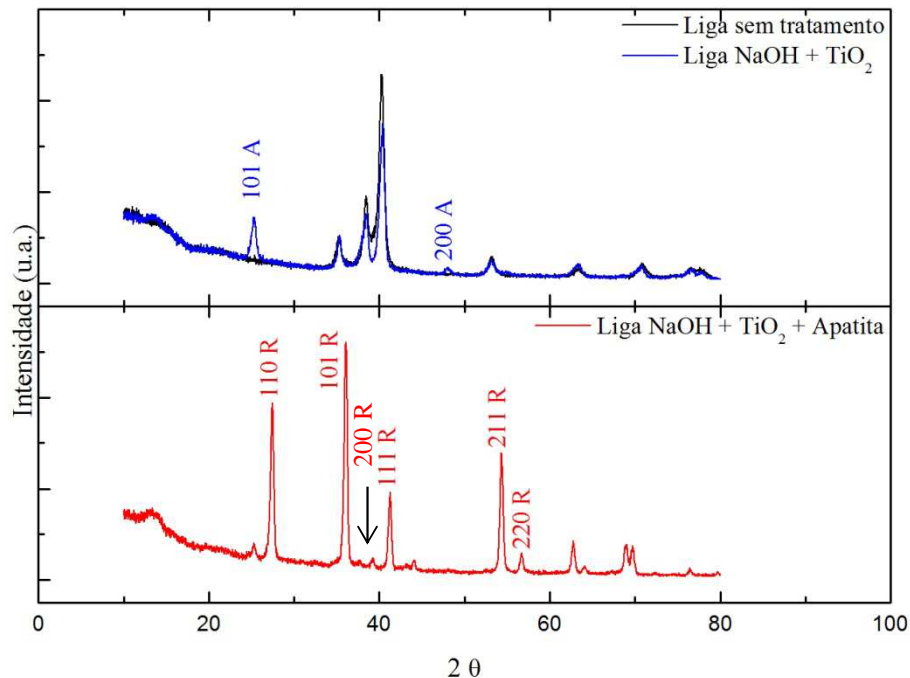


Figura 4.24. Difratograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).

A próxima figura (Figura 4.25) apresenta difratogramas da liga de titânio sob a mesma sequência usada na Figura 4.23, diferindo apenas no fato da camada intermediária de TiO₂ conter cálcio. Na amostra tratada a 400°C, nota-se a ausência de picos referente ao titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇), TiO₂ ou ainda ao óxido de cálcio, diferindo dos resultados encontrados para o material na forma de pó, mas semelhante aos resultados de Ti c.p., apresentados acima. O TiO₂ e/ou fases contendo cálcio devem estar presentes, mas possivelmente estão amorfos. Já na amostra tratada a 700°C, somente picos referentes ao TiO₂ rutilo foram notados. Não se observou picos referentes ao titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇), nem ao óxido de cálcio, após tratar a 700°C, diferente do que foi visto com Ti c.p.. Assim, sobre substrato de liga de titânio, pode-se presumir que: (i) o cálcio impede o ordenamento estrutural cristalográfico das fases contendo titânia e/ou cálcio em temperaturas menores (400°C); (ii) o cálcio não favorece a formação de titanato de

cálcio, ao menos como fase cristalizada, mas favorece a cristalização de TiO_2 sob estrutura rutilo em 700°C . Entretanto, fases segregadas ricas em cálcio não foram encontradas, sugerindo que estas fases podem estar amorfas. O pico de baixa intensidade em aproximadamente 33° foi observado, ou seja, a presença de apatita de baixa cristalinidade ou tamanho de cristalito não pode ser completamente descartada. Assim como foi observado para substratos de Ti c.p., a presença de cálcio na camada intermediária indica favorecer a formação de apatita, mais especificamente da hidroxiapatita. Cabe comentar que as discussões feitas junto da Figura 4.18 sobre apatitas e óxido de cálcio valem para as amostras da Figura 4.25, sendo que a extensão da cristalização das apatitas e óxido de cálcio pode ser diferente que quando o cálcio está presente na camada intermediária.

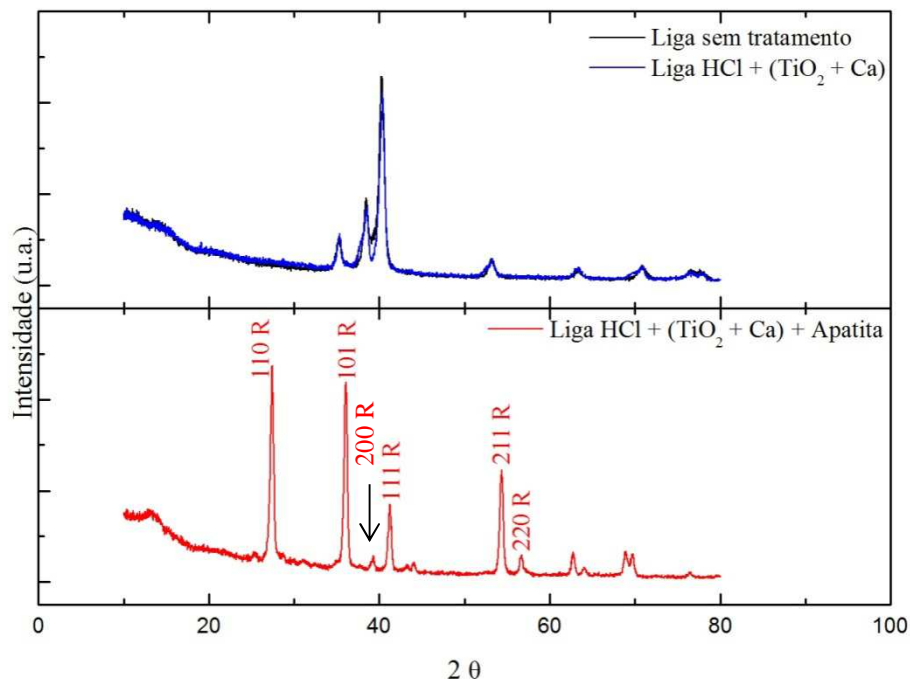


Figura 4.25. Difratograma da liga Ti6Al4V , obtido na configuração 2θ (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO_2 contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.26 apresenta os difratogramas da liga Ti6Al4V , sob a mesma sequência que da figura anterior, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. A mesma tendência que a observada para a amostra anterior foi notada aqui, ou seja,

ausência de picos referentes ao TiO_2 anatásio. Quando tratada a 700°C , somente picos referentes ao TiO_2 rutilo foram notados, ou seja, confirma que o cálcio impede o ordenamento estrutural do anatásio e de qualquer estrutura cristalográfica contendo cálcio em temperatura de cerca de 400°C , mas favorece a cristalização de TiO_2 sob estrutura rutilo em 700°C . Assim como no caso anterior não foi observado pico em torno de 33° , mas a hipótese da sua presença não pode ser descartada, pois a existência da apatita pouco cristalina é bastante conhecida.

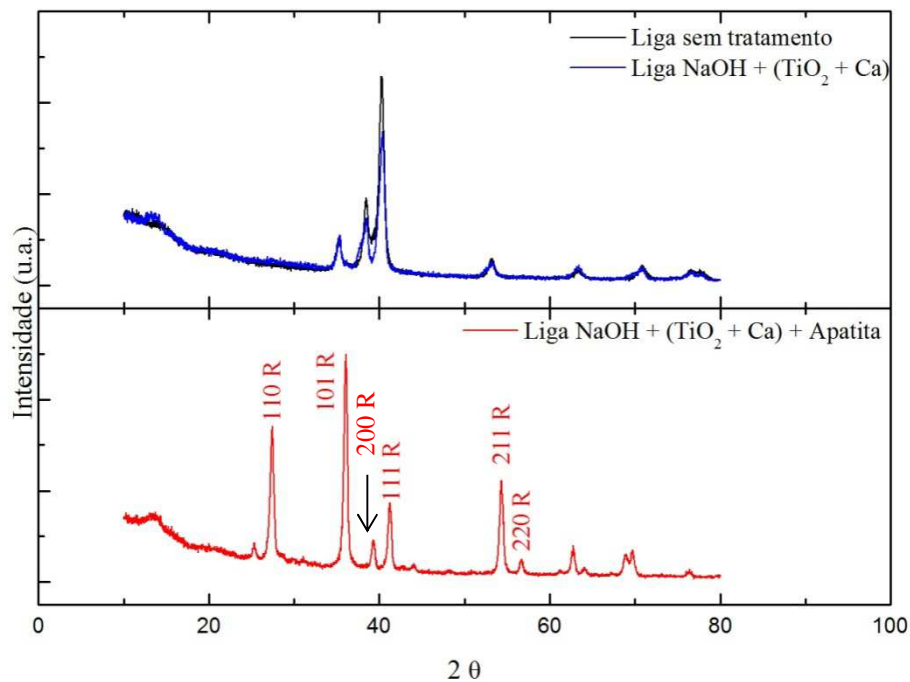


Figura 4.26. Difratoograma da liga Ti6Al4V , obtido na configuração 2θ (ângulo razante): sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO_2 contendo Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO_2 contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

IV.4.2. Difractometria de raios X 2θ /theta.

A configuração 2θ /theta as vezes chamado de método do pó (as amostras em pó de diversos materiais costumam ser analisadas por está configuração) favorece a análise do *bulk*. Essa análise foi feita neste trabalho para avaliar a extensão das mudanças de estrutura no

substrato metálico (fase α , fase β etc) em função dos tratamentos feitos para a modificação da superfície do titânio ou liga.

IV.4.2.1. Titânio comercialmente puro

Os difratogramas da Figura 4.27 se referem aos de Ti c.p. lixado e que foram tratados quimicamente (HCl e NaOH), mas sem tratamento térmico ou compostos depositados. Os picos observados se referem à difração pelos planos de α -Ti, identificados por ICSD 43416 (identificados na figura) e a intensidade relativa dos picos não mudou com os tratamentos feitos.

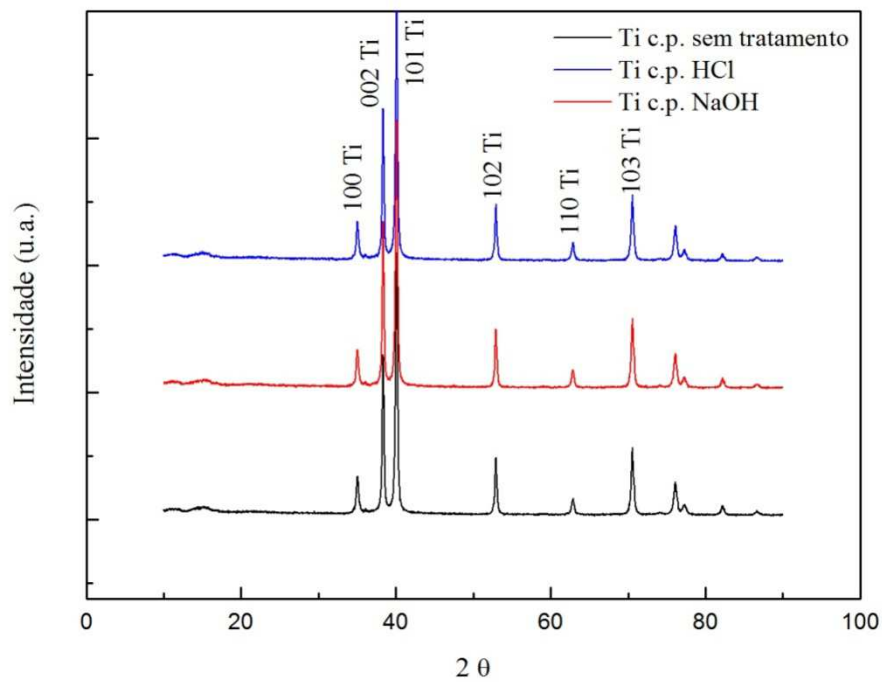


Figura 4.27. Difratograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta, sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).

A Figura 4.28 mostra o difratograma do Ti c.p. tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 , apresentado sobrepostos na parte superior com o do Ti c.p. sem tratamento. Na parte inferior da figura está o difratograma do Ti c.p. tratado com HCl, contendo

camada intermediária de TiO_2 e apatita. As posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com: tratamento químico, seguidos de deposição de TiO_2 com tratamento térmico a 400°C . A presença de TiO_2 sob estrutura anatásio, indexada no ICSD 9852, foi confirmada também pela difração sob configuração 2theta, e já se encontra comentada junto da Figura 4.18.

Após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , houve alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti, como por exemplo, pico referente ao plano (002) com (101), observados em $2\theta=38^\circ$ e 40° , respectivamente. A confirmação da existência de orientação preferencial só poderia ser feita com o refinamento dos dados. A transição de grande parte da fase de anatásio do TiO_2 para rutilo após tratamento a 700°C foi observado aqui também, mas já foi discutido junto da Figura 4.18. A ausência de picos referentes à apatita, presença de óxido de cálcio devido à segregação do recobrimento de apatita, a confirmação da presença de cálcio e fosfato por MEV associada à análise elementar por EDX já se encontram discutidos junto da figura citada.

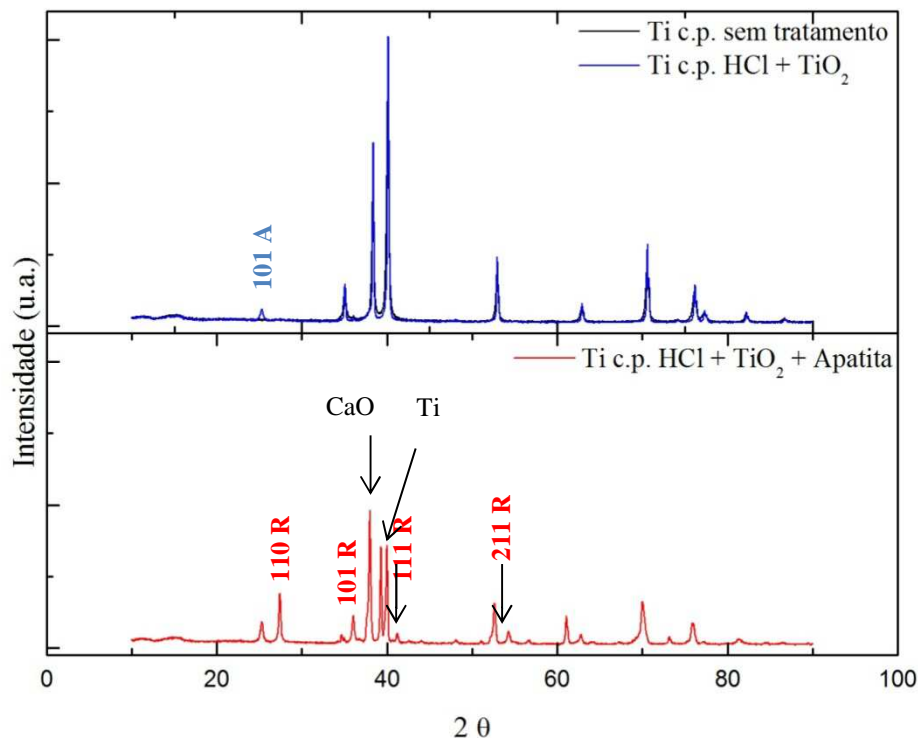


Figura 4.28. Difratograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO_2 e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.29 apresenta os difratogramas de Ti c.p. obtidos sob configuração 2theta/theta sob a mesma sequência que da figura anterior, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. A mesma tendência que a observada para a amostra anterior foi notada aqui, ou seja, as posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com tratamento químico, seguidos de deposição de TiO_2 e tratamento térmico a 400°C . Após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , houve, também, alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti, a saber: picos referentes ao plano (002) com (101), observados em $2\theta=38^\circ$ e 40° , respectivamente. Conforme já fora comentada, a confirmação da existência de orientação preferencial, poderá ser verificada somente com o refinamento da estrutura. Quanto ao revestimento, a presença de TiO_2 sob estrutura anatásio, indexada no ICSD 9852, foi confirmada aqui e também pela difração sob a outra configuração (2theta). A transição de grande parte da fase de anatásio do TiO_2 para rutilo após tratamento a 700°C , a presença de óxido de cálcio e a ausência de apatitas foram observados aqui também, mas já se encontra discutido junto da Figura 4.19.

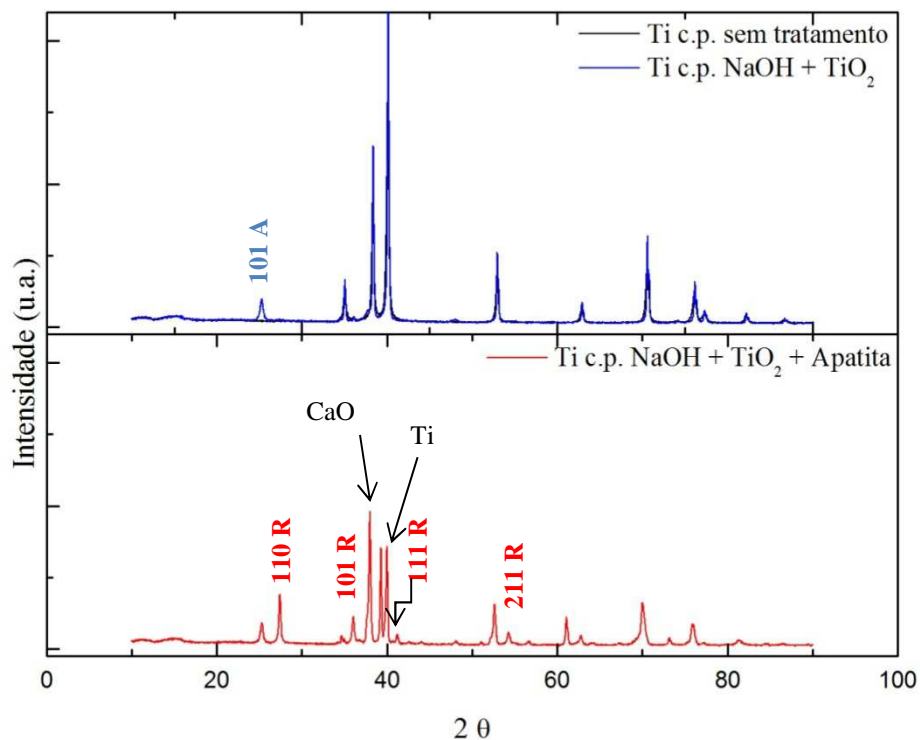


Figura 4.29. Difratograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO_2 (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO_2 e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.30 apresenta os difratogramas de Ti c.p. sob a mesma sequência que da Figura 4.29, diferindo apenas no fato da camada intermediária de TiO_2 conter cálcio. Quanto à parte de recobrimentos, as mesmas observações detalhadas junto da Figura 4.20 valem para os resultados mostrados Figura 4.30, ou seja: a ausência de picos referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), TiO_2 ou ainda ao óxido de cálcio para amostras tratadas a 400°C ; ausência de picos referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), bem como a presença de picos referentes ao TiO_2 rutilo, óxido de cálcio e apatita [na posição de hidroxiapatita (33°)] em amostras tratadas a 700°C . Em outras palavras, na presença de cálcio, o recobrimento é mantido amorfo até 400°C e quando se trata a 700°C o TiO_2 se estrutura como rutilo. Quanto ao substrato metálico, a mesma tendência que a observada para a amostra anterior foi notada aqui, ou seja, as posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com tratamento químico, seguidos de deposição de TiO_2 e tratamento térmico a 400°C . Após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , houve, também, alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti, a saber: picos referentes aos planos (002), (101), (002) e (103), que não diminuíram na mesma proporção com a blindagem da radiação pelos recobrimentos.

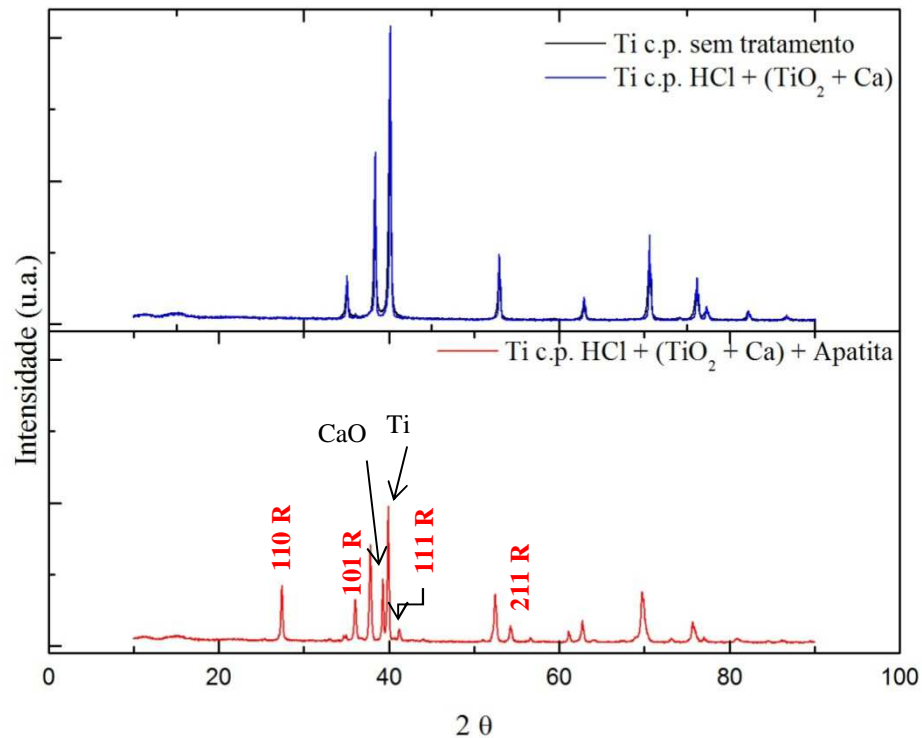


Figura 4.30. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO_2 contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.31 apresenta os difratogramas de Ti c.p. sob a mesma sequência que da Figura 4.30, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. Quanto à parte de recobrimentos, as mesmas observações detalhadas junto da Figura 4.21 e Figura 4.30 valem para os resultados mostrados na Figura 4.31, ou seja: a ausência de picos referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), TiO_2 ou ainda ao óxido de cálcio para amostras tratadas a 400°C ; ausência de picos referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), bem como a presença de picos referentes somente ao TiO_2 rutilo, óxido de cálcio e apatita em amostras tratadas a 700°C , ou seja, embora o cálcio não induza a formação de titanato, influencia em tornar o recobrimento resistente à cristalização de fases. Quanto ao substrato metálico, a mesma tendência que a observada para as amostras correspondentes à figura anterior foi notada aqui, ou seja: as posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com tratamento químico, seguidos de deposição de TiO_2 e tratamento térmico a 400°C ; após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , houve alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti

como, picos referentes aos planos (002), (101), (002) e (103), que não diminuiram na mesma proporção.

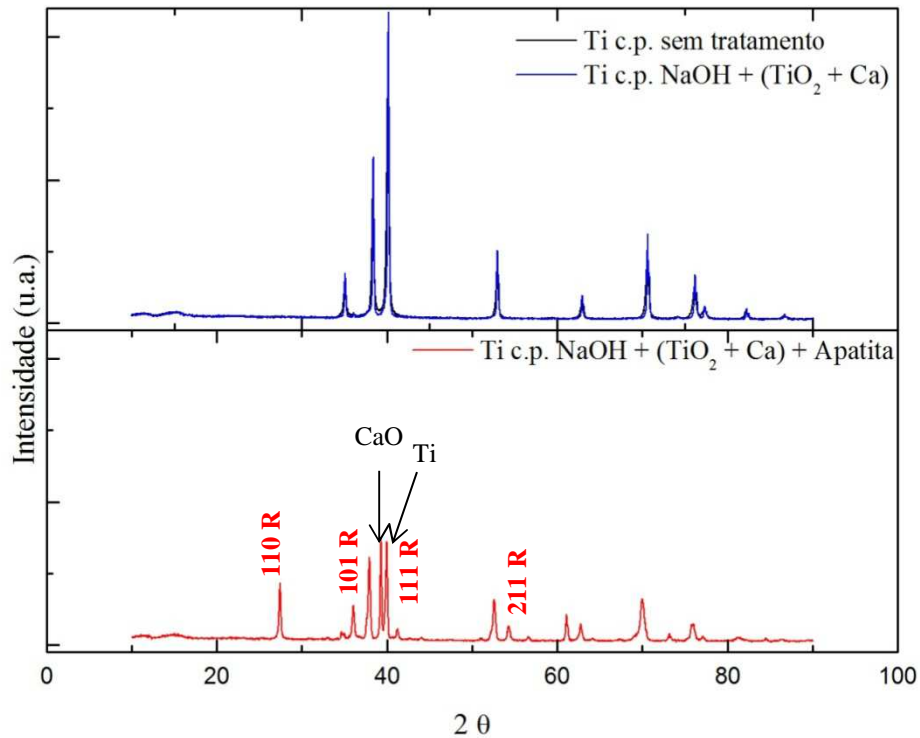


Figura 4.31. Difratoograma de Ti c.p., obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ com Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

IV.4.2.2. Liga Ti6Al4V

A Figura 4.32 mostra os difratogramas da liga Ti6Al4V lixado e que foram tratados quimicamente (HCl e NaOH), mas sem tratamento térmico ou qualquer composto depositados. Os picos observados se referem à difração pelos planos de α -Ti, identificados por ICSD 43416, cujos planos encontram-se indexados. Também foram identificados picos referentes ao β -Ti, identificadas por ICSD 44391, que foram confirmados por EDX (seção IV.3.2.).

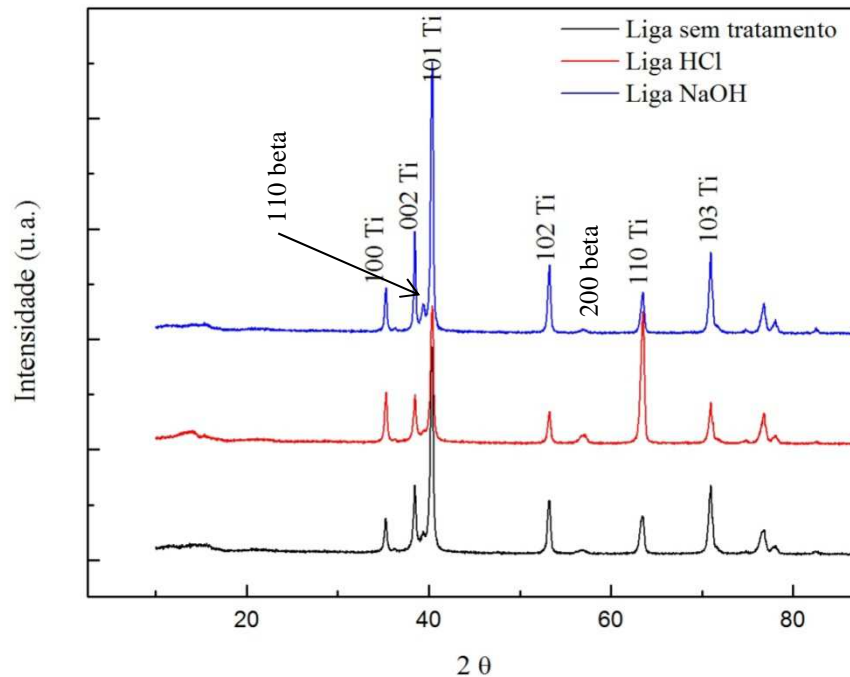


Figura 4.32. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta, sem tratamento (em preto), tratado com HCl (em vermelho) e NaOH (em azul).

A Figura 4.33 mostra o difratograma da liga de titânio tratada com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 , apresentado sobrepostos na parte superior com o da liga sem tratamento. Na parte inferior da figura está o difratograma da liga tratada com HCl, contendo camada intermediária de TiO_2 e apatita. As posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com: tratamento químico, seguidos de deposição de TiO_2 e tratamento térmico a 400°C . A presença de TiO_2 sob estrutura anatásio, indexada no ICSD 9852, foi confirmada também pela difração sob configuração 2theta.

Após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , houve alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti, como por exemplo, pico referente ao plano (002) com (101), observados em $2\theta=38^\circ$ e 40° , respectivamente. A transição de grande parte da fase de anatásio do TiO_2 para rutilo após tratamento a 700°C foi observado aqui também, mas já foi discutido junto da Figura 4.23 e Figura 4.32. Picos referentes à apatita não foram observados neste experimento, mas há óxido de cálcio, formado pela segregação da apatita. A presença de cálcio e fósforo foi confirmada por MEV associada à análise elementar por EDX (seção IV.3) e está também discutida na seção IV.5 [resultados da espectrofotometria no infravermelho (FTIR)].

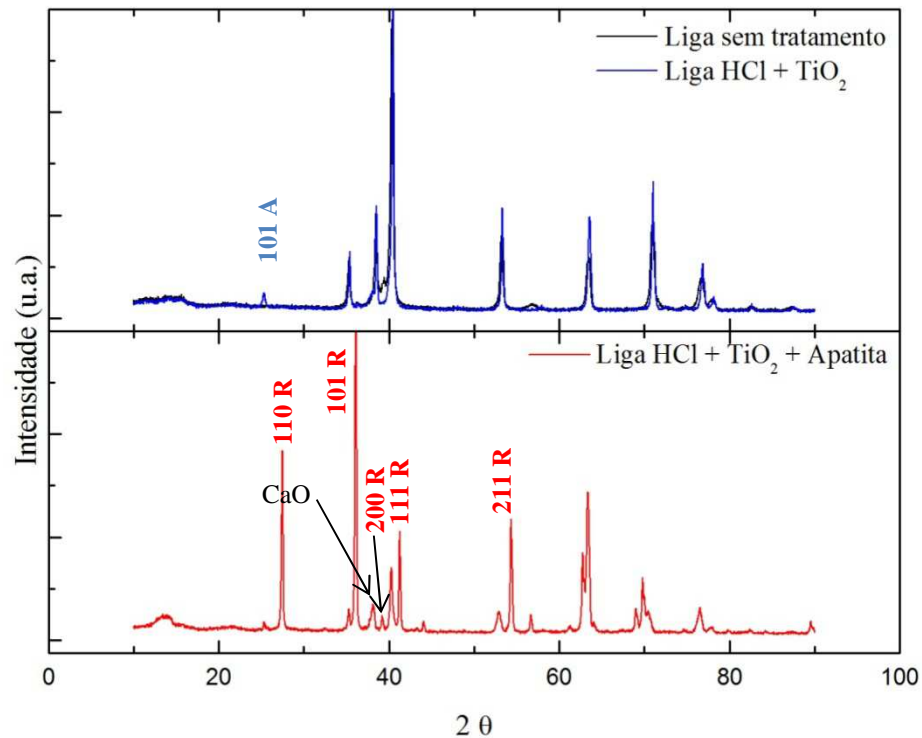


Figura 4.33. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.34 apresenta os difratogramas de liga de titânio obtidos sob configuração 2theta/theta sob a mesma sequência que da figura anterior, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. A mesma tendência que a observada para a amostra anterior foi notada aqui, ou seja, as posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com tratamento químico, seguidos de deposição de TiO₂ e tratamento térmico a 400°C. Após a deposição da apatita e tratamento a 700°C, houve, também, alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti, a saber: picos referentes ao plano (002) com (101), observados em $2\theta=38^\circ$ e 40° , respectivamente. Quanto ao revestimento, a presença de TiO₂ sob estrutura anatásio, indexada no ICSD 9852, foi confirmada aqui e também pela difração sob a outra configuração (2theta). A transição de grande parte da fase de anatásio do TiO₂ para rutilo após tratamento a 700°C foi observado aqui também, mas já se encontra discutido junto da Figura 4.24. Picos referentes a óxido de cálcio foram observados mas de

apatita não foram observados neste experimento, tendo sido detectado por MEV associada à EDX (seção IV.3) e FTIR (seção IV.5).

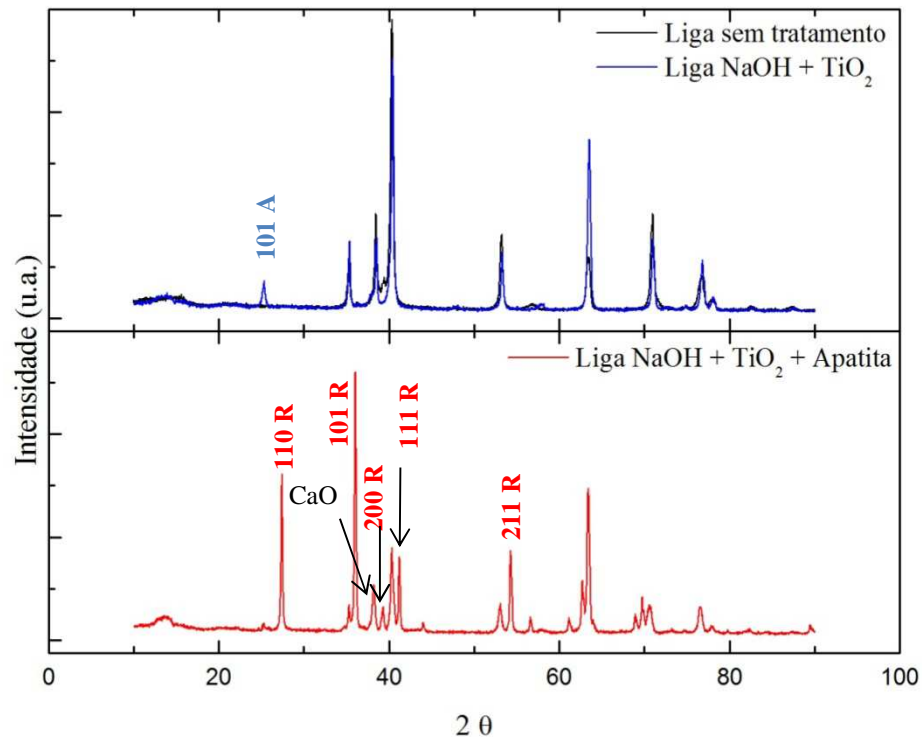


Figura 4.34. Difratoograma da liga Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO₂ (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO₂ e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.35 apresenta os difratogramas de liga de titânio sob a mesma sequência que da Figura 4.34, diferindo apenas no fato da camada intermediária de TiO₂ conter cálcio. Quanto à parte de recobrimentos, as mesmas observações detalhadas junto da Figura 4.25 valem para os resultados mostrados Figura 4.35, ou seja: a ausência de picos referente ao titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇), TiO₂ ou ainda ao óxido de cálcio para amostras tratadas a 400°C, mesmo incidindo a radiação com maior ângulo (maior alcance); ausência de picos referente ao titanato de cálcio (Ca₃Ti₂O₇), bem como a presença de picos referentes ao TiO₂ rutilo e óxido de cálcio; nenhum pico referente à apatita ou à hidroxiapatita (33°) foi observado em amostras tratadas a 700°C. Quanto ao substrato metálico, a mesma tendência que a observada para a amostra anterior foi

notada aqui, ou seja, as posições dos picos referentes ao α -Ti (ICSD 43416) não mudaram com tratamento químico seguidos de deposição de TiO_2 e tratamento térmico a 400°C . Após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , houve, também, alterações na intensidade relativa dos picos referentes à α -Ti, a saber: picos referentes aos planos (002), (101), (002) e (103), que não diminuíram na mesma proporção.

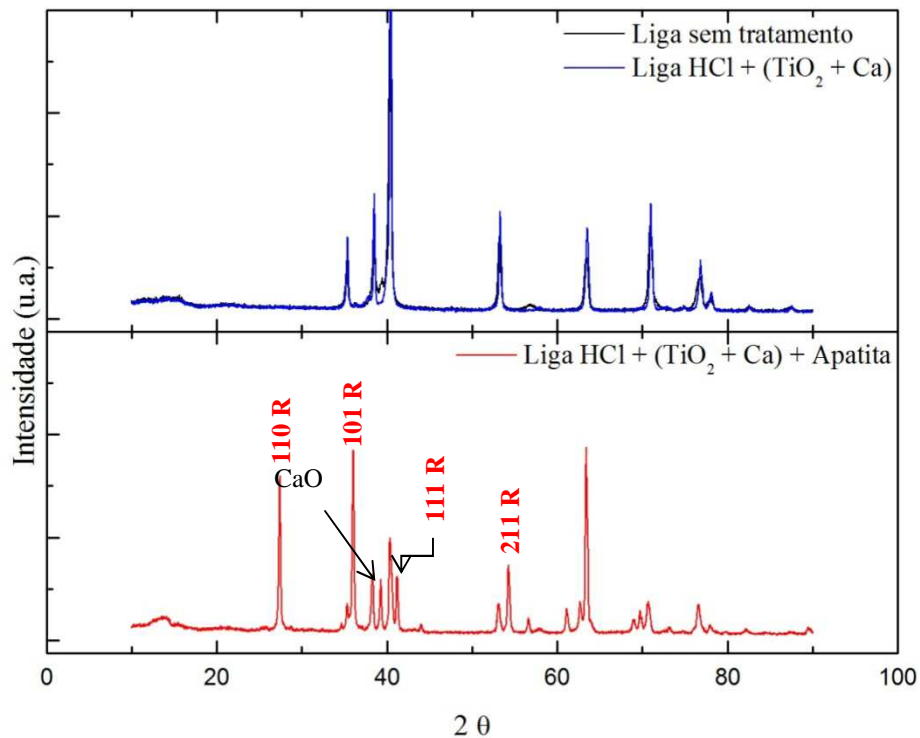


Figura 4.35. Difratoograma da liga $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, obtido na configuração $2\theta/\theta$: sem tratamento (superior em preto); tratado com HCl contendo camada intermediária de TiO_2 com Ca (superior em azul) e tratado com HCl com camadas intermediária de TiO_2 contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

A Figura 4.36 apresenta os difratogramas de liga de titânio sob a mesma sequência que da Figura 4.35, diferindo apenas no tratamento químico, em que se utilizou NaOH no lugar do HCl. Quanto à parte de recobrimentos, as mesmas observações detalhadas junto da Figura 4.27 e Figura 4.35 valem para os resultados mostrados na Figura 4.36, ou seja: a ausência de picos referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), TiO_2 ou ainda ao óxido de cálcio para amostras tratadas a 400°C , mesmo incidindo a radiação com maior ângulo (maior alcance); ausência de

picos referente ao titanato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$) e apatita, bem como a presença de picos referentes somente ao TiO_2 rutilo e óxido de cálcio em amostras tratadas a 700°C , ou seja, o cálcio deve tornar o recobrimento resistente à cristalização. Quanto ao substrato metálico, a mesma tendência que a observada para as amostras correspondentes à figura anterior foi notada aqui, ou seja: as posições dos picos referentes ao $\alpha\text{-Ti}$ (ICSD 43416) não mudaram, porém com relação à intensidade relativa mudou quando a liga foi submetida ao tratamento químico, seguidos de deposição de TiO_2 e tratamento térmico a 400°C ; após a deposição da apatita e tratamento a 700°C , também houve alterações na intensidade relativa dos picos referentes à $\alpha\text{-Ti}$ que não diminuíram na mesma proporção.

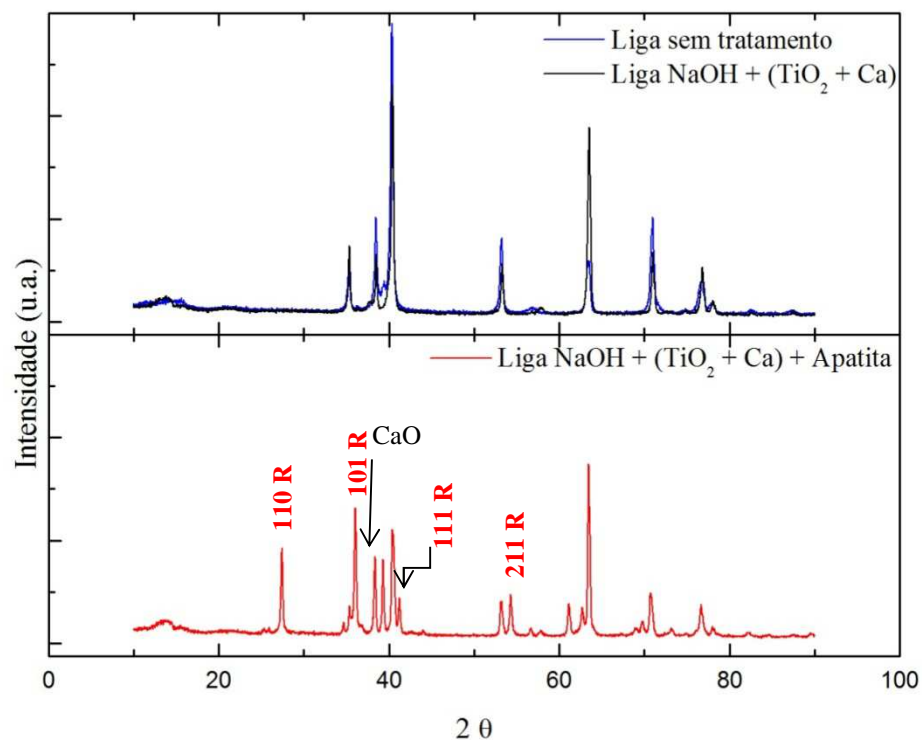


Figura 4.36. Difratoograma da liga de Ti6Al4V, obtido na configuração 2theta/theta: sem tratamento (superior em preto); tratado com NaOH contendo camada intermediária de TiO_2 com Ca (superior em azul) e tratado com NaOH com camadas intermediária de TiO_2 contendo Ca e apatita (inferior em vermelho).

IV.5. Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A energia de uma radiação infravermelha (IR), quando absorvida por uma molécula, serve para excitar os movimentos de vibração entre átomos que a constituem. As vibrações fundamentais podem ser de seguintes tipos: estiramento e de dobramento ou flexão. Cada tipo de ligação tem energia distinta, que depende também do tipo de vibração. Assim, cada tipo de ligação absorve radiação com comprimento de onda específico, e se a ligação permite vários tipos de vibração, pode absorver em diferentes regiões do espectro. Essa característica pode ser utilizada para identificar uma molécula ou grupo. Normalmente, se observa bandas de absorção ao invés de picos porque os níveis de energia das vibrações, embora sejam discretos, tem energias muito próximas.

O espectro de transmitância ou absorção geralmente é apresentado em função do número de ondas (número de ondas em um centímetro) ao invés de comprimento de onda (λ), como:

$$\text{Número de onda} = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} \quad (4.1)$$

Esta técnica está sendo empregada para confirmar a presença de apatita ou hidroxiapatita, bem como de titanato de cálcio, uma vez que não foram observados por DRX nos recobrimentos das amostras. Inicialmente, a análise será feita nas amostras em pó para a identificação dos picos que serão considerados na análise posterior nos recobrimentos das amostras.

IV.5.1 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras em pó.

Os espectros de IR da Figura 4.37 se referem aos pós de TiO_2 e de TiO_2 dopado com cálcio. A seguir descrevem-se as ligações e as posições das bandas utilizadas para a sua identificação: a banda denotada como (1) na figura, com forte absorção na região de 3700 a 2600 cm^{-1} , pode ser atribuída às vibrações de estiramento e flexão de O – H dos grupos superficiais e da água absorvida na amostra esta banda. A absorção pela amostra contendo cálcio é maior e demonstra ter mais água absorvida na sua estrutura ou maior área superficial; banda de dois picos denotada como (2) observada entre 2200 e 1900 cm^{-1} refere-se a uma vibração

característica do CO_2 do ambiente ou adsorvido na amostra. Na banda identificada como (3), em 1600 cm^{-1} , também é atribuído às vibrações devido à água absorvida na amostra. Na banda por volta de 1300 cm^{-1} (4), temos vibrações Ti – O características de amostras de TiO_2 inclusive as dopadas com cálcio. De 1000 a 400 cm^{-1} (5) há uma grande absorção característica de vibrações de estiramento Ti – O – Ti (LIU, et. al, 2012; DURDU, et. al, 2013).

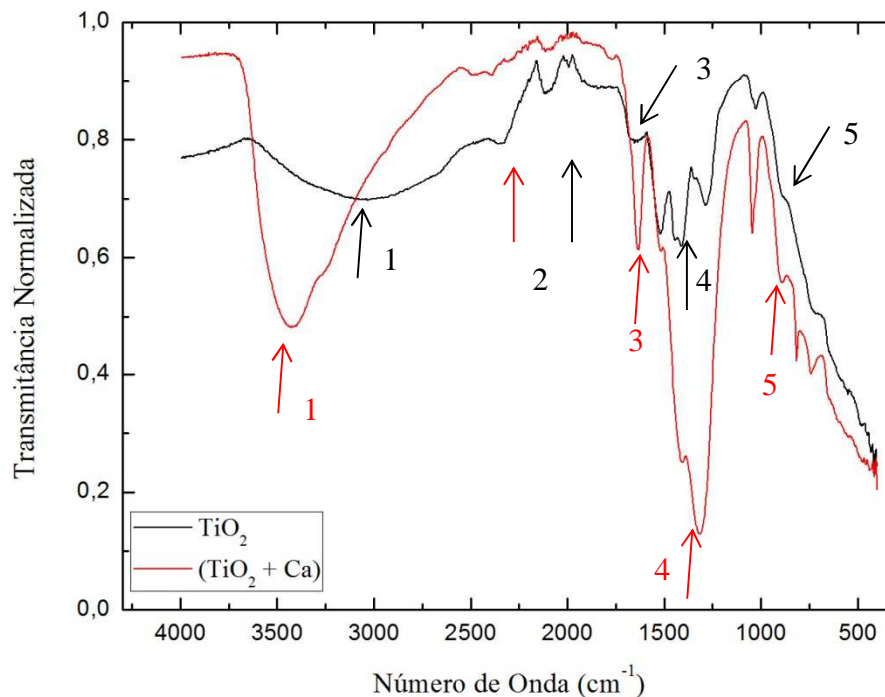


Figura 4.37. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos pós de TiO_2 e de TiO_2 dopado com cálcio, obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 400°C .

Na Figura 4.38 têm-se os espectros das apatitas em pó obtidas por calcinação em diferentes temperaturas. A banda na região indicada como (1), de 3700 a 2600 cm^{-1} , pode ser atribuído a vibrações de estiramento de O – H dos grupos superficiais e da água absorvida na amostra, como já foi identificada na figura anterior, essa banda pode esconder uma outra característica da hidroxiapatita por volta 3500 cm^{-1} para amostras que foram tratadas até 400°C . A região identificada como (2) se refere às vibrações da molécula de CO_2 do ambiente. Na banda indicada como (3), em torno de 1600 cm^{-1} , também é característica de água na amostra. Na região de 1480 cm^{-1} (4) foi observada uma banda de vibração que corresponde ao estiramento do

grupo CO_3^{2-} . Na região indicado como (5), em 1030 cm^{-1} , é observada uma absorção referente ao estiramento do grupo PO_4^{-3} , característico de apatitas e hidroxiapatitas. Somada a isso, este grupo absorve em 550 cm^{-1} (6) devido à vibração de flexão (KLINKAEWNARONG, et. al, 2010; DURDU, et. al, 2013). Ainda observando a banda (6) é possível diferencia-la por exemplo no caso da apatita sem tratamento e a tratada a 500°C . No caso da apatita sem tratamento é possível identificar 2 picos nesta banda que são características de fosfato e hidrogênio, já para o tratamento a 500°C é possível identificar o tripleto que é característico da hidroxiapatita.

Na região entre (5) e (6) para apatita 400°C existe uma banda característica de grupos fosfatos, para apatita não estequiométrica

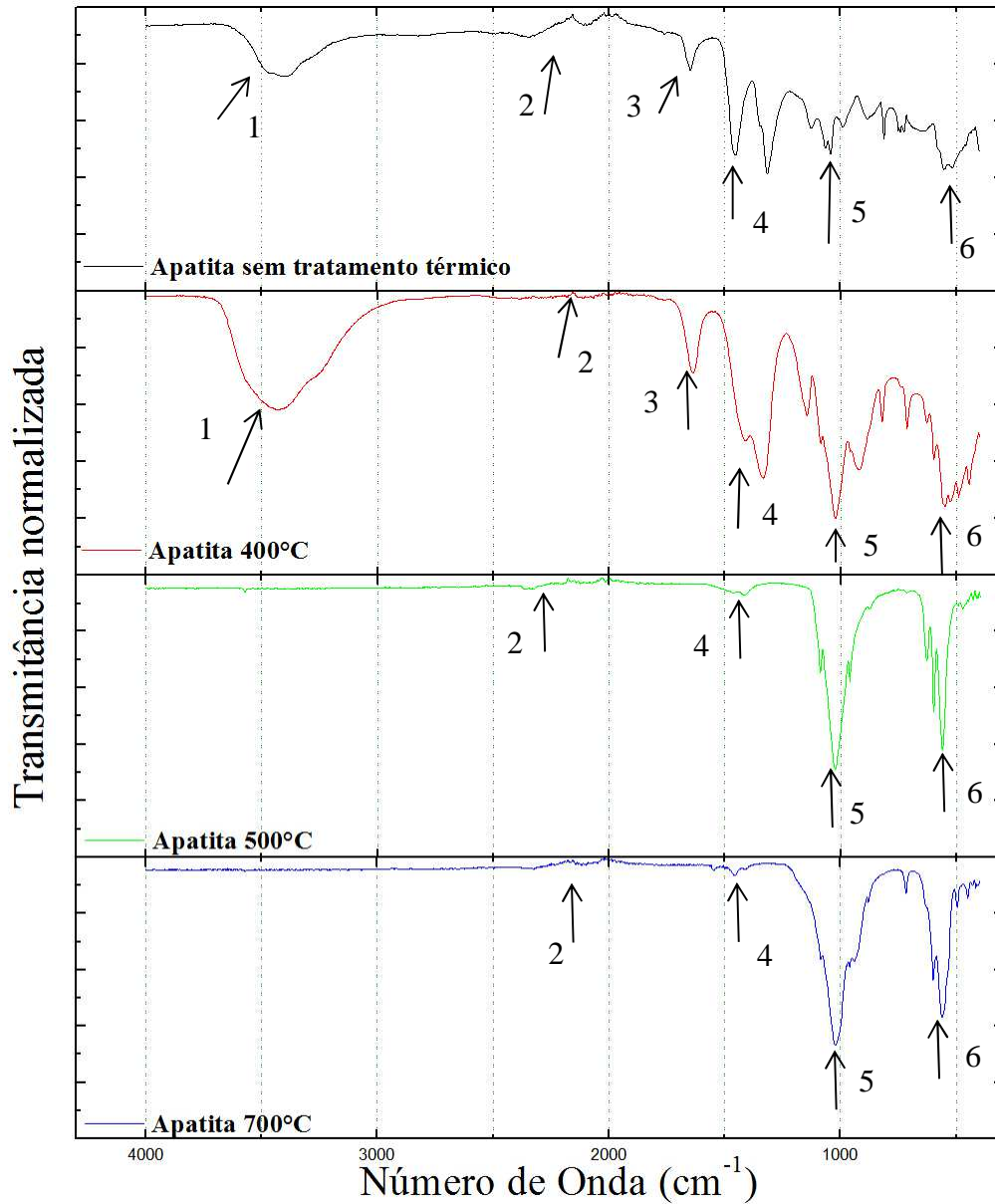


Figura 4.38. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos pós de apatita, obtidos pelo método sol-gel e tratado a diversas temperaturas.

IV.5.2 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos substratos metálicos com superfícies modificadas.

Na Figura 4.39 apresentam-se os espectros das placas de Ti c.p. e da liga Ti6Al4V tratadas com HCl e NaOH. A única banda que pode ser identificada é a observada por volta de 2200 a 1900 cm^{-1} , que se deve à vibração do CO_2 do ambiente.

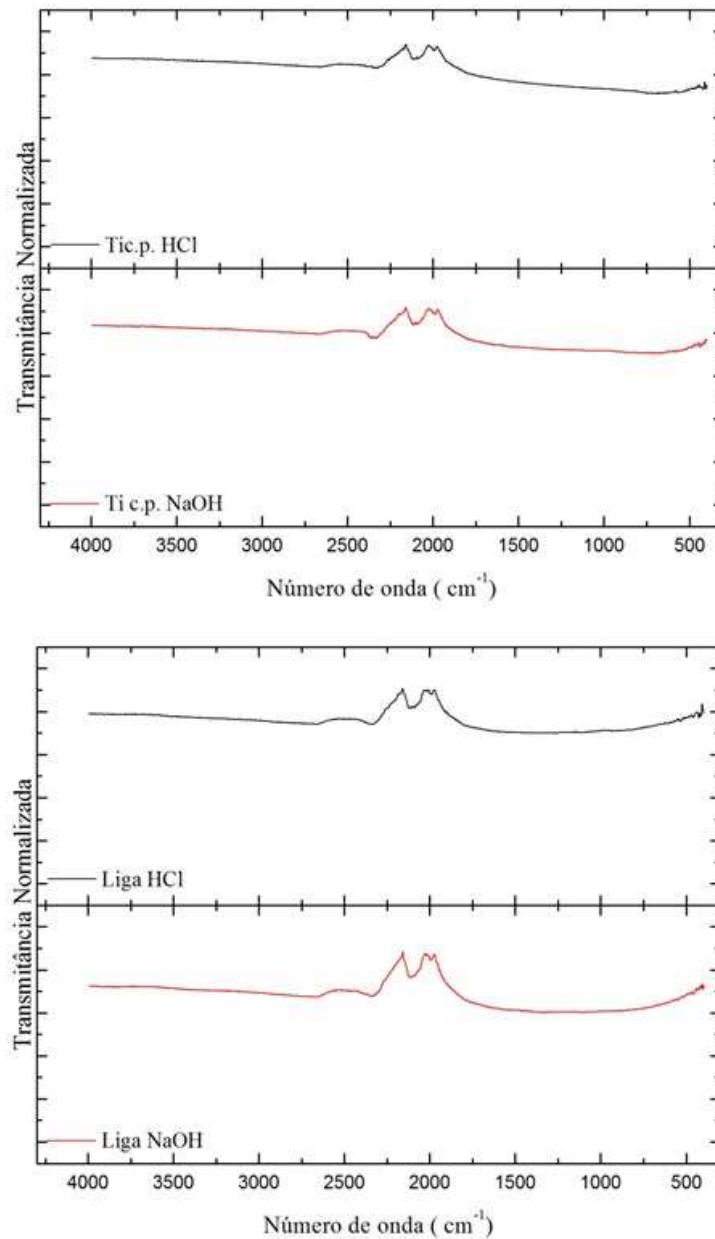


Figura 4.39. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de: Ti c.p. e liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH.

Na Figura 4.40 tem-se os espectros das placas de Ti c.p. (a) e liga Ti6Al4V (b), tratadas com HCl e NaOH e revestidas com camadas intermediárias de TiO₂ contendo ou não cálcio. Nota-se de forma recorrente a presença de bandas que representam o CO₂ do ambiente [região denotado como (1)]. Absorções fortes observadas na região de 1000 a 400 cm⁻¹, que segundo a literatura podem ser atribuídas à vibração de estiramento de Ti – O – Ti, foram observadas com menor intensidade [identificado como (2)].

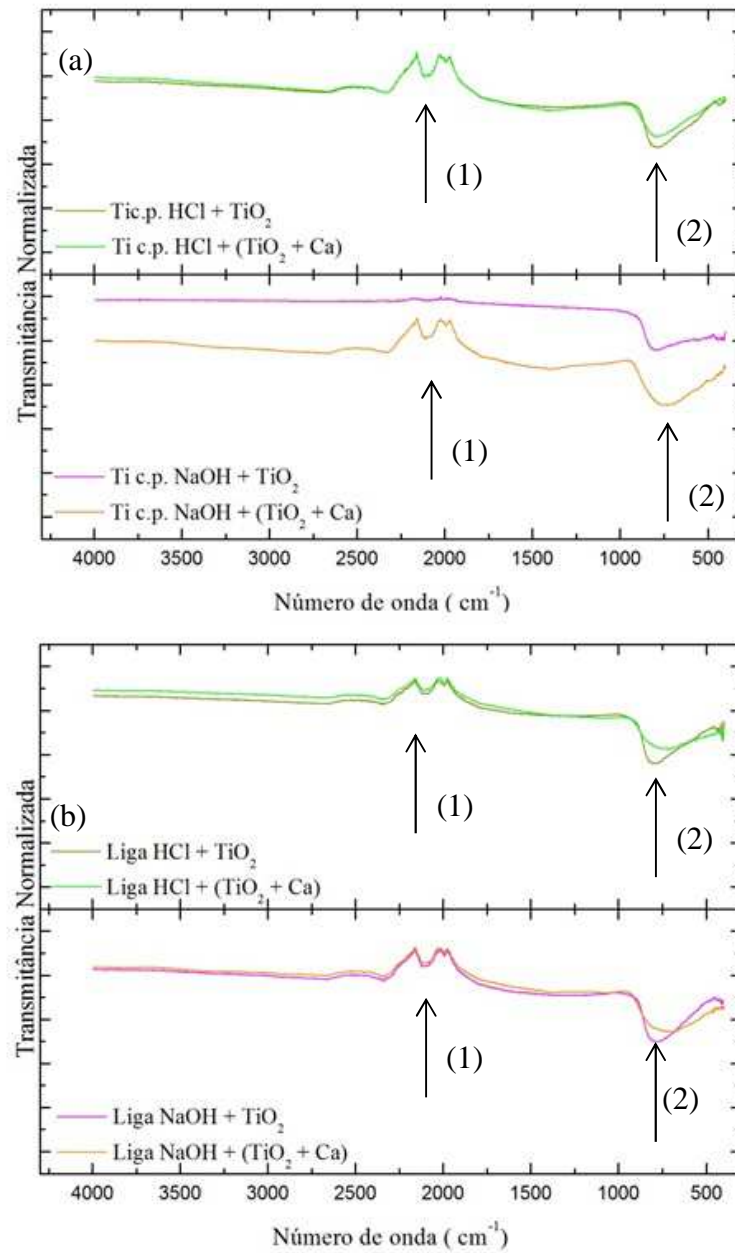


Figura 4.40. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de: (a) Ti c.p. e (b) liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH com camadas intermediárias de TiO₂ contendo ou não cálcio. Temperatura de calcinação: 400°C.

A Figura 4.41 mostra os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de Ti c.p. e liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH e que contêm camadas intermediárias de TiO₂ (com ou sem cálcio) e apatita.

Na banda indicada como (5), na Figura 4.41, que está por volta de 470 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração característica das ligações de TiO_2 rutilo (GUPTA, et.al,2013). A região (4), também notada nas amostras da figura anterior, é associado a vibração $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$.

A banda que se refere às vibrações da ligação $\text{Ti} - \text{O}$ do TiO_2 com e sem cálcio foram observadas por volta 1300 cm^{-1} , sendo que para os pós ela era larga e intensa, principalmente para o pó dopado com cálcio. Na região denotada como (3) tem-se uma banda cuja absorção é maior também quando as amostras são dopadas com cálcio. As vibrações associadas à água são normalmente observadas por volta de 1600 cm^{-1} , mas após o tratamento a 700°C , a banda associada a estas vibrações é observada apenas quando as amostras contem cálcio [indicados nos gráficos como (2)]. A região denotada como (1) pode ser associada à vibração do CO_2 do ambiente.

No que se refere à confirmação da presença de apatitas nas placas, as absorções características das apatitas, observadas no pó, não foram notadas quando depositadas sobre placas metálicas.

A presença de titanato de cálcio também não foi confirmada sobre as placas

Cabe salientar que a banda de absorção observada por volta de 1300 cm^{-1} nas amostras com camada intermediária contendo cálcio não foi identificada ainda.

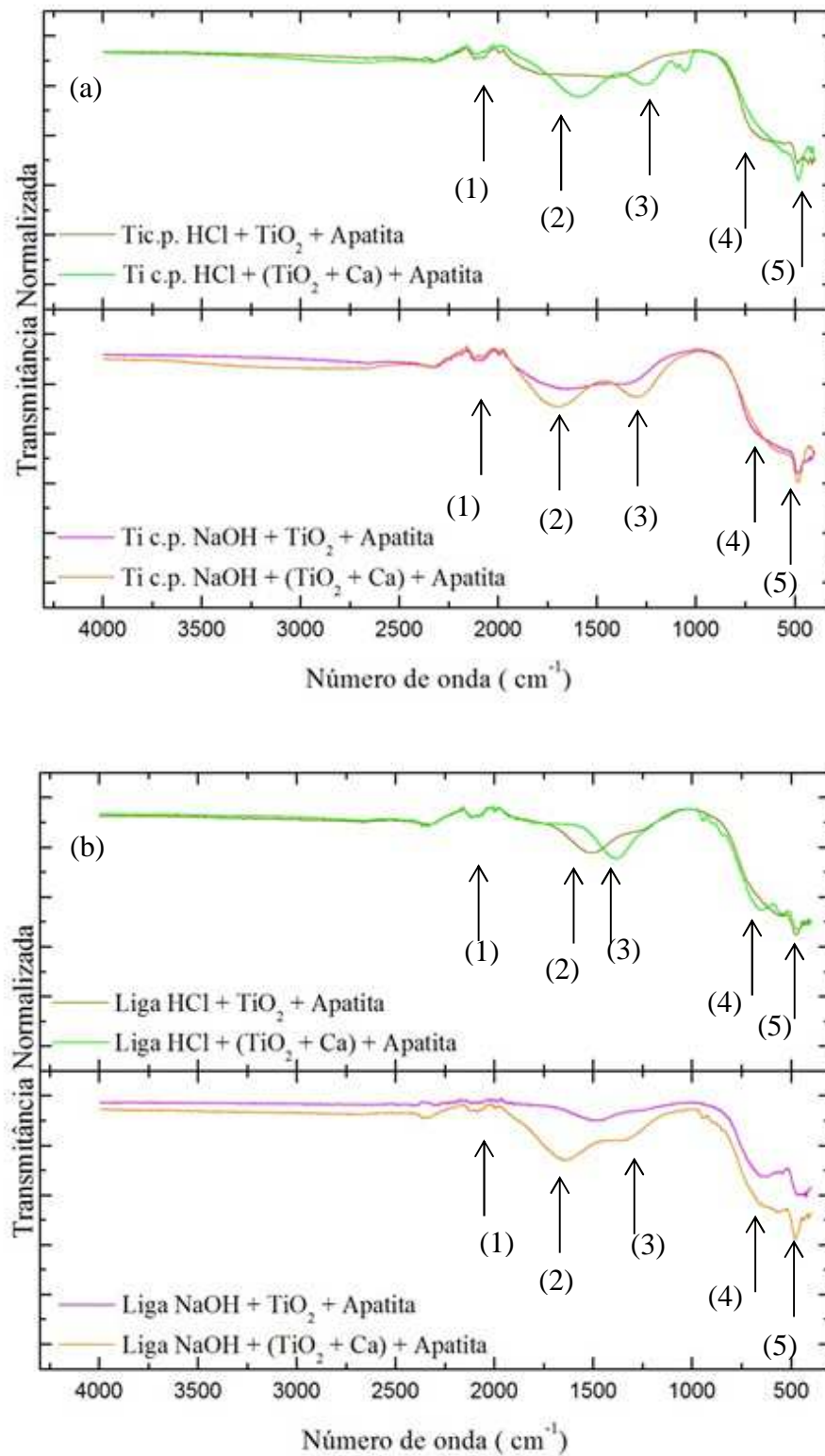


Figura 4.41. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da placa de: (a) Ti c.p. e (b) liga Ti6Al4V, tratados com HCl e NaOH e que contêm camadas intermediárias de TiO₂ (com ou sem cálcio) e apatita. Temperatura de calcinação: 700°C.

IV.6. Teste de adesão dos revestimentos

A força de adesão do revestimento nos substratos metálicos de Ti c.p. e Ti6Al4V foram determinados por *pull off* seguindo o procedimento descrito na Seção III.3. Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados dessa determinação para Ti c.p. e na Tabela 4.7, estão os resultados para Ti6Al4V.

Tabela 4.6 Força de adesão dos revestimentos nos substratos metálicos de Ti c.p.

Amostra	Teste 1 (MPa)	Teste 2 (MPa)
Ti c.p sem recobrimento	1,11	1,31
Ti c.p. + HCl + TiO ₂	1,13	1,28
Ti c.p. + NaOH + TiO ₂	1,45	1,21
Ti c.p. + HCl + (TiO ₂ + Ca)	1,14	1,09
Ti c.p.+NaOH + (TiO ₂ + Ca)	1,17	1,02
Ti c.p. + HCl + TiO ₂ + Apatita	1,14	1,31*
Ti c.p. + NaOH + TiO ₂ + Apatita	1,42*	1,21*
Ti c.p. + NaOH + (TiO ₂ + Ca) + Apatita	1,13*	1,04*
Ti c.p. + HCl + (TiO ₂ + Ca) + Apatita	1,28*	1,04*

* remoção parcial do revestimento

Tabela 4.7 Força de adesão dos revestimentos nos substratos metálicos de Ti6Al4V.

Amostra	Teste 1 (MPa)	Teste 2 (MPa)
Liga sem recobrimento	1,36	1,22
Liga + HCl + TiO ₂	1,37	1,11
Liga + NaOH + TiO ₂	1,34	1,20
Liga + HCl + (TiO ₂ + Ca)	1,43	1,06
Liga + NaOH + (TiO ₂ + Ca)	0,93	1,22
Liga + HCl + TiO ₂ + Apatita	0,96*	0,55*
Liga + NaOH + TiO ₂ + Apatita	0,82*	0,58*
Liga + HCl + (TiO ₂ + Ca) + Apatita	0,49*	0,70*
Liga + NaOH + (TiO ₂ + Ca) + Apatita	0,65*	1,46*

* remoção parcial do revestimento

Em todos os casos não houve remoção total do revestimento, ou seja, houve cisalhamento entre a cola e o revestimento. Em outras palavras, a adesão dos revestimentos com o substrato metálico excede a resistência da cola com filme, sendo um resultado favorável. Os resultados de uma forma geral foram satisfatórios pois, muitas vezes a cola se soltou da amostra.

IV.7. Teste Eletroquímico

Conforme descrito na parte experimental, o teste eletroquímico consistiu da medida de potencial de circuito aberto e do levantamento da curva de polarização.

Inicialmente, o potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *open circuit potential*) foi monitorado durante 72h com interrupções nas medidas, sendo registrado nos seguintes períodos: 0 a 5h; 24 a 27h; 48 a 51h e 70 a 72h. Na seção IV.7.1 serão mostrados os valores

de OCP do período de 0 a 5h em gráfico e a média dos valores nas últimas duas horas em tabelas.

Em seguida, a curva potenciodinâmica foi levantada no intervalo de -200mV, em relação ao potencial de circuito aberto ao final das 72 horas, até 4V *versus* eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) a uma velocidade de varredura de 0,166 mV/s. Os resultados estão na seção IV.7.2.

A suscetibilidade à corrosão será discutida em termos de potencial de circuito aberto (OCP), potencial de corrosão (E_{corr}) e taxa de corrosão (C_r).

IV.7.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As figuras a seguir mostram o potencial de circuito aberto registrado nas primeiras 5 horas em solução salina balanceada de Hanks para as amostras de Ti c.p. e sua liga, discriminadas por modificações feitas. Nota-se que algumas curvas não foram registradas, devido aos problemas de interrupção de energia elétrica. No entanto não trouxeram prejuízo para a avaliação das amostras. O único prejuízo foi a falta da curva registrada neste momento.

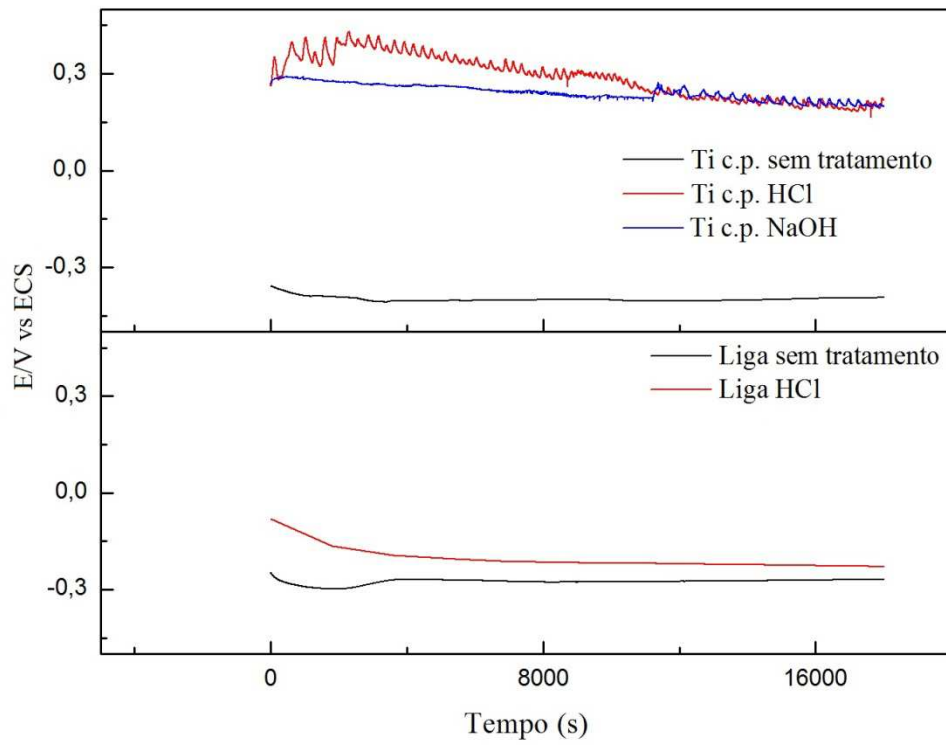


Figura 4.42. Curva de OCP em função de tempo para Ti c.p. e liga lixadas, tratadas com HCl e NaOH.

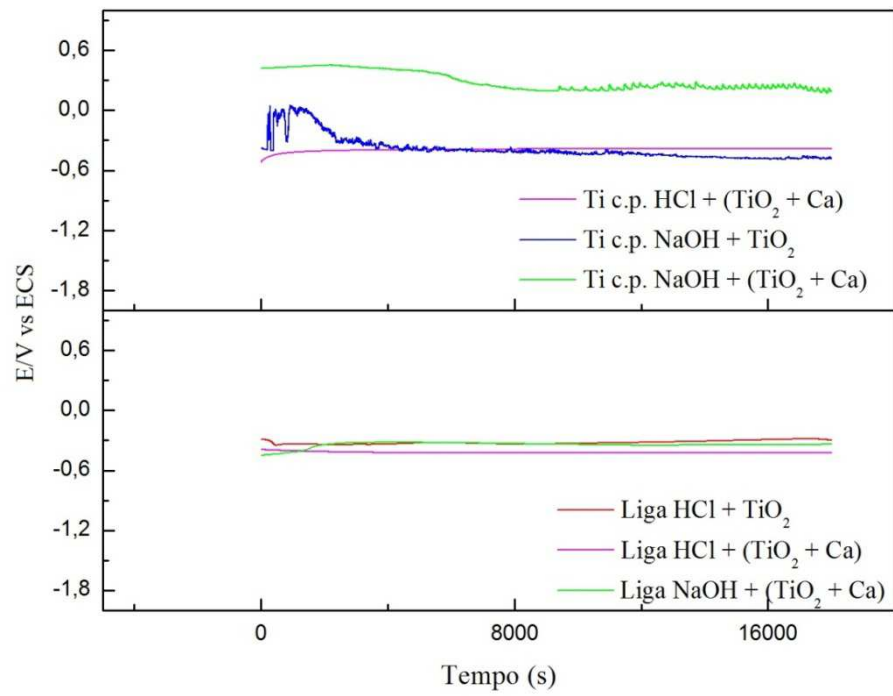


Figura 4.43. Curva de OCP em função de tempo para Ti c.p. e liga tratadas com HCl ou NaOH contendo recobrimentos de TiO₂ dopado ou não com cálcio.

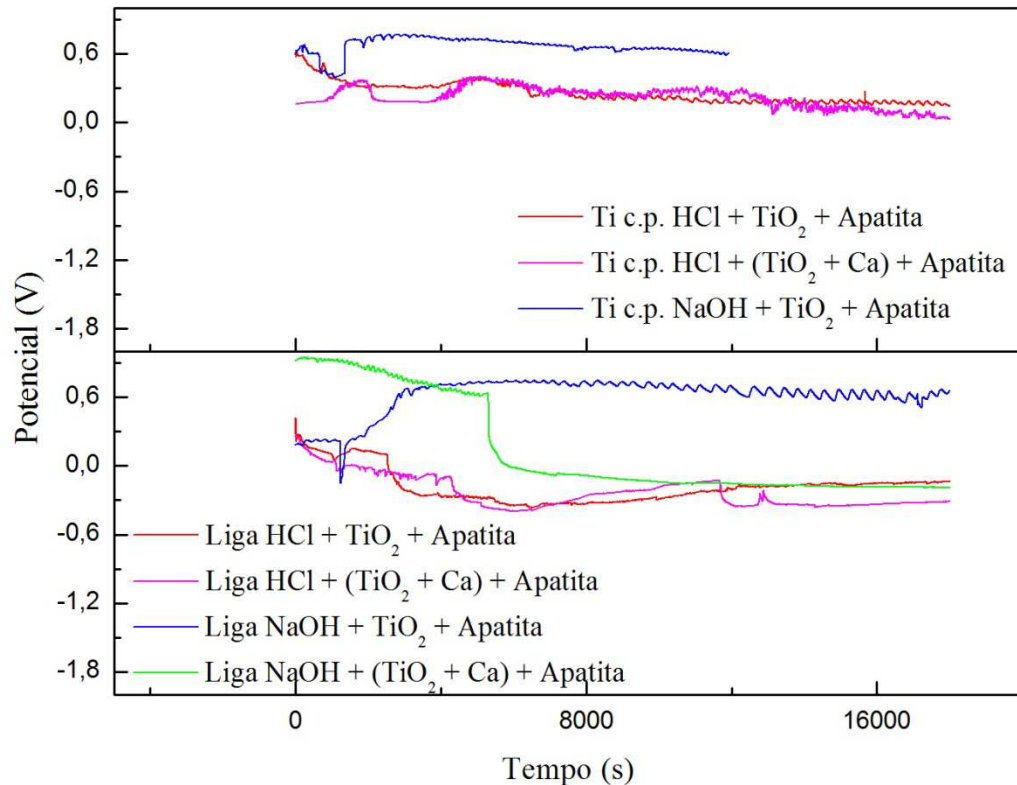


Figura 4.44. Curva de OCP em função de tempo para Ti c.p. e liga tratadas com HCl ou NaOH, contendo recobrimentos de TiO₂, dopados ou não com cálcio, e apatita.

A Tabela 4.8 resume a média do OCP obtido entre 4h e 5h, bem como das últimas duas horas de teste (entre 70h e 72h). Para algumas amostras houve pouca diferença entre estes valores iniciais e finais (0,0409 V); em outras amostras a diferença foi maior como 0,8030 V. De qualquer forma, verificou-se que é possível prever estas tendências após as primeiras 24 horas.

Para Ti c.p., a maioria das modificações deslocou o potencial de circuito aberto (OCP, que $\sim E_{\text{corr}}$) para potenciais mais anódicos. Significa que mesmo polarizando material modificado em potenciais mais anódicos (positivos) ele não oxida. Pode-se então dizer que as modificações aumentaram a resistência à corrosão ou, ainda, diminuíram a suscetibilidade à corrosão. A resistência à corrosão foi sempre maior quando o Ti c.p. foi tratado com HCl que quando tratado com NaOH, excetuando quando HA foi depositada. Neste caso, a resistência foi maior quando o Ti c.p. foi tratado com NaOH. A amostra que apresentou o valor de OCP mais anódico foi aquela tratada por HCl recoberto com TiO₂ com Ca; a de menor valor foi a tratada por HCl recoberto

com TiO_2 e apatita, tendo apresentado praticamente o mesmo valor que Ti c.p sem qualquer tratamento.

Quanto à liga Ti6Al4V sem tratamentos, seu OCP é cerca de 170 mV maior que Ti c.p.. Sendo assim, a maioria das modificações diminuiu a resistência à corrosão, excetuando no caso em que a liga foi modificada com apatita que, independente das camadas intermediárias recebidas, aumentou o OCP em cerca de 370 a 540 mV para potenciais mais anódicos (aumento na resistência à corrosão) que a liga sem tratamento. A única amostra que não apresentou esta tendência foi aquela tratada por NaOH e contendo recobrimento de TiO_2 com cálcio e apatita.

Tabela 4.8. Média do potencial de circuito aberto (OCP) para Ti c.p. e liga atingidos entre o tempo de 70 e 72 horas em solução salina balanceada de Hanks e entre 4 e 5h (entre parênteses).

Material	OCP (V vs ECS)	Material	OCP (V vs ECS)
Ti c.p. sem tratamento	-0,3327 (-0,3938)	Liga sem tratamento	-0,1791 (-0,2687)
Ti c.p. HCl	-0,2421 (0,2175)	Liga HCl	-0,2705 (-0,2296)
Ti c.p. NaOH	-0,6046 (0,1984)	Liga NaOH	-0,2396 (-0,2292)
Ti c.p. HCl + TiO_2	-0,3118 (-0,3158)	Liga HCl + TiO_2	-0,4920 (-0,2960)
Ti c.p. NaOH + TiO_2	-0,3216 (-0,4847)	LigaNaOH + TiO_2	-0,5051 (-0,4788)
Ti c.p. HCl + (TiO_2 + Ca)	-0,0934 (-0,3819)	LigaHCl + (TiO_2+ Ca)	-0,5298 (-0,4232)
Ti c.p. NaOH + (TiO_2+ Ca)	-0,3196 (0,1863)	LigaNaOH + (TiO_2+ Ca)	-0,2491 (-0,3396)
Ti c.p. HCl + TiO_2 + Apatita	-0,3339 (0,1449)	Liga HCl + TiO_2 + Apatita	0,1930 (-0,1357)
Ti c.p. NaOH + TiO_2 + Apatita	-0,1467 (0,6094)	LigaNaOH + TiO_2 + Apatita	0,3619 (0,6613)
Ti c.p. HCl + (TiO_2 + Ca) + Apatita	-0,2194 (0,0298)	LigaHCl + (TiO_2 + Ca) + Apatita	0,2964 (-0,3135)
Ti c.p. NaOH + (TiO_2 + Ca) + Apatita	-0,1685 (-0,3105)	LigaNaOH + (TiO_2+ Ca) + Apatita	-0,2873 (-0,1937)

IV.7.2 Curvas de Polarização

IV.7.2.1. Curvas de Polarização do titânio comercialmente puro.

Nas Figuras 4.45 a 4.48 estão apresentados as curvas potenciodinâmicas, potencial (E) versus $\log |i|$, onde i é a densidade de corrente, obtidos para as amostras de Ti c.p. modificadas.

De maneira geral, as seguintes regiões típicas foram notadas: ativa e passiva, sendo que a transpassiva, geralmente observada na região mais anódica ocorreu somente para algumas amostras. A região ativa, em que há uma dependência sistemática da densidade de corrente com o potencial imposto (comportamento linear de $\log |i|$ vs E), estende até cerca de -250mV a +250mV do potencial de corrosão (E_{corr}) e pode fornecer informações sobre o mecanismo de oxidação, conforme discutido no Apêndice A3. Na região passiva, a presença da camada de óxido (passivação) promove proteção e a taxa de oxidação diminui (densidade de corrente diminui). Quando há aumentos na corrente nesta região, pode estar associado à oxidação de TiO e Ti₂O₃ ou ao crescimento do filme TiO₂ (RAMIRES e GUASTALDI, 2002). Esses dois comportamentos podem ser observados na Figura 4.45 para Ti c.p. sem tratamento e aquele tratado com HCl que apresentam a região passiva característica e o Ti c.p. tratado com NaOH. Na região transpassiva há quebra da passividade em pontos pequenos e isolados distribuídos ao longo da superfície do metal devido às heterogeneidades na superfície do metal e a corrosão por pite (ataque químico intenso em pontos dispersos da superfície metálica passiva não blindada) formando poços que podem até mesmo perfurar (orifício transpassado). Também é uma região em que há desprendimento de O₂. Segundo Ramires e Guastaldi (2002), todos esses processos só seriam observados em potenciais tão anódico quanto 6V, no caso do titânio.

Cabe lembrar que essas regiões típicas, principalmente a ativa e passiva, com características (relação potencial-corrente) apresentadas normalmente por metais podem não ser observadas para metais com recobrimentos principalmente porque os tratamentos térmicos por si já proporcionam camadas de passivação. Todavia, a discussão mais detalhada sobre mecanismos e os processos determinantes da cinética não será feita neste trabalho.

Todavia, os parâmetros determinados pelo tratamento de dados da região ativa das curvas apresentadas nas Figuras de 4.45 a 4.48 (Ti c.p.), seguindo o procedimento descrito no Apêndice A3, estão apresentados na Tabela 4.9, discriminados por modificações feitas. O

potencial de corrosão (E_{corr}) obtido em ordem crescente (do mais catódico para anódico) foi: (1) substrato tratado com NaOH < (2) tratado com HCl contendo TiO_2 dopado com Ca < (3) tratado com NaOH contendo TiO_2 e Apatita < (4) substrato sem tratamento < (5) tratado com HCl < (6) tratado com NaOH contendo TiO_2 dopado com Ca < (7) tratado com HCl contendo TiO_2 e Apatita < (8) tratado com HCl contendo TiO_2 < (9) tratado com NaOH contendo TiO_2 < (10) tratado com HCl contendo TiO_2 dopado com Ca e Apatita < (11) tratado com NaOH contendo TiO_2 dopado com Ca e Apatita.

A taxa de corrosão, C_r , é o terceiro e importante parâmetro para uma direta e rápida análise de melhora ou não do material frente a este meio biológico. O titânio comercialmente puro preparado para ser utilizado como material de implante foi avaliado desde seu polimento (ligamento) até ser modificado por deposição de duas camadas, sendo uma delas de apatita. Os resultados, em ordem decrescente de taxa de corrosão, foram: (1) Ti c.p. tratado com NaOH > (2) substrato sem tratamento > (3) tratado com NaOH contendo TiO_2 > (4) tratado com NaOH contendo TiO_2 e Apatita > (5) tratado com NaOH contendo TiO_2 dopado com cálcio e Apatita > (6) tratado com HCl > (7) tratado com HCl contendo TiO_2 > (8) tratado com NaOH contendo TiO_2 dopado com cálcio > (9) tratado com HCl contendo TiO_2 dopado com cálcio > (10) tratado com HCl contendo TiO_2 e Apatita > (11) tratado com HCl contendo TiO_2 dopado com cálcio e Apatita.

A suscetibilidade à corrosão é tanto menor quanto mais anódico for o potencial de corrosão (E_{corr}) e quanto menor for a taxa de corrosão (C_r). Para visualizar melhor, os valores de E_{corr} , R_p e C_r estão apresentados em função das modificações nas Figuras 4.53, 4.54 e 4.55. De maneira geral, os resultados indicam que o tratamento com NaOH torna o metal mais suscetível à corrosão e que o recobrimento com TiO_2 diminui tal suscetibilidade bem como a taxa de oxidação diminui devido à presença da camada de óxido que funciona como proteção.

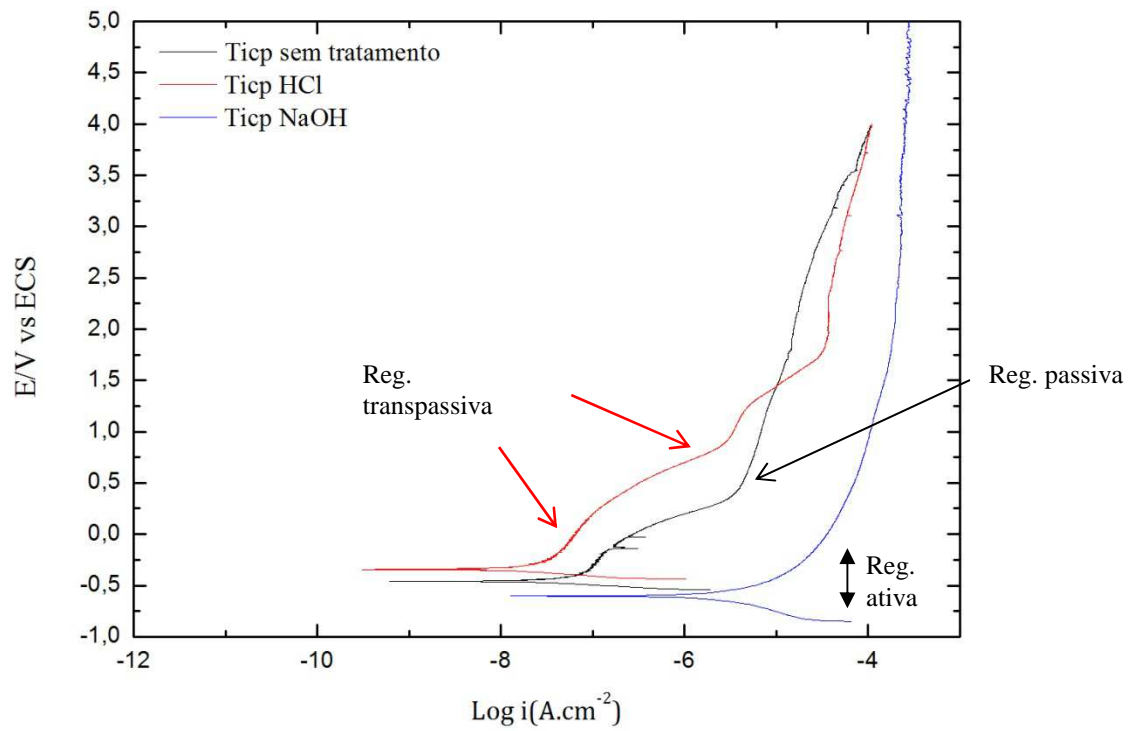


Figura 4.45. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: sem tratamento (preto), tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul).

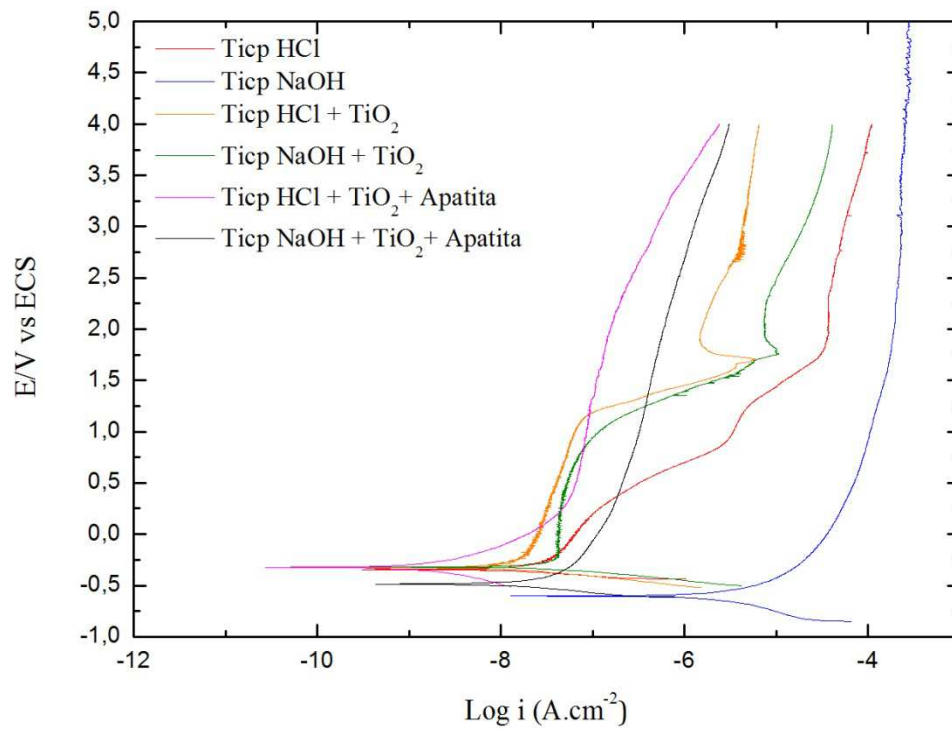


Figura 4.46. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + TiO₂ (laranja), NaOH + TiO₂ (verde), HCl + TiO₂ + Apatita (magenta) e NaOH + TiO₂ + Apatita (preto).

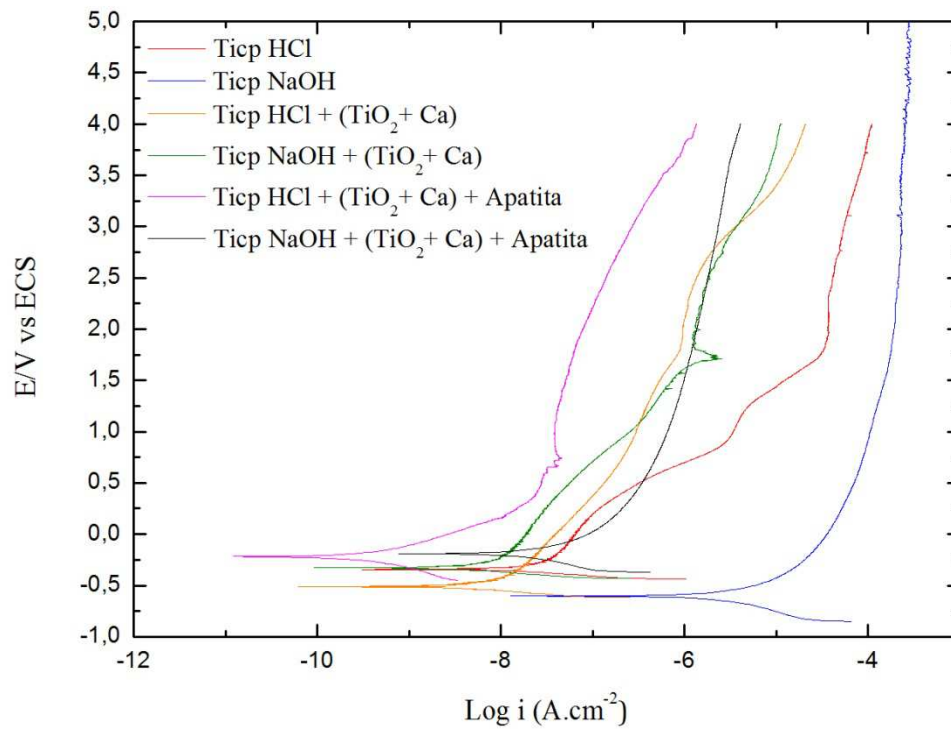


Figura 4.47. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + (TiO₂ + Ca) (laranja), NaOH + (TiO₂ + Ca) (verde), HCl + (TiO₂ + Ca) + Apatita (magenta) e NaOH + (TiO₂ + Ca) + Apatita (preto).

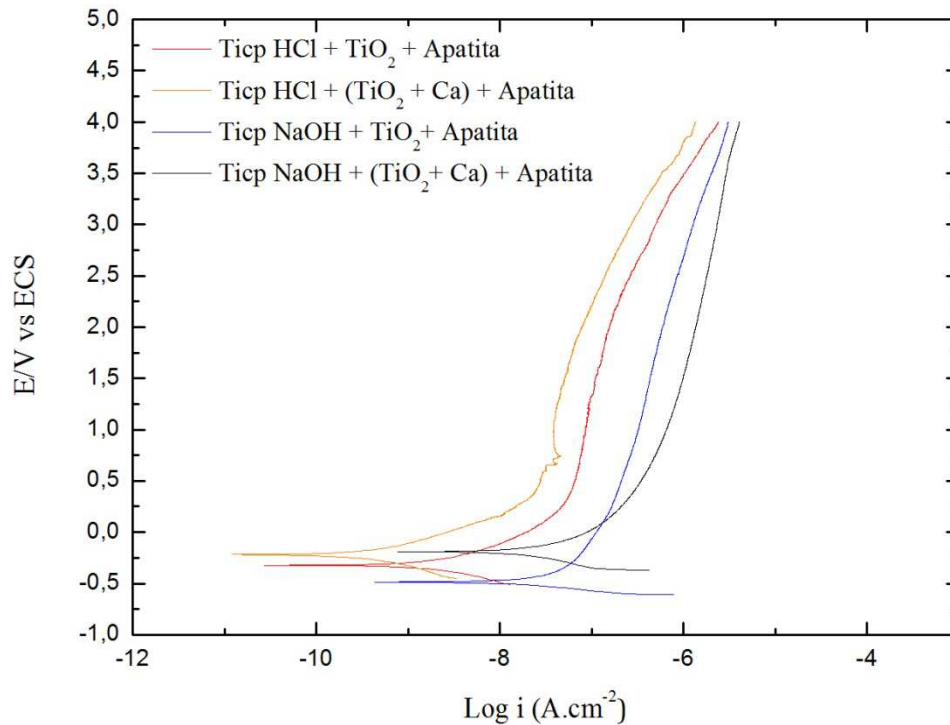


Figura 4.48. Curvas potenciodinâmicas do titânio comercialmente puro obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl + TiO₂ + Apatita (vermelho), HCl + (TiO₂ + Ca) + Apatita (laranja), NaOH + TiO₂ + Apatita (azul) e NaOH + (TiO₂ + Ca) + Apatita (preto).

Tabela 4.9. Parâmetros cinéticos obtidos da curva de polarização de Ti c.p. com diferentes modificações superficiais em solução balanceada de Hanks a 25°C: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência a polarização (R_p), inclinação de Tafel anódica (ba) e catódica (bc), taxa de corrosão (C_r).

Material	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	C_r (mm/ano)
Ti c.p	-0,461	$7,64 \times 10^{-8}$	$2,41 \times 10^5$	0,308	0,049	$6,63 \times 10^{-6}$
Ti c.p.+HCl	-0,343	$2,59 \times 10^{-8}$	$6,73 \times 10^5$	0,256	0,064	$2,25 \times 10^{-6}$
Ti c.p.+ NaOH	-0,604	$2,80 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^4$	0,160	0,151	$2,43 \times 10^{-4}$
Ti c.p.+HCl+TiO ₂	-0,322	$1,78 \times 10^{-8}$	$1,55 \times 10^6$	0,361	0,077	$1,55 \times 10^{-6}$
Ti c.p.+NaOH+TiO ₂	-0,321	$5,07 \times 10^{-8}$	$5,72 \times 10^5$	0,430	0,079	$4,40 \times 10^{-6}$
Ti c.p.+HCl+(TiO ₂ + Ca)	-0,520	$6,60 \times 10^{-9}$	$3,27 \times 10^6$	0,192	0,067	$5,73 \times 10^{-7}$
Ti c.p.+NaOH+(TiO ₂ + Ca)	-0,324	$7,68 \times 10^{-9}$	$2,98 \times 10^6$	0,275	0,065	$6,67 \times 10^{-7}$

Ti c.p.+HCl+TiO₂+ Apatita	-0,323	2,04x10 ⁻⁹	1,63x10 ⁷	0,161	0,145	1,77x10 ⁻⁷
Ti c.p.+NaOH+TiO₂+ Apatita	-0,488	2,83x10 ⁻⁸	1,01x10 ⁶	2,46x10 ⁻⁶	0,091	2,46x10 ⁻⁶
Ti c.p.+HCl+(TiO₂+Ca)+ Apatita	-0,220	4,23x10 ⁻¹⁰	7,96x10 ⁷	3,67x10 ⁻⁸	0,157	3,67x10 ⁻⁸
Ti c.p.+NaOH+(TiO₂+ Ca) + Apatita	-0,193	2,60x10 ⁻⁸	1,41x10 ⁶	2,26x10 ⁻⁶	0,165	2,26x10 ⁻⁶

IV.7.2.2. Curvas de Polarização da Liga Ti6Al4V.

Nas Figuras 4.49 a 4.52 estão apresentados as curvas potenciodinâmicas, potencial (E) versus log |i|, obtidos para as amostras de liga Ti6Al4V modificadas. De maneira geral, as regiões típicas, ativa e passiva e transpassiva (em alguns casos) foram observadas. Da mesma forma que Ti c.p., os tratamentos térmicos já proporcionam camadas de passivação e a dependência da densidade de corrente com o potencial deve ser diferente daquelas esperadas para metais, por isso as discussões mais detalhadas sobre mecanismos e os determinantes da cinética não serão feitas aqui.

Os parâmetros foram determinados pelo tratamento de dados da região ativa das curvas apresentadas nas Figuras 4.49 a 4.52 (Ti6Al4V), seguindo-se o procedimento descrito no Apêndice A3 e estão apresentados na Tabela 4.10, discriminados por modificações feitas.

A taxa de corrosão (Cr) da liga Ti6Al4V modificada em ordem decrescente é: (1) Liga tratada com NaOH contendo TiO₂> (2) tratada com HCl contendo TiO₂> (3) tratada com HCl> (4) tratada com NaOH contendo TiO₂ dopado com cálcio e Apatita>(5) tratada com HCl contendo TiO₂dopado com cálcio>(6) tratada com NaOH contendo TiO₂ dopado com cálcio>(7) liga sem tratamento> (8) tratada com NaOH> (9) tratado com HCl contendo TiO₂ e Apatita>(10) tratado com NaOH contendo TiO₂ e Apatita (11) tratado com HCl contendo TiO₂ dopado com cálcio e Apatita.

As Figuras 4.53, 4.54 e 4.55 apresentam um resumo do potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e taxa de corrosão (C_r) do Ti c.p. e liga em função das modificações. Nota-se pela figura que em geral no caso do Ti c.p. o potencial de corrosão é tanto maior quanto maior o número de recobrimentos, sendo que a taxa de corrosão diminui com o número de recobrimentos. No caso da liga, o potencial de corrosão diminui e a taxa de corrosão aumenta quando recoberta com a camada intermediária. Por outro lado, o potencial de corrosão

aumenta e a taxa de corrosão diminui quando recoberta com apatita. Para ambos, não houve dependência do tratamento químico aplicado.

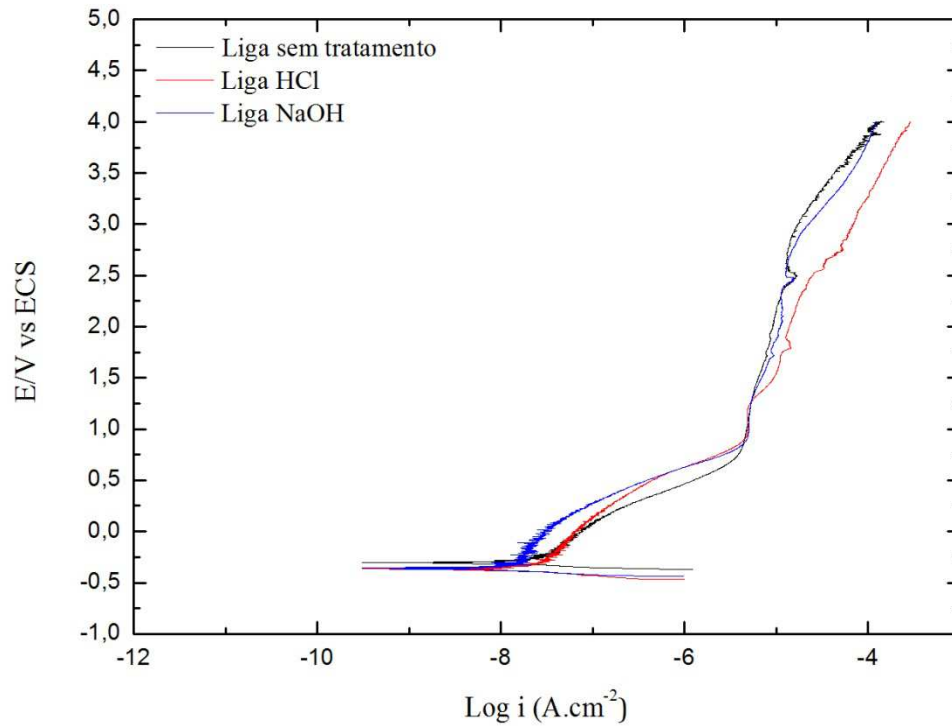


Figura 4.49. Curvas potenciodinâmicas da liga Ti6Al4V obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: sem tratamento (preto), tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul).

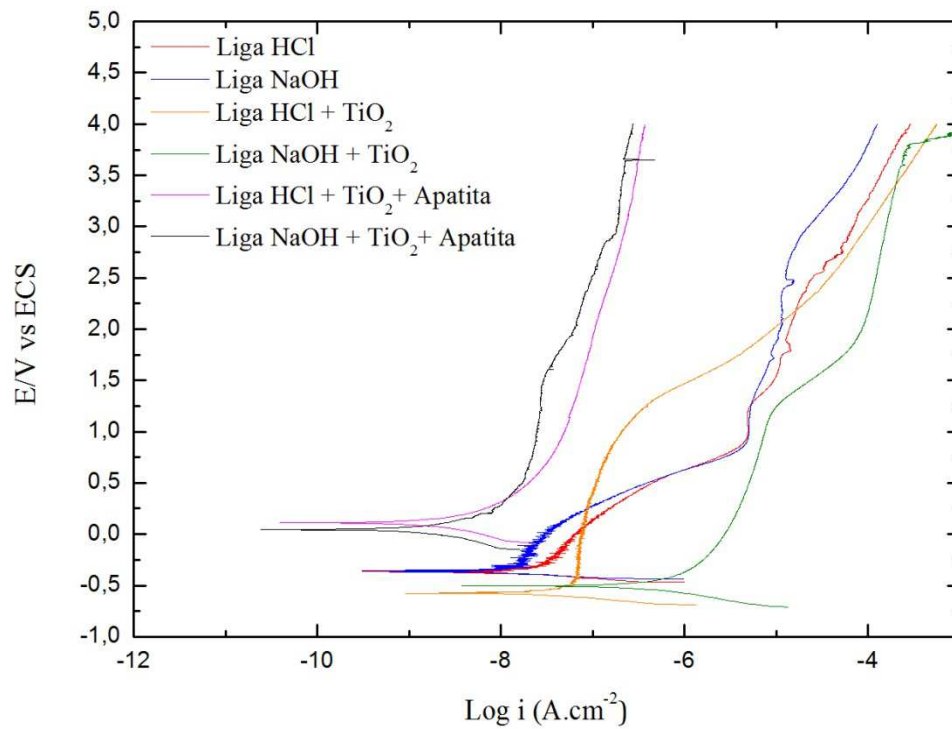


Figura 4.50. Curvas potenciodinâmicas da liga de titânio obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + TiO₂ (laranja), NaOH + TiO₂ (verde), HCl + TiO₂ + Apatita (magenta) e NaOH + TiO₂ + Apatita (preto).

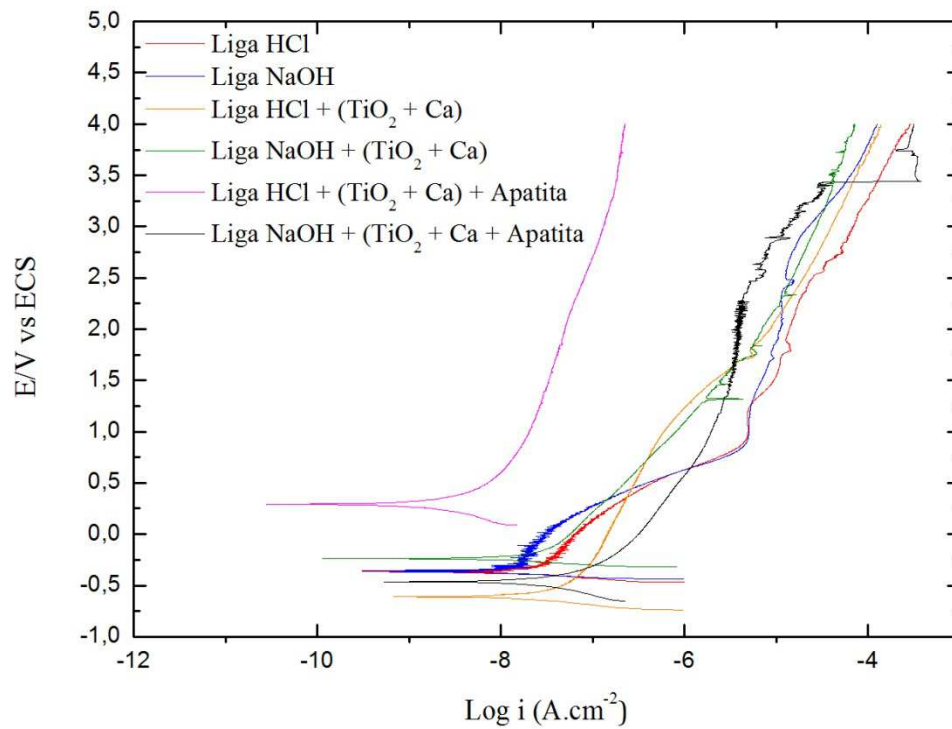


Figura 4.51. Curvas potenciodinâmicas da liga de titânio obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl (vermelho) e NaOH (azul), HCl + (TiO₂ + Ca) (laranja), NaOH + (TiO₂ + Ca) (verde), HCl + (TiO₂ + Ca) + Apatita (magenta) e NaOH + (TiO₂ + Ca) + Apatita (preto).

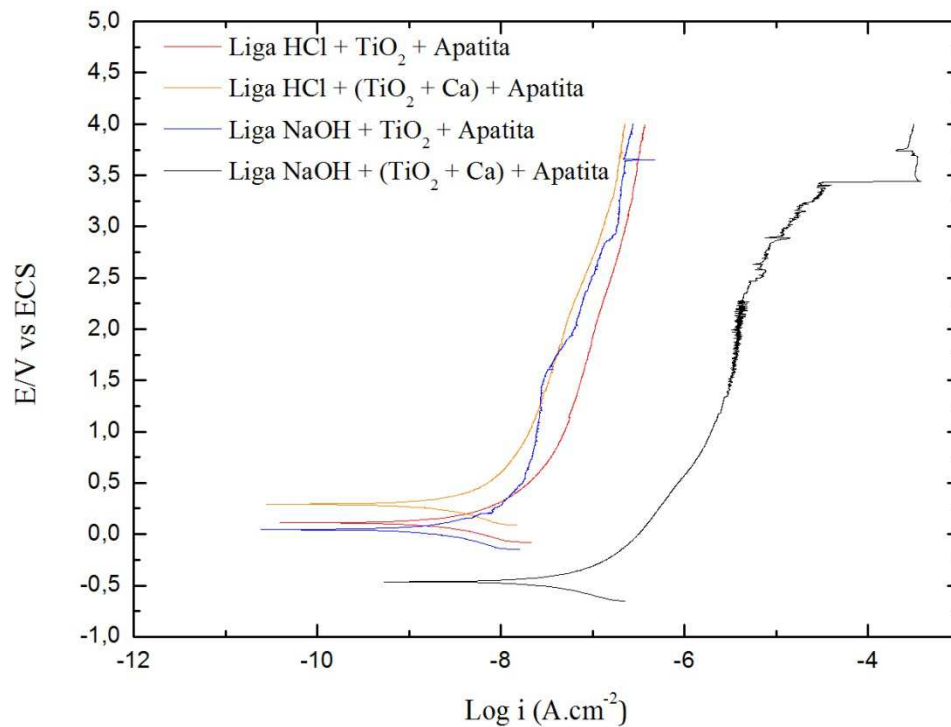


Figura 4.52. Curvas potenciodinâmicas da liga de titânio obtidas em solução balanceada de Hanks a 25°C: tratado com HCl + TiO₂ + Apatita (vermelho), HCl + (TiO₂ + Ca) + Apatita (laranja), NaOH + TiO₂ + Apatita (azul) e NaOH + (TiO₂ + Ca) + Apatita (preto).

Tabela 4.10. Parâmetros cinéticos obtidos da curva de polarização da liga Ti6Al4V com diferentes modificações superficiais em solução balanceada de Hanks a 25°C: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência a polarização (R_p), inclinação de Tafel anódica (ba) e catódica (bc), taxa de corrosão (C_r).

Material	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	C_r (mm/ano)
Liga	-0,289	$2,35 \times 10^{-8}$	$7,79 \times 10^5$	0,222	0,052	$2,08 \times 10^{-6}$
Liga+HCl	-0,361	$3,81 \times 10^{-8}$	$6,73 \times 10^5$	0,492	0,067	$3,37 \times 10^{-6}$
Liga+ NaOH	-0,357	$1,76 \times 10^{-8}$	$1,11 \times 10^6$	0,340	0,052	$1,56 \times 10^{-6}$
Liga+HCl+TiO₂	-0,574	$5,88 \times 10^{-8}$	$4,84 \times 10^5$	0,324	0,082	$5,20 \times 10^{-6}$
Liga+NaOH+TiO₂	-0,506	$5,38 \times 10^{-7}$	$6,25 \times 10^4$	0,203	0,125	$4,76 \times 10^{-5}$
Liga+HCl+(TiO₂ + Ca)	-0,610	$3,20 \times 10^{-8}$	$9,33 \times 10^5$	0,235	0,097	$2,83 \times 10^{-6}$
Liga+NaOH+(TiO₂ + Ca)	-0,238	$2,41 \times 10^{-8}$	$7,90 \times 10^5$	0,252	0,053	$2,13 \times 10^{-6}$

Liga+HCl+TiO₂+ Apatita	0,111	$2,65 \times 10^{-9}$	$1,35 \times 10^7$	0,174	0,157	$2,34 \times 10^{-7}$
Liga+NaOH+TiO₂+ Apatita	0,045	$2,07 \times 10^{-9}$	$1,71 \times 10^7$	0,186	0,145	$1,83 \times 10^{-7}$
Liga+HCl+(TiO₂+Ca)+ Apatita	0,29	$2,03 \times 10^{-9}$	$1,71 \times 10^7$	0,174	0,148	$1,79 \times 10^{-7}$
Liga+NaOH+(TiO₂+Ca)+ Apatita	-0.311	$2,88 \times 10^{-10}$	$1,15 \times 10^8$	0,194	0,125	$2,55 \times 10^{-9}$

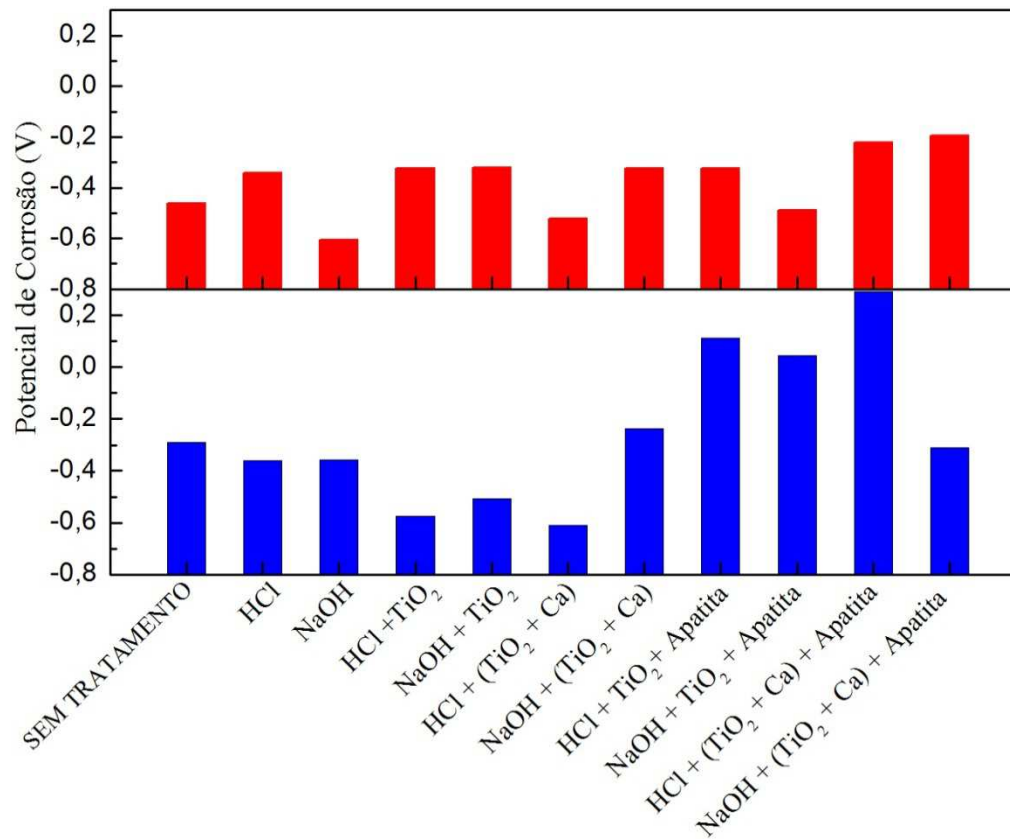


Figura 4.53. Potencial de corrosão do Ti c.p.(vermelho) e liga Ti6Al4V (azul), determinados por estudo eletroquímico a 25°C, em função das modificações feitas nos metais.

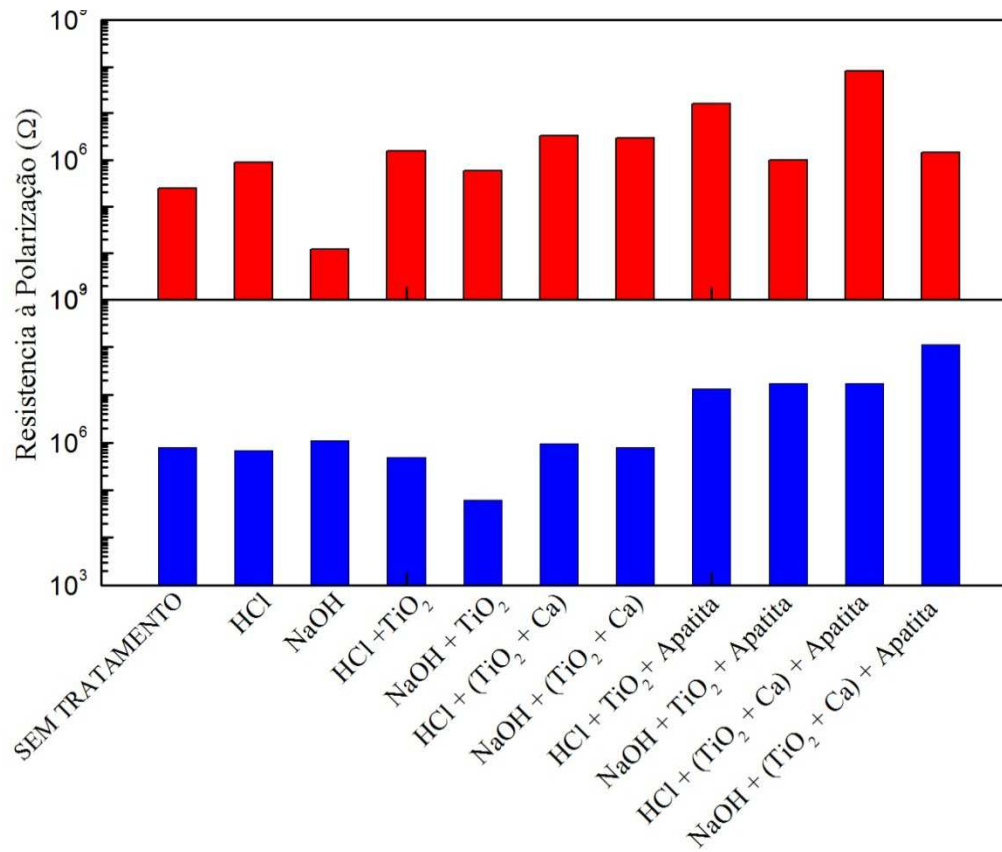


Figura 4.54. Resistência à polarização do Ti c.p.(vermelho) e liga Ti6Al4V (azul), determinados por estudo eletroquímico a 25°C, em função das modificações feitas nos metais.

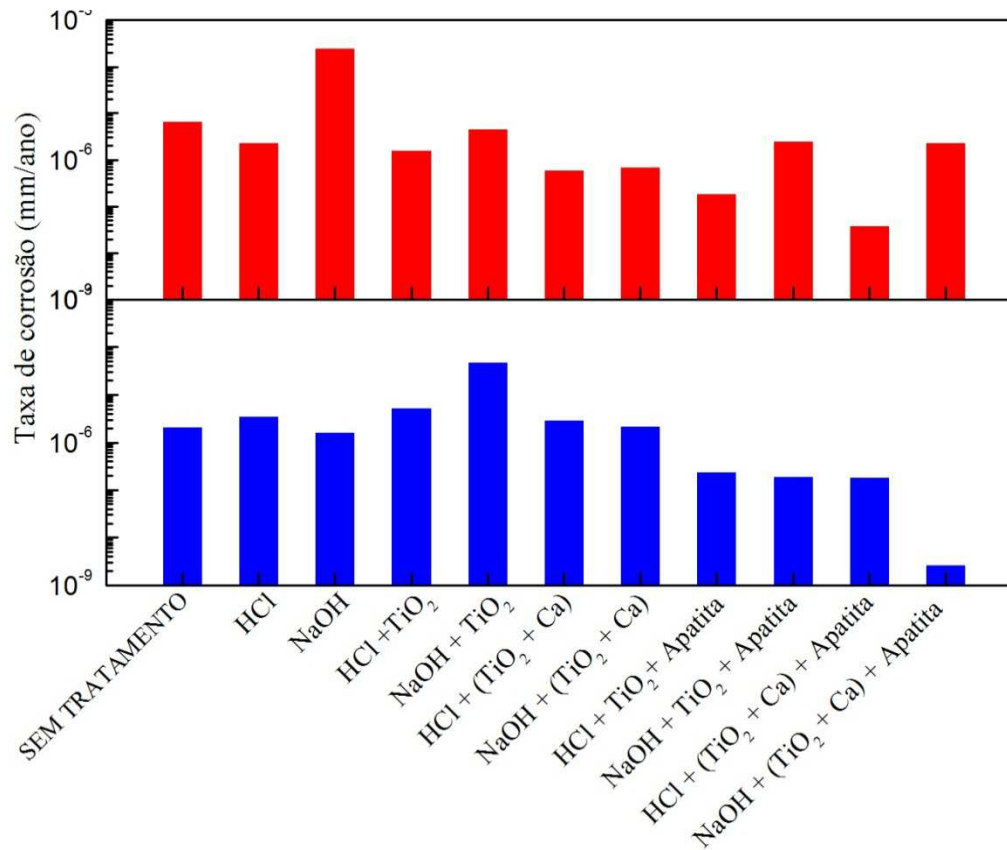


Figura 4.55. Taxa de corrosão de Ti c.p. e liga Ti6Al4V, determinados por estudo eletroquímico a 25°C, em função das modificações feitas nos metais.

IV.8. Teste de viabilidade celular

O teste de viabilidade foi conduzido sobre as amostras de Titânio comercialmente puro, Ti c.p., e sobre a liga de titânio, Ti6Al4V, e os resultados estão mostrados na Figura 4.56 e Figura 4.57, respectivamente. O teste foi feito em duplicata para o Ti c.p. e em triplicata para Ti6Al4V.

Observa-se que a viabilidade das células de fibroblastos L929 sobre o Ti c.p. somente lixado (sem nenhum tipo de tratamento) foi por volta de 85% em relação ao controle negativo após 72h de contato com a amostra, contra viabilidade de 105% sobre a liga nas mesmas condições de modificação; quando o Ti c.p. foi tratado com HCl, a viabilidade aumentou para 93% enquanto que para a liga tratada com HCl, ela foi de 80%; o Ti c.p. tratado com NaOH permitiu um crescimento de 91%, enquanto que para a liga, de 85%. Percebe-se que, para a liga, quando as superfícies foram tratadas quimicamente, o crescimento foi suprimido enquanto para o Ti c.p. pareceu não interferir negativamente no crescimento.

A quantidade de células viáveis foi maior para a liga que em Ti c.p. sem modificação superficial, apesar da maior rugosidade (área superficial) do último. De fato, a literatura cita que a liga é mais resistente à corrosão que Ti c.p., porém que se desgasta com maior facilidade. Neste caso pode liberar íons que são tóxicos (BROWNE e GREGSON, 2000). Provavelmente, os tratamentos químicos proporcionam essa liberação, diminuindo o crescimento celular.

Quando a camada intermediária de TiO_2 , com e sem cálcio, foi depositada sobre o Ti c.p., o crescimento celular piorou ligeiramente, sendo que foi pior quando o Ti c.p. foi tratado previamente com HCl. A presença de cálcio também não favoreceu o crescimento. Isso pode ser atribuído à diminuição na rugosidade (área superficial), principalmente na presença de cálcio, conforme foi observado nas imagens por MEV dessas amostras (seção III.3). Para a liga houve melhora de uma forma geral. Isso pode ser atribuído à formação de barreira para os íons tóxicos pela camada intermediária uma vez que a mudança na rugosidade não foi tão significativa.

Quando a apatita foi depositada sobre a camada intermediária, houve uma melhora no crescimento de forma geral se o substrato era de Ti c.p.. O crescimento foi ligeiramente melhor quando o substrato foi tratado com NaOH. As imagens por MEV mostrou que a precipitação de apatitas é mais intensa quando o substrato é tratado com NaOH ou quando o cálcio está na camada intermediária, proporcionando rugosidade (maior aderência celular), além do contato com apatitas. Entretanto, a viabilidade diminuiu sensivelmente quando o substrato era liga, sendo que a diminuição foi maior para as ligas que foram tratadas com HCl. Provavelmente, o NaOH proporcionou uma camada intermediária mais espessa, o que serviu de barreira para a difusão de íons. O resultado desfavorável para a liga com esse recobrimento pode ter sido causado pela temperatura. A temperatura de $700^{\circ}C$ pode ter aumentado a difusão de íons tóxicos para a superfície, aumentando seu contato com as células. Estes resultados reforçam os obtidos em EDX, quando mostraram alterações na proporção da fase beta. O mesmo não foi observado para o Ti c.p., uma vez que não possui estes íons, corroborando com essa hipótese.

O crescimento celular foi favorecido quando as amostras foram recobertas com a camada intermediária de titânia contendo cálcio. Vários autores como Kim (1996), Kokubo (1999), Almeida (2007), Otshu (2008) e Inoue (2009) relataram que a presença do cálcio causa maior precipitação de apatitas e que esta ativa a osteogênese resultando em uma melhor resposta biológica (KIM, 1996; KOKUBO, 1999; ALMEIDA, 2007; OHTSU, 2008; INOUE, 2009).

Outro ponto levantado acima, de que as amostras tratadas quimicamente pelo NaOH apresentaram melhor resposta biológica quando comparadas com as tratadas com HCl, os mesmos autores assim como Yamaguchi et. al, citam que o NaOH formam espécies hidroxiladas contendo sódio que ao tratar termicamente são transformadas em titanatos de sódio que, assim como o cálcio, promovem uma maior precipitação das apatitas (YAMAGUCHI, et. al, 2009). Portanto, além de constituir uma barreira, essa contribuição deverá ser considerada.

De uma forma geral não houve diferenças significativas entre os tratamentos, ou seja as modificações não alteram a boa viabilidade celular que o metal já apresenta.

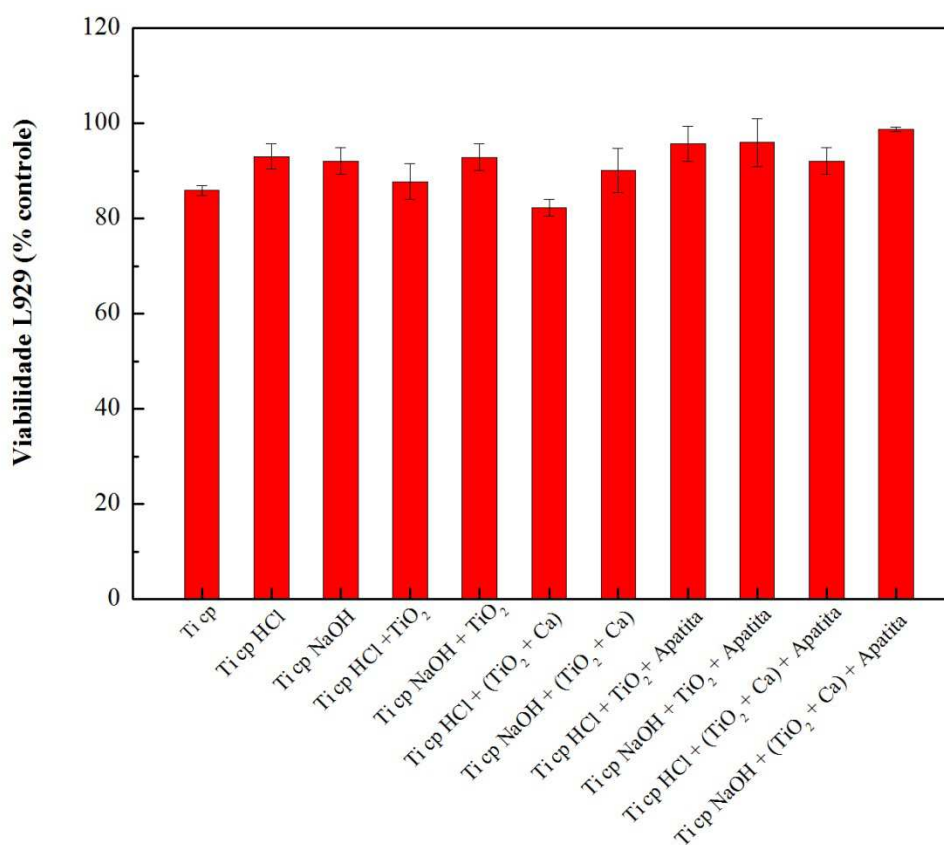


Figura 4.56. Viabilidade das células L929 cultivadas por 72h sobre Ti c.p.: influência das modificações superficiais.

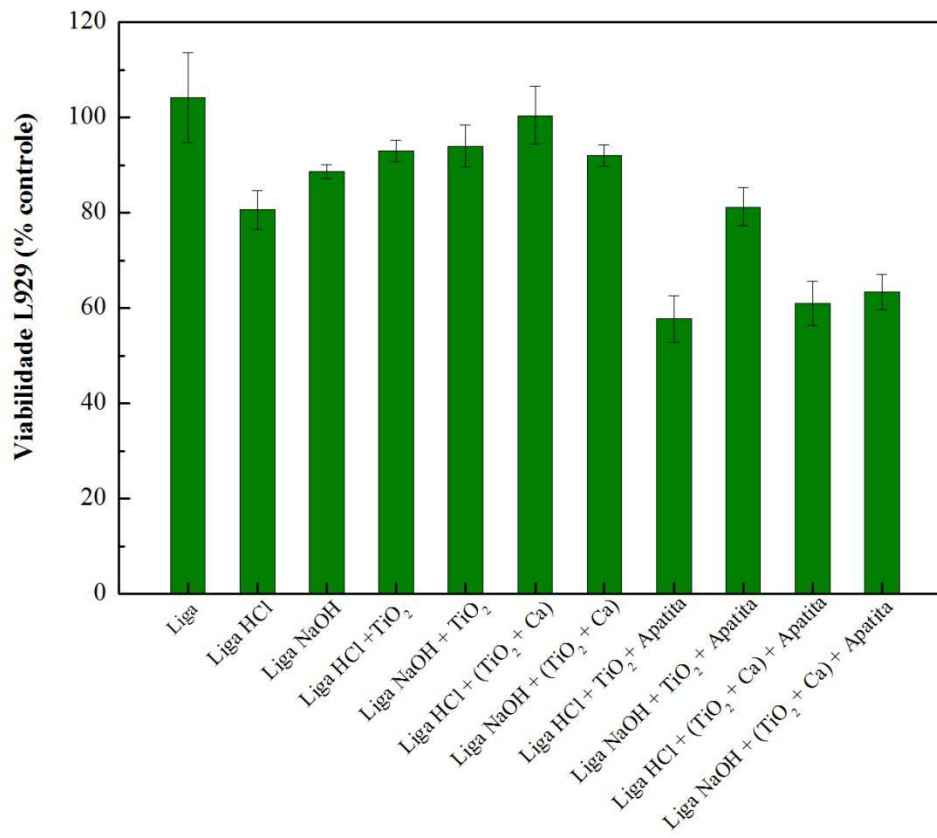


Figura 4.57. Viabilidade das células L929 cultivadas por 72h sobre liga Ti6Al4V: influência das modificações superficiais.

V. CONCLUSÃO

Este projeto teve por objetivo modificar a superfície da liga Ti6Al4V pela deposição de filmes finos de TiO₂, contendo ou não cálcio, via método sol-gel e posterior recobrimento com apatita pelo mesmo método de deposição. As mesmas modificações foram feitas para Ti c.p. para comparação. Diante disso, as conclusões foram:

O método sol-gel desenvolvido neste trabalho, associado à técnica de imersão e tratamento térmico, foi adequado para recobrir Ti c.p. e liga de Ti6Al4V com filmes de óxido de titânio e apatita com boa adesão no substrato.

O substrato influencia na estrutura cristalográfica dos materiais do filme, mostrando a extensão da interação entre os materiais do substrato e filme. A camada intermediária de titânia é constituída de fases anatásio e rutilo quando é depositada sobre Ti c.p. e predominantemente rutilo, quando depositada sobre a liga. A presença de cálcio nesta camada diminuiu a temperatura de transição de anatásio para rutilo bem como promoveu a precipitação de hidroxiapatita.

A susceptibilidade à corrosão depende dos parâmetros Potencial de corrosão (E_{corr}) e da Taxa de corrosão (C_r) e analisando os dois parâmetros juntos é possível notar uma tendência a menor taxa de corrosão e maior potencial para as amostras que foram recobertas até a última camada.

Nos testes de viabilidade o Ti.c.p. tem bons resultados e parece que as modificações não interferem significativamente. Já para a liga o recobrimento intermediário parece ser favorável para o crescimento celular. Após essa camada ficou evidente que houve uma tendência a diminuição do crescimento.

VI. BIBLIOGRAFIA

ABBASI, F; MIRZADEH, H; SINJOO, M. Hydrophilic interpenetrating polymer networks of poly(dimethyl siloxane) (PDMS) as biomaterial for cochlear implants. **Journal of biomaterials Science-polymer edition**. v. 17, p. 341-355, 2006.

AGINS, H. J; ALOCK, N. W.; BANSAL, M.; SALVATI, E. A.; WILSON, P. D.; PELLICI, J.; BULLONUGH, P. G. Metallic wear in failed titanium alloy total hip replacements – a histological and quantitative analysis **Journal of Bone and Joint Surgery A**, v. 70, n. 3, p.347-356, 1988.

AHN, H; LEE, D ; MOON,C.H; LEE,K.M ; LEEK. A study about the bio-compatibility of Ti-8Ta-3Nb alloys with surface modification. **Surface & Coatings Technology**.V. 202 p.5779–5783, 2008.

ALEM, A; SARPOOLAKY, A; KESHMIRI, M. Sol-gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications. **Ceramics International**. v. 35 p.1837–1843, 2009.

ALMEIDA FILHO, E.; ASSIS, C. M.; VERCIK, L. O.; GUASTALDI, A. C.; Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-c.p. modificada por aspersão térmica, **Química Nova**, v.30(5), p.1229-1232, 2007.

AMARAVATHY, P; ROSE, C; SATHIYANARAYANAN,S; RAJENDRAN,N. Evaluation of in vitro bioactivity and MG63 osteoblasts cell response for TiO₂ coated magnesium alloys. **Journal of Sol-Gel Science Technology**. vol 64, pag 694-703. 2012.

APARECIDA, A H; FOOK, M V L; DOS SANTOS, M L; GUASTALDI, A C. Estudo da influência dos ions K⁺, Mg²⁺, SO₂-4 e CO₂-3 na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP). **Química Nova** V. 30, N°4 p.892-896, 2007.

ARCOS, D; IZQUIERDO-BARBA, I; VALLET-REGI, M. Promising trends of bioceramics in the biomaterials field. *Journal of Materials Science - Materials in Medicine*. v. 20 p. 447-455. 2009.

ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G.; SHEN, J.; MA, J. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. **Journal Materials Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 211-218, 2002.

BAJGAI, M.P; PARAJULI, D.C; PARK, S.J; CHU, K.H; KANG, H.S; KIM, H.Y. In vitro bioactivity of sol-gel-derived hydroxyapatite particulate nanofiber modified titanium. **Journal of Materials Science -Materials in Medicine**, v.21, p. 685-694, 2010.

BALAMURUGAN, A; BALOSSIER, G; MICHAEL, J; FERREIRA, J.M.F. Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy. **Electrochimica Acta**. v.54, p.1192-1198. 2009.

BALAMURUGAN, A; KANNAN, S; RAJESWARI, S. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications – in vitro study. **Trends Biomaterials Artificial Organs**, v. 16, n. 1, p. 18-20, 2002.

BASZKIEWICS, J.; KRUPA, D.; KOZUBOWSKI, J. A.; RAJCHEL, B.; LEVANDOWSKA-SZUMIEL, M.; BARCZ, A.; SOBCZAK, J. W.; KOSINSKI, A.; Chróścicka, A. The effect of sodium-ion implantation on the properties of titanium. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.19, p.3081-3091, 2008.

BAUER, J.R.O. Propriedades Mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes. 2007. 62f. **Tese (Doutorado em Odontologia) Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo**. São Paulo, 2007.

BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; TAKIKAWA, H. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition. **Thin Solid Films**, v. 360, n. 1-2, p. 241-240, 2000.

BERSANI, D; CAPELLETTI, R; LOTTICI, P.P. Anatase to rutile phase transformations in K-doped TiO₂ prepared by sol gel. In: Proceedings of the 13Th International conference on defects in insulating materials. **Materials Science Forum**. WAKE FOREST UNIV, WINSTON SALEM, NC v. 239-2 p. 87-90, 1997.

BLACKWOOD, D.J. Biomaterials: Past successes and future problems. **Corrosion Reviews**. v.21 , p. 97-124. 2003

BLOCK, M. S.; FINGER, I. M.; FONTENOT, M. G. Loaded hydroxyapatite coated and grit blasted titanium implants in dogs. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, Carol Stream, v. 4, p. 219-225, 1989.

BOYD, A.R.; DUFFY, H.; McCANN, R.; MEENAN, B.J.; Sputter deposition of calcium phosphate/titanium dioxide hybrid thin films, **Materials Science and Engineering C**, 28,

228-236, 2008.

BRAEM, A; MATTHEYS, T; NEIRINCK, B; CEH, M; NOVAK, S; SCHROOTEN, J; VAN DER BIEST, O; VLEUGELS, J. Bioactive glass–ceramic coated titanium implants prepared by electrophoretic deposition. **Materials Science and Engineering C**. v. 32, p.2267-2273, 2012.

BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W.; **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 881 p. 1990.

BROWNE, M.; GREGSO, P. J. Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release. **Biomaterials**. v. 21, n. 4, p. 385-392, 2000.

BYUN, C; JANG, J.W; KIM, I.T; HONG, K.S; LEE, B-W. Anatase – to rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD. **Materials Research Bulletin**. v. 32, No. 4. p. 431-440,1997.

CALLISTER, W.D. Fundamentals of materials Science and engineering. **7^oed. Utah: John Wiley & Sons**, 2007.

CASALETTO, M. P.; INGO, G. M.; KACIULIS, S.; MATTOGNO, G.; PANDOLFI, L.; SCAVIA, G. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. **Applied Surface Science**, v. 172, n. 1-2, p. 167-177, 2001.

CHAI, C. S.; BEN-NISSAN, B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 10, n. 8, p. 465-499, 1999.

CHAWLA, K. Biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine: Treatment of musculoskeletal injury and disease. **Materials Science & Engineering A**, v. 557, p. 45-53, 2012.

CHEN, C. H.; KELDER, E. M.; SCHOONMAN, J. Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 342, n. 1-2, p. 35-41, Mar. 1999.

CHOE, H. C.; SAJI, W. S.; KO, Y. M.; Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical applications, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, 19, 862-865, 2009.

CIOBANU, G.; CARJA, G.; CIOBANU, O.; Structural characterization of hydroxyapatite layer coating on titanium supports. **Surface & Coatings Technology**, 202, 2467-2470, 2008.

DAVIS, R. R.; LOCKWOOD, P. E.; HOBBS, D. T.; MESSER, R. L. W.; PRICE, R. J.; LEWIS, J. B.; WATAHA, J. C. In Vitro Biological Effects of Sodium Titanate Materials, **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 83B, p. 505-511, 2007.

DESTEFANI, J. D. Introduction to titanium and titanium alloys. In: AST INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. **2nd ed. Ohio: ASM International**, p. 586-591, 1992. (ASM Handbook, v. 2).

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DIMITRIEVSKA, S.; PETIT, A.; AJJI, A.; BUREAU, M. N.; YAHIA, L'H. Biocompatibility of novel polymer-apatite nanocomposite fibers, **Journal of Biomedical Materials Research Part A**. v. 84A p.44-53, 2008.

DONATO, T. A. G.; ALMEIDA, L. H.; NOGUEIRA, R. A.; NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R.; CARAM, R.; SCHNEIDER, S. G.; SANTOS Jr, A. R.; Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial, **Materials Science and Engineering C**, 29, 1365-1369, 2009.

DRNOVSEK, N; DANEU, N; RECNIK, A; MAZAJ, M; KOVAC, J; NOVAK, S. Hydrothermal synthesis of a nanocrystalline anatase layer on Ti6Al4V implants. **Surface & Coating Technology**. vol 203, pag. 1462-1468. 2009.

DURDU, S; DENIZ, O.F; KUTBAY, I;USTA, M. Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**. v.551, p. 422-429. 2013.

ERGUN, C.; LIU, H.N.; HALLORAN, J.W; WEBSTER, T.J. Increased osteoblast adhesion on nanograined hydroxyapatite and tricalcium phosphate containing calcium titanate. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**. v.80A p.990-997, 2007.

FIERRO, J. L. G., Spectroscopic Characterization of Heterogeneous **Catalysts-Part A: Methods of Surface Analysis**, 2009.

FLORÊNCIO, O; SILVA JR, P.S; RIBEIRO, R; CHAVES, J.M; SÁ F.H; MELO, F.X; SCHNEIDER, S.G. Effect of different annealing on the anelastic relaxation in Ti-13Nb-13Zr alloy. **Materials Science and Engineering A** . 521-522 p.351-353, 2009.

- FU, T.; LIU, B. G.; ZHOU Y. M.; WU X. M. Sol-gel titania coating on NiTi alloy with a porous titania film as interlayer. **Journal Sol-gel Science Technology** 38 p.307 – 311. 2011
- FUJIBAYASHI, S.; NEO, M.; KIM, H.M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Osteoinduction of bioactive titanium metal. **Bioceramics 16 Book Series: Key Engineering Materials**. V. 254-2 p. 953-956, 2004
- GAN, L.; PILLIAR, R. Calcium phosphate sol-gel-derived thin films on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part I: Synthesis and characterization. **Biomaterials**, v. 25, n. 22, p. 5303-5312, 2004.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K.; Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Material Science**, V.54, p.397-425, 2009.
- GODLEY, R.; STAROSVETSKY, D; GOTMAN, I. Corrosion behavior of a low modulus b-Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. **Journal of Materials Science -Materials in Medicine**.v.17 p.63-70. 2006.
- GODLEY, R; STAROSVETSKY, D; GOTMAN, I. Corrosion behavior of a low modulus b-Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. **Journal of Materials Science -Materials in Medicine**. v.17 p.63-70. 2006.
- GONZALES-MCQUIRE, R.; TSETSEKOU, A.; Hydroxyapatite-biomolecule coating on titanium surface, **Surface & Coatings Technology**, 203, 186-190, 2008.
- GUPTAA, S.; SINGHA, J; ANBALAGAN, K; KOTHARIA, P; BHATIAA, R. R; MISHRAB, P.K; MANJULADEVIC, V; GUPTAC, R. K; AKHTARA, J. Synthesis, phase to phase deposition and characterization of rutile nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) thin films. **Applied Surface Science**. v.264 p.737- 742, 2013.
- GURGEL, J. L. Respostas ósseas a cargas mecânicas. **Trabalho apresentado para obtenção do grau de Licenciado em Educação Física**. Rio de Janeiro 2002.
- HAENLE, M.; LINDNER, T.; ELLENRIEDER, M.; WILLFAHRT, M.; SCHELL, H.; MITTELMEIER, W.; BADER, R. Bony integration of titanium implants with a novel bioactive calcium titanate (Ca₄ Ti₃ O₁₀) surface treatment in a rabbit model. **Society for Biomaterials**. 2012.
- HAN, J. Y.; YU, Z. T.; ZHOU, L.; Hydroxyapatite/titânia composite bioactivity coating processed by sol-gel method, **Applied Surface Science**, 255, 455-458, 2008.

HARHAJI, L.; ISAKOVIC, A.; VUCICEVIC, L.; JANJETOVIC, K.; MISIRKIC, M.; MARKOVIC, Z.; TODOROVIC-MARKOVIC, B.; NIKOLIC, N.; VRANJES-DJURIC, S.; NIKOLIC, Z.; TRAJKOVIC, V. Modulation of Tumor Necrosis Factor-mediated Cell Death by Fullerenes, **Pharmaceutical Research**, v. 25(6), p. 1365-1376, 2008.

HE, G.; HU, J.; WEI, J. H.; LIANG, X. H.; LUO, E.; Surface modification of titanium by nano-TiO₂/HA bioceramic coating, **Applied Surface Science**, 255, 442-445, 2008.

HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v. 19, n. 16, p. 1419-1423, 1998.

HOBKIRK, J.A; BROUZIOTOU DAVA, E. The influence of occlusal scheme on masticatory forces using implant stabilized bridges. **Journal of Oral Rehabilitation**.V. 23 p. 386-391. 1996

HODGSON, A. W. E.; MUELLER, Y.; FORSTER, D.; VIRTANEN, S. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 12, p. 1913-1923, 2002.

HOSHIKAWA, Y.; YASUDA, E.; ONOKI, T.; AKAO, M.; TANABE, Y.; Bioactive coating on titanium using calcium-containing methylsiloxane, **Surface and Coatings Technology**, 203, 52-58, 2008.

HSU, H. C.; Wu, S. C.; Yang, C. H.; Ho, W. F.; ZrO₂/hydroxyapatite coating on titanium by electrolytic deposition, **J. Mater Sci: Mater Med**, 20, 615-619, 2009.

HWANG, K.; LIM, Y. Chemical and structural changes of hydroxyapatite films by using a sol-gel method. **Surface & Coating Technology**, v. 115, n. 2-3, p. 172-175, Jul. 1999.

HWANG, K.; SONG, J.; KANG, B.; PARK, Y. Sol-gel derived hydroxyapatite films by using a sol-gel method. **Surface & Coating Technology**, v. 123, n. 2-3, p. 252-255, 2000.

IM, K. H.; LEE, S. B.; KIM, K. M.; LEE, Y. K.; Improvement of bonding strength to titanium surface by sol-gel derived hybrid coating of hydroxyapatite and titânia by sol-gel process, **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.1135-1138, 2007.

INOUE, M.; RODRIGUEZ, A. P.; TAKAGI, T.; KATASE, N.; KUBOTA, M.; NAGAI, N.; NAGATSUKA, H.; INOUE, M.; NAGAOKA, N.; TAKAGI, S.; SUZUKI, K.; Effect of a new titanium coating material (CaTiO₃-aC) prepared by thermal decomposition method on osteoblastic cell response, **Journal of Biomaterials Applications**, v.24, p.657-672, 2009.

JENKINS, R. Instrumentation In: BISH, D.L; POST J.E. **Modern Powder Diffraction. Mineralogy Society America: Reviews in Mineralogy**. v.20 p.19-43, 1989.

KAI LU, T. C.; FU, X.; HENG, B.C.Differentiated Fibroblastic Progenies of Human Embryonic Stem Cells for Toxicology Screening, **Cloaning and stem cells**.v.10(1),p.1-9, 2008.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F.The corrosion of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, v. 20, n. 7, p. 631-637, 1999.

KIM, D-H.;LEE, S-H.;KIM, K-N.; KIM, K-M.; SHIM, I-B.;LEE, Y-K. Cytotoxicity of ferrite particles by MTT and agar diffusion methods for hyperthermic application, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v.293 p.287–292, 2005

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T.; Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. **Journal of Biomedical. Materials Research**, v.32, 409. 1996.

KLINKAEWNARONG, J; SWASITANG, E; MASINGBOON,C; SERAPHIN, S; MAENSIRI, S. Synthesis and characterization of nanocrystallineHAp powders preparedby using aloe vera plant extracted solution. **Current Applied Physics** V.10 p.521–525, 2010.

KOKUBO, T.; **Biomaterials**, 12, 155, 1991.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; MIYAJI, F.; TAKADAMA, H.; MIYAZAKI, T.; Ceramic–metal and ceramic–polymer composites prepared by a biomimetic process. **Composites, Part A**, v.30, 405, 1999.

KOKUBO, T; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**.v.27 p. 2907–2915. 2006.

KOSTORYZ, E.L.; ZHU, Q.; ZHAO, H.; GLAROS, A.G.;EICK, J.D. Assessment of cytotoxicity and DNA damage exhibited by siloranes and oxiranes in cultured mammalian cells, **Mutation Research**,v.634 p. 156–162, 2007.

KUMAR, V; GILL, K.D. Aluminium neurotoxicity: neurobehavioural and oxidative aspects (Review). **Archives of toxicology**. V. 83 p 965-978 , 2009.

- KURELLA, A; DAHOTRE, N.B. Review Paper: Surface modification for bioimplants: The role of laser surface engineering. **Journal of biomaterials applications**. v.20, p. 5-50. 2005
- LEE, B.C; SHIN, E.S; KIM, T.N; BALAKRISHNAN, A. Sol-gel derived hydroxyapatite/calcium titanate coatings on Ti6Al4V alloy. **Materials Science and Technology**. V. 24 p.250-252, 2008.
- LEE, C.; CHOI, H.; LEE, C.; KIM, H. Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 173, n. 2-3, p. 192-200, 2003.
- LEGEROS, J. P. Dense hydroxyapatite. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. (Ed.). An introduction to bioceramics. **Singapore: World Scientific**, 1993. p. 139-180.
- LI, C.; ZHENG, Z.; ZHANG, F.; LIU X. TiO₂-x films prepared by ion assisted deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 169, n. 1-4, p. 21-25, 2000.
- LIU, D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 691-698, 2002a.
- LIU, D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. Structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 23, n. 7, p. 1679-1687, 2002b.
- LIU, P; LIU, H; LIU, G; YAO,K; LV, W. Preparation of TiO₂ nanotubes coated on polyurethane and study of their photocatalytic activity. **Applied Surface Science**. v.258, p. 9593–9598. 2012.
- LIU, X. J.; YANG, Z. D.; SHI, F.; CAI, J. Y. Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. **Thin Solid Films**, v. 429, n. 1-2, p. 225-230, 2003.
- LONG, M.; RACK, H. J. Review. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.
- MAO, C.; LI, H.; CUI, F.; MA, C.; FENG, Q. Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization. **Journal of Crystal Growth**, v. 206, n. 4, p. 308-321, 1999.
- MATSUNO, H.; YOKOYAMA, A.; WATARI, F.; UO, M.; KAWASAKI, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants: titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, v. 22, n. 11, p. 1253-1262, 2001.

MAVIS, B.; TAS, C. Dip coating of calcium hydroxyapatite on Ti-6Al-4V substrates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 989-991, 2000.

METIKOS-HUKOVIC, M.; TKALCEC, E.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite. **Surface&Coatings Technology**, v. 165, n. 1-3, p. 40-50, 2003.

MISCH, C. Implantes Dentários Contemporâneos. **1a Edição**, Cap. 20-23, 2000.

MONTENERO, A; GNAPPI, G; FERRARI, F; CESARI, M; SALVIOLI, E; MATTOGNO, L; KACIULIS, S; FINI, M. Sol-gel derived hydroxyapatite coating on titanium substrate. **Journal of Materials Science**. V. 35 p.2791-2797, 2000.

NAG, S; BANERJEE, R; FRASER, H.L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**. V. 25 p. 357-362, 2005.

NARAYANAN, R.; KWON, T. Y.; KIM, K. H.; Direct nanocrystalline hydroxyapatite formation on titanium from ultrasonated electrochemical bath at physiological pH, **Materials Science and Engineering C**, 28, 1265-1270, 2008.

OHTSU, N.; ABE, C.; ASHINO, T.; SEMBOSHI, S.; WAGATSUMA, K.; Calcium-hydroxide slurry processing for bioactive calcium-titanate coating on titanium, **Surface & Coating Technology**, v.202, p.5110-5115, 2008.

OKASAKI, Y; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vivo. **Biomaterials**. V.26 p.11-21. 2005.

PARK, E.; CONDRATE, R. A. Graded coating of hydroxyapatite and titanium by atmospheric plasma spraying. **Materials Letters**, v. 40, n. 5, p. 228-234, 1999.

PARK, J. B. Biomaterials science and engineering. New York: Plenum Press, 326 p. 1984.

QI, G.; ZHANG, S.; KHOR, K. A.; WENG, W.; ZENG, X.; LIU, C.; Na interfacial study of sol-gel-derived magnesium apatite coating on Ti6Al4V substrates, **Thin Solid Films**, 516, 5172-5175, 2008.

QUAN, R.; YANG, D.; YAN, J.; LI, W.; WU, X.; WANG, H.; Preparation of graded zircônia-CaP composite and studies of its effects on rat osteoblast cell in vitro, **Materials Science and Engineering C**, V.29, p.253-260, 2009.

- RAKNGARM, A.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y.; Formation of hydroxyapatite layer on bioactive Ti and Ti-6Al-4V by simple chemical technique, **J. Mater Sci: Mater Med**, 19, 1953-1961, 2008.
- RATH, P, C; BESRA, L; SINGH, B, P; BHATTACHARJEE, S. titania /hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies . **Ceramics International**. v. 38, p.3209-3216, 2012
- RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. An introduction to materials in medicine. **San Diego: Academic Press**, 484 p. 1996.
- RAVELINGIEN, M; HERVENT, A.S; MULLENS, S; LUYTEN, J; VERVAET, C; REMON, J.P . Influence of surface topography and pore architecture of alkali-treated titanium on in vitro apatite deposition. **Applied Surface Science** V. 256 p. 3693-3697 MAR 15 2010.
- REMES, A; WILLIAMS, D F. Review: Immune response in biocompatibility. **Biomaterials** V. 13 N°11 p. 731-743, 1992.
- RIBEIRO, A.L.R; CARAM, R; CARDOSO, F.F; FERNANDES, R.B; VAZ, L.G Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti-35Nb-5Zr and Ti-35Nb-10Zr casting alloys **Journal of Materials Science-Materials in Medicine** V. 20 p. 1629-1636, 2009.
- RIBEIRO, A.L.R; CARAM, R; CARDOSO, F.F; FERNANDES, R.B; VAZ, L.G Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti-35Nb-5Zr and Ti-35Nb-10Zr casting alloys **Journal of Materials Science - Materials in Medicine** V. 20 p. 1629-1636 2009.
- RIBEIRO, E.S; FRANCISCO, M.S.P; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J.E. Principios Básicos de XAS e XPS. Chemkeys. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 2003.
- RICHARD, C; KOWANDY,C; LANDOULSI, J; GEETHA, M; RAMASAWMY, H. Corrosion and wear behavior of thermally sprayed nano ceramic coatings on commercially pure Titanium and Ti-13Nb-13Zr substrates. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. vol 28, pag 115-123. 2010
- RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 10, p. 65-71, 1969.

RIZZO, A.; MIRENGHI, L.; QUIRINI, A.; SCAGLIONE, S. Synthesis of stoichiometric titania films by oxygen ion assistance of growing titanium. **Surface & Coating Technology**, v. 91, n. 3, p. 153-157, 1997.

ROBIN, A.; CARVALHO, O. A. S.; SCHNEIDER, S. G.; SCHNEIDER, S. Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution. **Materials and Corrosion**, V.59, p.929-933, 2008.

ROBIN, A.; CARVALHO, O. A. S.; SCHNEIDER, S. G.; SCHNEIDER, S. Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution. **Materials and Corrosion**, V.59, p.929-933, 2008.

RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O.; WENDHAUSEN, P.A.P.; Análise Térmicas – Departamento de Engenharia de Mecânica, **Curso de Graduação em Engenharia de Materiais**, Caracterização de Materiais III, Belo Horizonte, 2007.

ROEST, R. LATELLA, B.A; HENESS, G; BEN-NISSAN, B. Adhesion of sol-gel derived hydroxyapatite nanocoatings on anodized pure titanium and titanium (Ti6Al4V) alloy substrates. **Surface & Coating Technology**. vol 205, pag 3520-3529. 2011.

ROGERS, S.D.; HOWIE, D. W.; HAYNES, D. R.; PEARCY, M. J. The in vitro response to particulate titanium alloy, **Medical applications of titanium and its alloys**. USA:ASTM, 1996. p. 297-305.

ROLAND, T; PELLETIER, H; KRIER, J. Scratch resistance and electrochemical corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V in simulated physiological media. **Journal of applied electrochemistry**. v. 43, p. 53-63, 2013.

SAMUNEVA, B; KOZHUKHAROV, V; TRAPALIS, CH; KRANOLD, R. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings: Part I Preparation and structure. **Journal of Materials Science**. v. 28. p. 2353-2360, 1993.

SARMIENTO, A; ZYCH, G.A; LATTA, L.L.P; TARR, R.R. Clinical Experiences with a Titanium Alloy Hip Prosthesis: A Posterior Approach. **Clinical Orthopaedics & Related Research**. v144, p.166-173. 1979.

SCHNEIDER, S; SCHNEIDER, S.G.; RODRIGUES, S.; PIRES, C. Z. **Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas de ligas Ti-XNb-13Zr**. Apresentado em: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

SHAPIRA, L; KLINGER, A; TADIR, A; WILENSKY, A; HALABI, A. Effect of niobium-containing titanium alloy on osteoblast behavior in culture. **Clinical Oral Implants Research**.V.20 p. 578–582, 2009.

SHAPIRA, L; KLINGER, A; TADIR, A; WILENSKY, A; HALABI, A. Effect of niobium-containing titanium alloy on osteoblast behavior in culture. **Clinical Oral Implants Research**. V.20 p. 578–582, 2009.

SIDDARTHAN, A; SAMPATH KUMAR, T.S; SESHADRI, S.K.In situ composite coating of titania–hydroxyapatite on commercially pure titanium by microwave processing. **Surface & Coatings Technology**, v.207, p. 1755–1763, 2010

SINGH, S.P; PAL, K; TARAFDER, A; DAS, M; ANNAPURNA,K; KARMAKAR,B. Effects of SiO₂ and TiO₂ fillers on thermal and dielectric properties of eco-friendly bismuth glass microcomposites of plasma display panels. **Bulletin of material science**.V. 33 (1), p. 33–41. 2010.

SLOKAR, L; MATKOVIC, T; MATKOVIC, P. Alloy design and property evaluation of new Ti–Cr–Nb alloys. **Materials and Design**, v. 33, p. 26-30, 2012.

STORZ, O.; GAUSTHUBER, H.; WOYDT, M. Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1}). **Surface & Coating Technology**, v. 140, n. 2, p. 76-81, 2001.

TADDEI, E.B, HENRIQUES, V.A.R , SILVA, C.R.M , CAIRO,C. A. A, M.C. BOTINO, Ensaio de citotoxicidade e influência do tratamento de solubilização na microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para potenciais aplicações ortopédicas , **Revista Matéria**, v 12, n 1, pp 120- 127, 2007.

TANG, H.; WANG, F. Synthesis and properties of CaTiO₃-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation. **Material Letters**, v.93, p.427 – 430, 2012.

THOMAS, K. A.; KAY, J. F.; COOK, S. D. The effect of surface macrotexture and hydroxylapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 21, n. 12, p. 1395-1414, 1987.

VALLET-REGÍ, M.; CALBET-GONZÁLEZ, J. M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 1-31, 2004.

VARGAS, S; ARROYO, R; HARO, E. Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method. **Journal of Materials Research**. v.14, p. 3932-3937. 1999.

VENZ, P.A; FROSTA, R.L; BARLETT, J.R; WOOLFREY, J.L; KLOPROGGE, J.T. Thermal transformations of titania hydrolysates prepared from tetraisopropoxytitanium(iv). **Thermochimica Acta**. v.346. p.73–82. 2000.

WANG, X.; ZHANG, F.; ZHENG, Z.; CHEN, L.; WANG, H.; LI, C.; LUI, X. Chemical composition and structure of titanium oxide films deposited on LTI-carbon by IBED. **Thin Solid Films**, v. 365, n. 1, p. 94-98, 2000.

WANG, X.J; LI, Y.C; LIN, J.G; YAMADA, Y; HODGSON, P.D; WEN C.E. In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies **Acta Biomaterialia**. V. 4 p. 1530-1535, 2008.

WILLIAMS, D. F. Definitions in biomaterials: proceeding of a consensus conference of the european society for biomaterials, Chester. **Progress in biomedical engineering**. Elsevier, Amsterdam. 1987.

WOO, K. D.; KANG, D. S.; MOON, M. S.; KIM, S. H.; LIU, Z. G.; OMRAN, A. N.; **Korean Journal of Metals and Materials**, 48(4), 369-375, 2010.

YAMAGUCHI, S.; TAKADAMA, H.; MATSUSHITA, T.; NAKAMURA, T.; KOKUBO, T.; Cross-sectional analysis of the surface ceramic layer developed on Ti metal by NaOH-heat treatment and soaking in SBF, **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 117(1370), 1126-1130, 2009.

YANG, C; FAN, H; QIU, S; XI, Y; CHEN, Effects of thermal expansion coefficient mismatch on structure and electrical properties of TiO₂film deposited.Surface **Review and Letters**, Vol. 15, No. 4, p.487–491, 2008.

YANG, Y. C; CHANG, E. Residual stress in plasma-sprayed hydroxyapatite coating measured by the material removal method. **Journal of Materials Science Letters**, V. 22(13), p.919–922, 2003.

ZAVERI, N.; MC EWEN, G. D.; KARPAGAVALLI, R.; ZHOU, A. Biocorrosion studies of TiO₂ nanoparticle-coated Ti–6Al–4V implant in simulated biofluids. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 12 , p. 1609–1623 , 2010.

ZHANG, E.; ZOU, C.; YU, G. Surface microstructure and cell biocompatibility of silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate prepared by a biomimetic process. *Materials Science and Engineering C*. V.29 p.298–305, 2009a

ZHANG, F.; JIN, S.; MAO, Y.; ZHENG, Z.; CHEN, Y.; LIU, X. Surface characterization of titanium dioxide synthesized by ion beam enhanced deposition. *Thin Solid Films*, v. 310, n. 1-2, p. 29-33, Nov. 1997.

ZHANG, E.; ZOU, C.; ZENG, S.; Preparation and characterization of silicon-substituted hydroxyapatite coating by a biomimetic process on titanium substrate, *Surface & Coating Technology*, 203, 1075-1080, 2009a.

ZHANG, E.; ZOU, C.; YU, G.; Surface microstructure and cell biocompatibility of silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate prepared by a biomimetic process, *Materials Science and Engineering C*, 29, 298-305, 2009b.

ZHENG, M.; FAN, D.; LI, X. K.; LI, W. F.; LIU, Q. B.; ZHANG, J. B.; Microstructure and osteoblast response of gradient bioceramic coating on titanium alloy fabricated by laser cladding, *Applied Surface Science*, V.255, p.426-428, 2008.

ZHOU, X; SIMAN, R; LU, L; MOHANTY, P. Argon atmospheric plasma sprayed hydroxyapatite/Ti composite coating for biomedical applications. *Surface & Coatings Technology*. v. 207, p.343- 349. 2012.

ZHU, Y. C.; DING, C. X. Plasma spraying of porous nanostructured TiO₂ film. *Nanostructured Materials*, v. 11, n. 3, p. 319-323, May 1999.

APÊNDICE

A1. Difração de raios x

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase (onda) e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e re-emitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina (Figura 1), apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

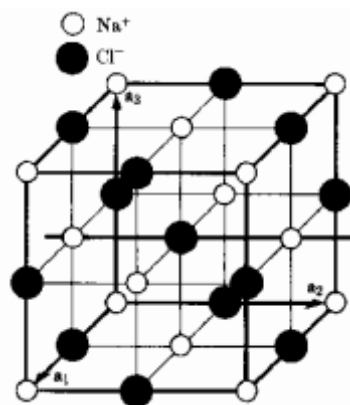


Figura A1. Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na^{+1} e Cl^{-}

1.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente.

Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \sin\theta$ (Figura A2.), onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

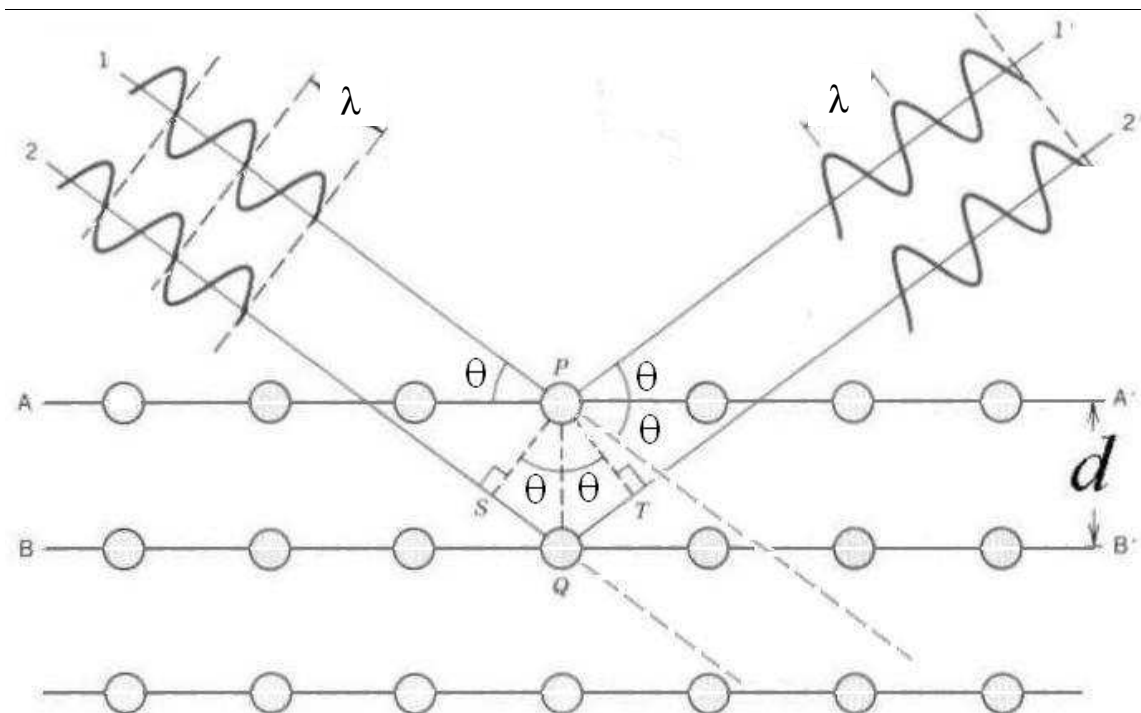


Figura A2. Difração de raios X

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

A.2. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Teoria de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho (IR) de espécies moleculares originam de numerosas variações de energia produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro.

Para absorver a radiação IR, uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional (HOLLER et. al, 2009).

Transições rotacionais

A energia necessária para causar uma mudança no nível rotacional é muito pequena e corresponde a radiação com comprimento de onda da ordem de centenas de micrômetros. (HOLLER et. al, 2009).

Transições rotacionais-vibracionais

Os níveis de energia vibracionais são também quantizados e, para a maioria das moléculas, as diferenças de energia entre os estados quânticos correspondem à região do IR-médio. (HOLLER et. al, 2009).

Tipos de vibração moleculares

As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e de flexão. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação são caracterizadas por uma variação do ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: deformação simétrica no plano (*scissoring*), deformação assimétrica no plano (*rocking*), deformação simétrica fora do plano (*wagging*) e deformação assimétrica fora do plano (*twisting*).

Modos Vibracionais

Geralmente é possível deduzir o número e os tipos de vibrações de moléculas diatômicas e triatômicas simples e se estas vibrações levarão à absorção de radiação. As moléculas complexas podem conter vários tipos de átomos e ligações. Para estas moléculas, os muitos tipos de vibrações possíveis originam espectros IR muito mais difíceis de analisar.

O número de vibrações possíveis em uma molécula poliatômica é calculado por: $3N$ graus de liberdade, três para cada dimensão do átomo e N é o número de átomos da molécula. Os movimentos moleculares considerados são o translacional e o rotacional, tomados com referência ao centro de gravidade da molécula e o vibracional de cada átomo. Como em uma translação todos os átomos se movem juntos no espaço, três graus de liberdade podem ser descontados deste movimento, e para a rotação da molécula outros três graus de liberdade também podem ser descontados, ficando o total de $3N-6$ graus de liberdade e, portanto, representam o número possível de vibrações dessa molécula. Em uma molécula linear a

rotação necessita apenas de 2 graus de liberdade, logo o número de vibrações é $3N-5$. A essas vibrações chamamos de modo normal.

Acoplamento Vibracional

A energia de uma vibração, e, portanto seus números de onda podem sofrer influência de outras vibrações, ou acoplamentos entre os átomos da molécula. Abaixo estão os fatores que afetam estes acoplamentos.

- Um forte acoplamento entre vibrações de estiramento ocorre apenas quando há um átomo comum a duas vibrações.
- A interação entre vibrações de deformação angular requer uma ligação comum entre os grupos
- O acoplamento entre vibrações de estiramento e uma vibração de deformação angular pode ocorrer se a ligação estirada forma um lado do ângulo que varia no modo vibracional de deformação.
- A interação é máxima quando os grupos acoplados possuem energias individuais aproximadamente iguais.
- Pouca ou nenhuma interação é observada entre grupos separados por duas ou mais ligações.
- O acoplamento requer que as vibrações sejam da mesma espécie de simetria.

Espectrometria de reflexão no IR-Médio

A espectrometria de reflexão no IR apresenta várias aplicações, especialmente em amostras sólidas, que são de difícil manipulação, como filmes e fibras de polímeros. Os espectros de reflexão no IR- Médio, embora não sejam idênticos aos espectros de absorção correspondentes, são similares na aparência geral, fornecendo as mesmas informações. Os espectros de reflectância podem ser empregados tanto para análises qualitativas quanto para análises quantitativas.

Tipos de Reflexão

A reflexão da radiação pode ser de quatro tipos: Reflexão especular, reflexão difusa, reflexão interna e reflexão total atenuada (ATR). O último tipo de reflexão será mais detalhado, devido ao uso neste trabalho.

Espectrometria ATR

A espectrometria de reflexão total atenuada é uma técnica usada para amostras de difícil manipulação, e no caso deste trabalho, foram os filmes formados sobre o metal, e os pós.

Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um meio menos denso ocorre reflexão. A fração refletida do feixe incidente aumenta com o aumento do ângulo incidente; além de um ângulo crítico ou limite, a reflexão é completa. Tem sido mostrado tanto teoricamente como experimentalmente que o feixe incidente percorre uma pequena distância no meio menos denso antes de ser refletido. Esta distância depende do comprimento de onda do feixe incidente, do ângulo de incidência e do índice de refração dos materiais que estão em contato. Esta radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Em comprimentos de onda onde o meio mais denso absorve a radiação evanescente, ocorre a atenuação do feixe, que é conhecida como reflectância total atenuada, ou ATR.

O dispositivo de medidas em ATR funciona posicionando a amostra do lado oposto de um material cristalino transparente de alto índice de refração, e pelo ajuste apropriado do ângulo de incidência, a radiação sofre múltiplas reflexões internas antes de atingir o detector, nestas reflexões ocorrem absorção e atenuação.

Uma das maiores vantagens do ATR é que os espectros de absorção de uma ampla variedade de tipos de amostras são prontamente obtidos com o mínimo preparo da amostra. Filmes, fibras, pós e pastas podem ser estudados pressionando-os contra o cristal denso.

Os espectros obtidos com método ATR podem ser diferentes dos espectros de absorção IR devido à distorção que ocorrem próximos às bandas de absorção fortes, onde o índice de refração da amostra pode variar rapidamente. Também a orientação da amostra no cristal de ATR pode influenciar os formatos das bandas e as intensidades relativas. Entretanto, a intensidade da banda ATR é geralmente proporcional à concentração, de maneira que medidas quantitativas podem ser feitas.

A3. Teste Eletroquímico: OCP e Potenciometria

O potencial de circuito aberto [abreviado como OCP, conhecido também como potencial de equilíbrio, potencial de repouso ou ainda, potencial de corrosão (E_{corr})] é o potencial que se estabelece no eletrodo de trabalho sob circuito aberto (corrente zero no eletrodo de trabalho). No caso da configuração de três eletrodos, utilizada neste trabalho, o potencial é expresso em relação ao eletrodo de referência. Significa que, ao aplicar o potencial igual ao OCP com uma fonte externa, não se observaria uma corrente líquida se fechasse o circuito. Em outras palavras, considerando uma reação eletroquímica reversível qualquer,



onde R e O é a representação genérica das espécies na forma reduzida e oxidada, respectivamente, a velocidade (ou taxa) da reação no sentido direto (de oxidação) seria a mesma que no sentido inverso (de redução) sob OCP. Por outro lado, se o potencial aplicado for menor que OCP (mais catódico), a taxa no sentido inverso seria maior que no sentido direto e observar-se-ia uma reação líquida de redução, e *vice-versa*. Observar-se-ia então uma densidade de corrente resultante de redução (i_{RED} , que é a corrente por unidade de área do eletrodo de trabalho) proporcional à velocidade da reação de redução, e *vice-versa* (i_{OX}). A equação de Butler-Volmer dá a relação entre o potencial e a densidade de corrente, como:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (\text{A.2})$$

onde i é a densidade de corrente, i_0 é a densidade de corrente de troca (cujo significado será explicado abaixo), α é o coeficiente de transferência, η é o sobrepotencial ($=E-E_{\text{eq}}$) e E_{eq} é o potencial de equilíbrio.

O OCP depende das espécies eletroativas na superfície do eletrodo e de sua concentração. A relação entre a concentração das espécies e o potencial de equilíbrio é dada pela equação de Nernst, como:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (\text{A.3})$$

onde E_{eq} é o potencial de equilíbrio, E_{eq}^0 é o potencial de equilíbrio quando as atividades dos reagentes e dos produtos são unitárias, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, z é número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday. Para uma reação de transferência multi-eletrônica, a equação tem relação com a etapa determinante de velocidade (edv). De qualquer maneira, a corrente líquida é nula no potencial de equilíbrio, ou seja, $i = i_{RED} - i_{OX} = 0$, onde $i_{OX} = -i_{RED} = i_0$, e i_0 é chamada de densidade de corrente de troca (no caso da corrosão, $i_0 = i_{corr}$). Em termos práticos, quanto maior o valor do OCP, maior é o potencial permitido com o eletrodo de trabalho (material testado) sem que haja oxidação resultante. Em outras palavras, menor é a susceptibilidade do material testado à corrosão ou ainda, maior é a resistência à corrosão.

Retornando para o caso em que o potencial externo aplicado E é menor que o OCP e a densidade de corrente resultante é dada pela equação de Butler-Volmer (equação A.2). O termo $\alpha zF\eta$ representa a energia de ativação da reação de oxidação (ou energia de ativação anódica) e o $(1-\alpha)zF\eta$, a energia de ativação da redução (ou energia de ativação catódica). Ambos são dependentes do potencial aplicado, assim, quando um potencial $E < E_{eq}$ é aplicado, a energia de ativação anódica aumenta em $\alpha zF\eta$ e a catódica diminui em $(1-\alpha)zF\eta$, favorecendo a reação de redução. Quando a diferença entre E e E_{eq} for maior que 0,03V em valor absoluto, ou seja, $|\eta| \geq 0,03V$, o primeiro termo da equação (A.2) torna-se desprezível, e a equação simplifica para,

$$i = i_c = -i_0 \exp \frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT} \quad (A.4)$$

Rearranjando a equação, tem-se que,

$$\eta = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (A.5)$$

$$\text{onde } b_c = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF}. \quad (A.6)$$

O índice “c” foi usado apenas para lembrar que o potencial aplicado é menor que o de equilíbrio, e que resulta numa densidade de corrente catódica.

Da mesma maneira, um potencial $E > E_{eq}$ pode ser aplicado e, sendo a diferença maior que 0,03V, tem-se o seguinte conjunto de equações simplificadas, derivadas da equação A.2.

$$i = i_a = i_0 \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad (\text{A.7})$$

$$\eta = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (\text{A.8})$$

$$\text{onde } b_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F}. \quad (\text{A.9})$$

As equações (A.5) e (A.8) são equações de Tafel e os coeficientes b_c e b_a são chamados de inclinação de Tafel catódico e anódico, respectivamente. A inclinação de Tafel fornece informações sobre o mecanismo da reação: valor de z diz qual carga foi transferida em uma única etapa através da barreira energética. Há casos em que os valores da inclinação não corresponde aos calculados para $z = 1, 2, 3 \dots$. Nesse caso, a etapa que pode ou não envolver transferência de carga pode determinar a cinética reacional.

Na prática, potenciais no intervalo de -200mV à 4V é aplicado numa varredura a 0,166 mV/s, obtendo-se a resposta em corrente. Um gráfico de potencial (E) ou sobrepotencial (η) *versus* $\log |i|$ é construído e os valores da inclinação de Tafel são determinados escolhendo-se a região linear em que $|E - E_{\text{corr}}| \geq 0,03\text{V}$ no ramo catódico e anódico da curva potenciodinâmica. A partir do ponto de intersecção das retas de Tafel ramos anódico e catódico (extrapolação) extrai-se os valores do E_{corr} e i_{corr} . O E_{corr} é ligeiramente diferente do E_{eq} (OCP), pois superfície proporcionada após 72h não é reproduzida durante a varredura de potencial. De posse aos valores mencionados, a resistência a polarização (R_p) e taxa de corrosão (Cr, em unidades de penetração) são calculadas pelas seguintes equações:

$$R_p = \frac{b_a |b_c|}{2,3 i_{\text{corr}} (b_a + |b_c|)} \quad (\text{A.10})$$

$$Cr = 3,27 \frac{a i_{\text{corr}}}{nD} \quad (\text{A.11})$$

onde a é a massa atômica (47,9 g/mol para titânio), i_{corr} é densidade de corrente de corrosão (A/cm^2), n é a mudança na valência da espécie sob corrosão e D é a densidade do metal, 4,51 g/cm^3 para Ti c.p. e 4,43 g/cm^3 para liga Ti6Al4V, sendo Ti a espécie em corrosão neste estudo. A taxa de corrosão é calculada considerando a lei de Faraday e assumindo que a dissolução é uniforme.