

Pedro Lima Rodrigues

***Influência do tratamento alcalino/térmico sobre o grau de
molhabilidade de liga experimental Ti-30Ta***

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

Orientadora:

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

Araçatuba – SP

2010

Dedicatória

Dedicatória

Aos meus pais, Sígmar e Elza, por todo o empenho, compreensão e dedicação, que fizeram com que essa longa jornada acadêmica, mesmo com todas as dificuldades, fosse concluída com sucesso.

Agradecimentos

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, pela oportunidade, sabedoria, força e amparo.

Aos meus pais, Sigmar e Elza, pela educação que me foi dada, confiança, paciência, esforços e dedicação.

Aos meus irmãos Tarcísio, Felipe e Gustavo, pelo apoio e incentivos prestados.

Aos familiares, por toda atenção e ajuda necessária.

Aos integrantes da minha república, que hora foram amigos, irmãos e pais.

Aos colegas de graduação, que me acompanharam por todos esses anos.

A todos docentes, que possibilitaram que eu me tornasse um bom profissional passando da melhor forma possível seus conhecimentos e experiências profissionais e pessoais.

À Faculdade de Odontologia de Araçatuba – UNESP, e a todos os funcionários pela oportunidade de realização do curso de Odontologia.

À professora Maria Cristina, por todos os ensinamentos, oportunidades de aprendizado, estágio e a realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que me incentivaram, apoiaram, e puderam de certa forma me ajudar na realização deste trabalho e conclusão do curso.

Epígrafe

Valor de um sorriso

Não custa nada e rende muito
Enriquece quem recebe, sem empobrecer quem o dá.
Dura somente um instante, mas seus efeitos perduram para sempre
Ninguém é tão rico que dele não precise
Ninguém é tão pobre que não possa dar a todos
Leva a felicidade a toda parte
É o símbolo da amizade da boa vontade
É alento para os desanimados; repouso para os cansados
Raio de sol para os tristes; ressurreição para os desesperados
Não se compra nem se empresta
Nenhuma moeda do mundo pode pagar o seu valor
Não há ninguém que precise tanto de um sorriso como aquele que
não sabe mais sorrir.

(Autor desconhecido)

Resumo

RODRIGUES PL, ALVES-REZENDE MCR. **Influência do tratamento alcalino/térmico sobre o grau de molhabilidade de liga experimental Ti-30Ta**. 2010. 65p. (Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação). Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba.

RESUMO

Milhares de implantes são utilizados no mundo para restaurar ou restabelecer a função de órgãos ou dentes perdidos. Há uma grande variedade de implantes disponíveis no

mercado, já que modificações no formato ou nos materiais podem melhorar o índice de sucesso desses implantes. Especificamente, eles deveriam promover uma aceleração no processo normal de cicatrização, resultando em uma matriz interfacial com composição e estrutura similares ao osso, além de adequada propriedade biomecânica. Muitos estudos têm relatado que a resposta celular e tecidual nos implantes não é afetada apenas pela sua propriedade química, mas também pela topografia ou rugosidade da superfície dos implantes. É amplamente aceito, que quatro propriedades das superfícies controlam os eventos na interface osso-implante: composição, energia, rugosidade e topografia. Contudo, independente da topografia da superfície do titânio, a bioatividade desta superfície não é grande o suficiente para induzir o crescimento de tecido ósseo em um curto período de tempo. Avaliou-se o grau de molhabilidade da superfície da liga Ti-30 Ta após tratamento alcalino/térmico. Foram confeccionados 20 discos de liga Ti-30Ta com 13mm de diâmetro e 3 mm de espessura, divididos em 2 grupos, GI-controle e GII-tratamento alcalino/térmico. Todos os espécimes foram levados a Goniômetro300-F1 para leitura do ângulo de contato. Os resultados obtidos apontaram valores médios de 82.1 ± 0.72 para GI e 23.1 ± 0.25 para GII. Conclui-se que o tratamento alcalino/térmico permitiu maior molhabilidade e menor tensão superficial ao material.

Unitermos: Titânio, tensão superficial, durapatita.

Abstract

RODRIGUES PL, ALVES-REZENDE MCR. **Wettability of experimental alloy Ti-30Ta. Influence of alkaline/heat treatment.** 2010. 65p. (Academic Paper). Araçatuba: Faculty of Dentistry – São Paulo State University.

ABSTRACT

Thousands of implants are used worldwide to restore or restore the function of organs or missing teeth. A variety of implants available, since changes in format or in the materials can improve the success rate of these implants. Specifically, they should promote an acceleration in the normal healing process, resulting in a matrix interfacial composition

and structure similar to bone, and adequate property biomechanics. Many studies have reported that the cellular and tissue implants is not only affected by their chemical properties but also by the topography or surface roughness of implants. It is widely accepted that four properties of surfaces control the events in the bone-implant interface: composition, energy, roughness and topography. However, regardless of the surface topography of titanium, the bioactivity of this area is not large enough to induce bone growth in a short period of time. We evaluated the degree of surface wettability of Ti-30 Ta after alkaline/heat treatment. Were made 20 discs of Ti-30Ta alloy with 13mm in diameter and 3 mm thick, divided into two groups, GI (control) and GII (alkaline / heat treatment). All specimens were taken Goniômetro300-F1 to read the contact angle. Results showed mean values of 82.1 ± 0.72 for GI and 23.1 ± 0.25 for GII. It is concluded that alkali treatment / heat allowed higher wettability and lower surface tension to the material.

Uniterms : titanium, surface tension, durapatite.

Lista de Tabelas

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores obtidos para os ângulos de contato (°).....	55
Tabela 2 - Média das medidas do ângulo de contato (°).....	55

Lista de Figuras

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplos de aplicações de biomateriais metálicos.....	20
Figura 2 - Interação na superfície do biomaterial	21
Figura 3 - Interação do implante com o corpo humano: (a) material bioinerte; (b) material bioativo	22
Figura 4 – Representação esquemática do ângulo de contato	39
Figura 5 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material	40

Figura 6 - Forno a arco voltaico empregado no preparo das ligas	48
Figura 7 - Forno tubular empregado para homogeneização das ligas. Detalhe do lingote encapsulado a vácuo	48
Figura 8 - Equipamento para forjamento à frio FENN e os martelos	49
Figura 9- Detalhe do tarugo preso a castanha do torno antes da usinagem	50
Figura 10 - Banho termostatizado (TE 184, Tecnal)	51
Figura 11 - Forno EDG com aquecimento por resistência elétrica	51
Figura 12 - Equipamento empregado para medida do ângulo de contato	52
Figura 13 – Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta (Grupo I)	55
Figura 14 - Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta (Grupo II)	56

Sumário

Sumário

1. Introdução.....	20
2. Revisão da Literatura.....	25
3. Proposição.....	45
4. Material e Método.....	47
5. Resultados e Discussão.....	54
6. Conclusão.....	59
7. Referências.....	61

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Biomateriais metálicos são usados para reforçar a estrutura ou restaurar a função de tecidos duros, sendo usados para junções artificiais, ossos artificiais, placas de síntese, aparelhos ortodônticos, parafusos e implantes dentários³³ (Figura1).



(a)



(b)

Figura 1 – Exemplos de aplicações de biomateriais metálicos: (a) implantes dentários; (b) parafusos ósseos

A interação entre o tecido e a superfície do implante é um processo dinâmico. Água, moléculas livres e íons dissolvidos circundam a superfície do implante durante os segundos iniciais após a implantação. O processo de cicatrização inicia-se com a mudança na composição do fluido e adsorção de uma camada de biomoléculas, conforme esquematizado na Figura 2. Em seguida, as células alcançam a superfície e a camada formada irá impor a maneira como as células respondem. Com o tempo, os tipos de células formadas e sua atividade na superfície mudam, resultando em uma integração do tecido ou formação de uma cápsula fibrosa. A osseointegração refere-se ao contato direto entre o osso e o implante sem a intervenção de tecido mole, sendo a superfície do biomaterial diretamente responsável pela sua formação ^{6,10}.

Dentre os biomateriais utilizados em implantodontia, o titânio comercialmente puro (CP) foi por anos amplamente empregado devido a sua excelente resistência a corrosão e biocompatibilidade. Essas propriedades possibilitaram o seu uso na fabricação de implantes endósseos proporcionando uma resposta tecidual favorável⁴³.

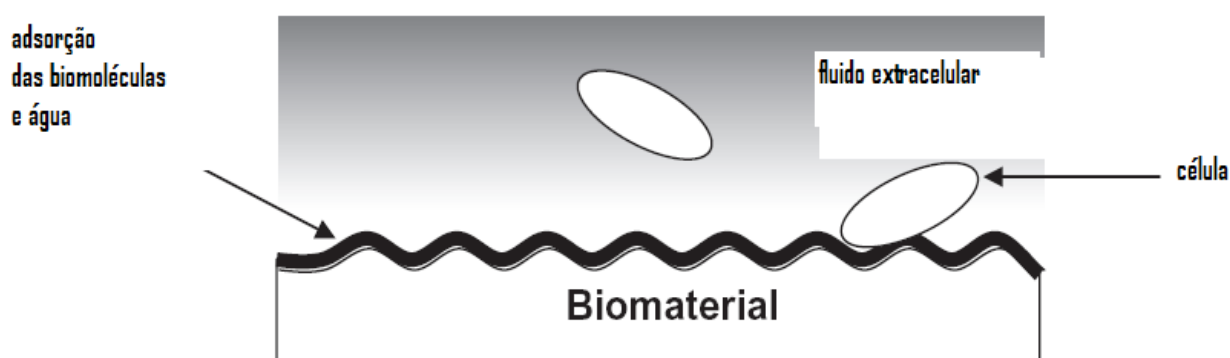


Figura 2 – Interação na superfície do biomaterial

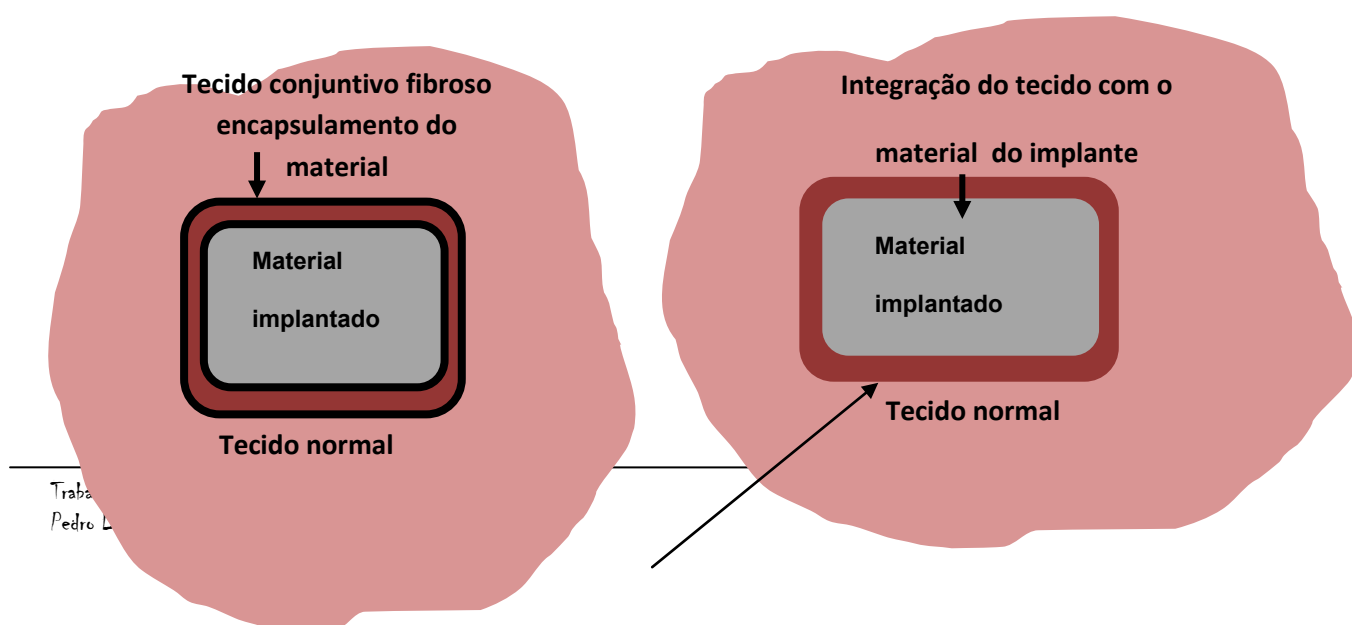
No entanto, a baixa resistência mecânica do titânio comercialmente puro levou ao desenvolvimento de novas ligas de titânio. A liga Ti-6Al-4V tem sido a mais utilizada

como material para implante devido à sua excelente resistência, baixo módulo de elasticidade e boa resistência à corrosão em uso clínico³⁸, porém a elevada citotoxicidade, do vanádio e do relacionamento entre alumínio e a demência senil de Alzheimer tem sido mostrada¹⁴. Por isso, o desenvolvimento de novas ligas a base de Ti, sem alumínio e vanádio se faz necessário como, por exemplo, Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713) e Ti-12Mo-6Zr (ASTM F1813), bastante pesquisadas nos últimos anos para essas aplicações¹⁶.

Apesar da sua excelente biocompatibilidade o titânio e suas ligas são bioinertes, ou seja, a união que existe entre esses materiais e o tecido ósseo é mecânica e não química, o que exige um longo período para a osseointegração, levando muitas vezes a movimentação da interface osso-implante. Dessa forma, várias propostas de modificação de superfície têm surgido com o objetivo de aumentar e acelerar a osseointegração^{3,4,5,7,9,1517,20,34}.

A Figura 3 ilustra o comportamento de implantes confeccionados com materiais bioinertes e bioativos. Observa-se que para os materiais bioativos a interface implante/tecido torna-se inexistente.

Ong et al.³⁵ lembram que independente da topografia da superfície do titânio, a bioatividade desta superfície não é grande o suficiente para induzir o crescimento de tecido ósseo em um curto período de tempo. A maior osteocondutividade dos implantes de titânio parece estar relacionada aos tratamentos da liga (químicos e térmicos).



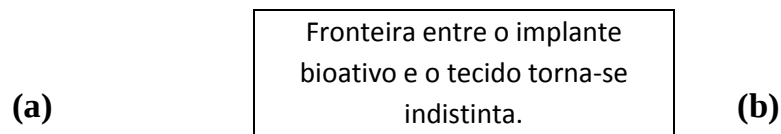


Figura 3 - Interação do implante com o corpo humano: (a) material bioinerte; (b) material bioativo

A ciência da superfície teve um desenvolvimento revolucionário nas últimas décadas, principalmente sobre técnicas de preparação e modificação de superfícies, possibilitando deposição de materiais dissimilares por processos físicos e químicos³⁴.

Esse avanço tem permitido a evolução dos estudos de implantes a partir de superfícies melhoradas por meio de processos químicos, com tensão superficial adequada, o que propicia o seu melhor molhamento.

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

Antes de serem aplicados clinicamente os biomateriais são freqüentemente analisados e testados “*in vitro*” e “*in vivo*” quanto às suas propriedades osteocondutivas e indutivas⁸.

Para a osteoindução é necessário haver células capazes de se diferenciarem em células formadoras de osso. O parâmetro mais confiável para a diferenciação final e formação óssea consiste na produção de células intermediárias controladas pela matriz extracelular calcificada. Nos estudos dos biomateriais, a quantidade de matriz mineralizada formada no material só é confiável quando comparada à capacidade osteoindutiva dos materiais. Um dos métodos empregados para avaliar a capacidade osteoindutiva do biomaterial é através do emprego de soluções simuladoras do meio corpóreo. Nestes ensaios, é importante estar certo que a deposição de minerais não é consequência de precipitações espontâneas devido aos altos níveis de íons de cálcio e fosfato existentes na solução empregada no estudo, mas sim, um processo de células intermediárias ocorrendo sob condições fisiológicas que têm sido equivalente à “ossificação *in vivo*”. Calcificação distrófica do biomaterial deve ser distingüida da mineralização metabólica de células intermediárias. Diferentes parâmetros de expressões

precoces (avaliação de níveis de fosfatase alcalina e formação de colágeno tipo 1 (um) e tardias (osteocalcinas) de osteoblastos foram correlacionados⁶.

Segundo Declercq⁶, um meio deve ser criado para atrair o potencial de formação de células ósseas. Essas células devem receber a correta estimulação para sintetizar e mineralizar a matriz extracelular orgânica controlada durante o percurso. Nas avaliações da capacidade osteoindutivas dos biomateriais executadas “*in vitro*” frequentemente são usadas linhas de células osteoblásticas, bem como células primárias. Como parâmetros para o potencial osteoindutivo de biomateriais, células são analisadas nos níveis de expressão de fosfatase alcalina, síntese de colágeno e potencial de mineralização. A base da diferenciação final das células em osteoblastos é a formação da matriz extracelular calcificada. Entretanto, a deposição de sais de cálcio não ocorre somente no processo de ossificação, mas também em tecidos degradados e necróticos (calcificação distrófica ou não-metabólica). Especialmente, quando cultivam - se células diferenciadas.

Normalmente, a cultura pode vir acompanhada por precipitações de sais de cálcio, os quais não são representativos para a formação óssea. Além disso, os altos níveis de fosfatase alcalina criam a possibilidade de ocorrer secreção, resultando na clivagem de alfa-glicerofosfato e subsequente na precipitação não específica do mineral⁶.

➤ Biomateriais e titânio

Diversos biomateriais têm sido utilizados em cirurgias ortopédicas e odontológicas. Outras aplicações incluem dispositivos de fixação de vértebras, discos vertebrais, além de stents cardiovasculares. As listas dos biomateriais incluem os aços inoxidáveis, ligas Co-Cr-Mo, ligas de titânio e outras ligas com aplicações específicas, como Au-Pd. O titânio e as ligas à base de titânio possuem biocompatibilidade, resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade e baixa densidade. Devido a estas qualidades, o titânio é o material de escolha para as cirurgias de implantes odontológicos

e ortopédicos. A forma do implante é outro fator importante a ser considerado para a substituição do tecido duro, pois havendo concentração de tensão, o fenômeno de reabsorção do osso natural pode acontecer, promovendo o enfraquecimento da interface osso-implante, esta é a causa principal do insucesso da osseointegração. Quando isso ocorre é necessário realizar cirurgia de reparo e reavaliar toda a metodologia aplicada. Uma causa bem documentada de insucesso de próteses ortopédicas é a necrose óssea, a qual tem sido associada à degradação da prótese e liberação de fragmentos dos componentes articulares para o meio. Alguns desses fragmentos migram para a região do implante e, com isso facilitam a morte de osteoblastos^{38,39}.

O titânio comercialmente puro e as ligas de titânio, como Ti-6Al-4V, são freqüentemente usadas em cirurgias ortopédicas². O módulo de elasticidade do titânio e da liga Ti6Al4V varia entre 100 e 120GPa e do osso entre 10 e 30GPa. A diferença do módulo de elasticidade da prótese e do osso é desfavorável para a saúde do osso e seu remodelamento⁴⁷.

Para resolver este problema e melhorar as propriedades mecânicas e biológicas, novas ligas de titânio têm sido desenvolvidas para aplicações biomédicas. O método normal para se conseguir um melhor desempenho das ligas de titânio quanto às propriedades mecânicas e biológicas é modificar sua composição. Alguns elementos que formam a fase alfa, como Nb, Ta, Mo e Zr, e outros que estabilizam a fase β , como Fe, Cr e Sn são usualmente adicionados nas ligas de titânio para formar completa ou parcialmente a estrutura- β , a qual possui baixo módulo de elasticidade e contribui para diminuir a diferença entre o módulo de elasticidade da liga e do osso. Além disso, certos elementos de liga como Cu, Co, Ni e Si são utilizados para aumentar a resistência mecânica das ligas^{25,30}.

As ligas biomédicas de titânio modificadas também exibem alta resistência ao torque. Quando o tamanho do grão é reduzido em escala nanométrica, a resistência à deformação aumenta significativamente. Por outro lado, a fração volumétrica do contorno de grão irá também aumentar significativamente e alterar outras propriedades. Para as ligas com tamanho de grão em escala nanométrica, devido à alta quantidade de defeitos (como vacâncias, discordâncias) é esperado ter no contorno do grão menor módulo de elasticidade do que nos interiores dos grãos. Portanto, o contorno de grão também contribui para reduzir o módulo de elasticidade da liga. A fase alfa-dendrítica contribui com a plasticidade e o baixo módulo de elasticidade, enquanto a matriz (constituente de fases eutéticas) contribui para aumentar a resistência mecânica. Em ligas de Ti livres de níquel (como Ti-Cu-Fe(Co)-Sn-Nb) é possível obter uma microestrutura bimodal, a qual também exibe resistência ao torque e baixo módulo de elasticidade, revelando que essas ligas possuem potencial para aplicações biomédicas¹⁴.

Os efeitos dos métodos de passivação no comportamento da dissolução do Ti-6Al-4V foram estudados e observou-se que há redução significativa da taxa de dissolução do íon, a qual foi atribuída à presença da fase de transição anatásio-rutilo na superfície do óxido³⁹.

Chang e Lee⁴ estudaram os efeitos químicos da liga de titânio e características nanosuperficiais (características químicas da nanosuperfície dos óxidos, grupo hidroxila anfótero adsorvido nos óxidos e espessura dos óxidos) na biocompatibilidade “in vitro” do Ti-6Al-4V em termos de adsorção de cálcio (Ca) e fósforo (P), assim como a dissolução de íon em SBF. O estudo mostrou que as amostras modificadas possuíam menor percentual de Alumínio e Vanádio nos óxidos da nanosuperfície em comparação com a liga Ti-6Al-4V e, também indicou que os elementos químicos cobre (Cu) e níquel (Ni) não mudaram a capacidade de adsorção de Ca e P, quando comparadas com amostras imersas por 16 dias em solução Hank-EDTA. No entanto, a diferença na espessura não

pareceu exercer uma influência significativa na adsorção de Ca e P após 16 dias imersos em SBF.

O titânio comercialmente puro com baixo teor de ferro (Fe) minimiza as interações adversas entre o implante e o corpo humano. Apesar desses atributos positivos, a resistência mecânica do titânio comercialmente puro permanece abaixo do limiar normal considerado para substituição de tecido duro. Na verdade, o desejo de aumentar a resistência mecânica dos implantes tem levado ao aumento do uso de titânio comercialmente puro grau 4 para biodispositivos, pois o titânio grau 4 tem maior resistência mecânica do que o grau 2 devido a maior quantidade de oxigênio e ferro em solução sólida⁴.

Yao et al.⁴⁷ mostraram que a estrutura de granulação ultrafina do titânio comercialmente puro grau 2, influencia na funcionalidade das células “*in vitro*” cultivadas na superfície do implante. Esse resultado fornece evidência do aumento da adesão osteoblástica após 4 horas exposta no titânio comercialmente puro com grão ultra-fino, comparado ao titânio convencional grau 2. Os autores sugeriram que esses resultados podem ser relatados pelo aumento do número de contornos de grãos em locais de materiais com granulação ultra-fina ou para um aumento na atividade local reativa promovendo adesão celular³⁸.

Os implantes removidos do organismo humano apresentam clara correlação entre a corrosão do metal e a resposta tecidual. Além disso, os íons liberados pela degradação da prótese podem afetar a resposta celular em locais sadios do corpo humano. O efeito da dissolução dos íons depende da taxa de difusão, através da camada de óxidos do metal e da dissolução dos óxidos. A resistência superior à corrosão do titânio em relação a outros metais tem sido atribuída pela existência de uma fina e estável camada de óxido passivante de TiO₂ (óxido de titânio). Apesar das características dos óxidos dos metais

em termos químicos, a presença de grupo hidroxila anfótero adsorvido e a espessura da camada de óxidos serem importantes na biocompatibilidade dos materiais, elas não são totalmente compreendidas^{22,44-46}.

A camada de TiO_2 hidratada é conhecida por possuir no mínimo dois tipos de grupos hidroxila. A hidroxila acidífera com oxigênio duplamente coordenado com o titânio e o grupo Ti-OH básico, simplesmente coordenado. O grupo OH acidífero tende a agir como um cátion no local da troca, enquanto o grupo básico da OH pode agir como um ânion no local da troca. Healy e Ducheyne¹⁵ sugeriram que o titânio não possuía contato direto com o sistema biológico. Ao contrário, mostrava uma transição gradual de volume do metal: óxido estequiométrico, cálcio e fósforo substituídos por óxido hidratado, lipoproteína adsorvida, glicolípídeos, proteoglicanas, filamentos de colágeno e feixes para células. Alguns trabalhos detectaram o aumento de espessura do óxido com o tempo de implantação^{13,22}.

➤ Tratamentos da superfície do titânio

Titânio e hidroxiapatita são largamente usados na Odontologia como biomateriais. O titânio possui resistência à corrosão em fluidos fisiológicos, enquanto a hidroxiapatita possui a capacidade de interagir quimicamente com o tecido ósseo humano. No entanto, os materiais cerâmicos apesar de possuírem superfície bioativa não podem ser usados como implantes devido a sua fragilidade. Por outro lado, o titânio tem boas propriedades mecânicas, porém sua interação com os tecidos não é tão alta como a hidroxiapatita e fosfatos de cálcio. O titânio forma espontaneamente uma camada de fosfato de cálcio durante a exposição em SBF, porém a espessura da camada é muito fina, após 30 dias em solução de fluido corpóreo (SBF), a espessura dessa camada é de aproximadamente poucos nanômetros. Modificando-se a superfície do titânio, a formação de hidroxiapatita pode ser aumentada. Um dos métodos usados para a modificação da superfície do titânio é a implantação iônica. A técnica de implantação iônica é útil para produção de camadas

superficiais mais reativas, as quais são integradas no substrato e possuem uma composição específica. Hanawa et al.¹³ constataram que a implantação de cálcio melhora a capacidade do titânio induzir a formação de precipitados de fosfato de cálcio. Porém, as avaliações da resistência à corrosão após a implantação de cálcio na superfície do titânio mostraram que há formação de “pites” de corrosão durante a polarização anódica.

➤ Bioatividade e tratamentos superficiais

Na última década, diferentes modificações na superfície do titânio foram empregadas para obter implantes com maior capacidade de envolvimento com o osso^{11,12}.

A alta bioatividade do titânio deve-se basicamente ao tratamento de superfície e, conseqüentemente à formação da camada de óxido de titânio, a qual favorece o envolvimento do titânio com o osso natural após a imersão em solução de fluido corpóreo simulado. Diversas técnicas para a preparação do filme de titania TiO_2 , como oxidação anódica, oxidação térmica, tratamento químico, sol-gel e deposição de feixe acrescido de íon (IBED) têm sido pesquisadas²⁹.

O sol-gel convencional é usualmente obtido pelo método de recobrimento por imersão, o qual consiste de vários ciclos de sinterização para obter a espessura necessária¹¹. A deposição eletrolítica catódica é um método importante no processamento cerâmico, o qual fornece um processo em baixa temperatura, baixo custo e assegura alta pureza. Portanto, esse método pode ser utilizado para empregar camadas uniformes no titânio e suas ligas, além de outros materiais para aplicações que envolvem o osso. Lin e Yen²⁹ prepararam a camada de anatásio TiO_2 preparada por deposição eletrolítica (EDT) e realizaram caracterizações por difração de raio X (XRD), espectrômetro fotoelétrico de raio X, microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de força atômica (AFM), testes de imersão, polarização cíclica dinâmica e

cultura de células. As imagens tridimensionais e as análises da microscopia de força atômica permitiram analisar a nanoestrutura superficial do filme biocerâmico. Para a análise da resistência à corrosão, as amostras não tratadas e tratadas com deposição eletrolítica foram recozidas a 300°C (EDT 300) e as com deposição eletrolítica em 700°C (EDT 700) foram polarizadas potenciodinamicamente em solução de saliva artificial e 1000ppm de solução de saliva contendo flúor. Além disso, as amostras EDT 300 e EDT 700 foram imersas em 35ml de SBF por 1, 3, 7, 14 e 21 dias, em pH 7,4 a $36 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente. O precipitado e a taxa de dissolução durante a imersão foram medidos pela variação do peso por unidade de área. Observou-se que a intensidade de difração do anatásio aumentou com a temperatura de recozimento e, gradativamente transformou-se em rutilo a 500°C. Quando a temperatura atingiu 600°C, a intensidade de difração do anatásio diminuiu e a do rutilo aumentou. A partir da fórmula Scherer identificou-se a camada de deposição eletrolítica da estrutura nanocristalina. O tamanho cristal de anatásio aumentou com o acréscimo da temperatura, de 11,25nm (EDT 300) para 18,12nm (EDT 700). Enquanto o tamanho do cristal do rutilo aumentou de 27,62nm (EDT 600) para 39,46nm (EDT 700). Através das imagens de microscopia de força atômica, a rugosidade (Ra) da amostra EDT 300 foi de 3,587nm e, foram identificados nanocristais.

Nas amostras EDT 500 foram observadas nanotrincas, assim como nas amostras EDT 700, porém esta apresentou maior número. A rugosidade aumentou para 10,158nm, e observou-se o aumento do tamanho do cristal com o aumento da temperatura. Por outro lado, sabe-se que as nanotrincas são atribuídas às tensões térmicas, as quais aumentam a probabilidade de exposição do substrato titânio, quando a temperatura ultrapassa 500°C.

O comportamento “*in vivo*” das cerâmicas bioativas (biovidro e hidroxiapatita), as quais se integram ao osso vivo espontaneamente através de camada de apatita biologicamente ativa e conectada ao osso, pode ser estimado utilizando testes “*in vitro*”

com a imersão em fluidos corpóreos simulados. Para os testes de imersão, a perda de peso das amostras EDT 300 foi maior do que nas amostras não tratadas e EDT 700³.

O decréscimo nas concentrações de cálcio e fósforo da solução SBF, determinadas por difração de raioX é correlacionado com a formação de apatita nas amostras, o que significa que o cristal de apatita cresce com o consumo de cálcio e fósforo da solução SBF. Além disso, a bioatividade “*in vivo*” do titânio é atribuída ao grupo hidroxila e à carga negativa do anatásio TiO₂. Portanto, a superfície do anatásio apresenta carga negativa e combina-se efetivamente com a carga positiva dos íons de cálcio na solução. Novas combinações com cargas negativas de íons de fósforo foram formadas para produzir fosfato de cálcio amorfo, este transforma-se espontaneamente em apatita devido a uma fase estável no meio corpóreo que a apatita possui. A nanofase cerâmica (EDT 300) possui maior área superficial para fornecer adsorção de Ca e P, aumentando a nucleação da apatita. Por isso, a eficiência da deposição de apatita não é somente devido ao grupo funcional Ti-OH, mas por uma complexa forma atribuída a sua nanoestrutura e cristalografia²⁹.

Ao contrário da hidroxiapatita, que possui propriedades mecânicas indesejáveis para aplicações em substituição a tecidos duros ou dispositivos ortopédicos, a fluorapatita [FA, Ca₁₀(PO₄)₆F₂] possui maior estabilidade térmica do que a simples hidroxiapatita e permanece intacta nas temperaturas de sinterização. A fluorapatita, ligada a hidroxiapatita, também é um material biocompatível. O flúor é pesquisado para estimular a formação da matriz extracelular “*in vitro*” e aumentar a união óssea “*in vivo*”. A hidroxiapatita que contém flúor [FHA, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2xF₂x}] tem o íon flúor parcialmente substituído por hidroxila na hidroxiapatita ou pode ser considerada uma solução sólida de fluorapatita e hidroxiapatita. O efeito do comportamento de sinterização nas propriedades mecânicas da hidroxiapatita tem sido largamente estudado. Alguns estudos mostram densidade de sinterização de 95% e resistência à flexão biaxial de aproximadamente 80MPa após a sinterização da hidroxiapatita comercial a 1150°C⁴⁰. A

maior densidade de sinterização (99%) e a resistência à flexão de 200MPa foram obtidas por Jarcho et al.¹⁹ utilizando pó de hidroxiapatita não-calcinada. O comportamento durante a sinterização e as propriedades mecânicas da hidroxiapatita fluoretada foram investigados por Gross,Rodríguez-Lorenzo¹¹ e Gross,Bhadang¹². Após estudos com as hidroxiapatita fluoretadas (FHA) sinterizadas entre 1150 e 1250°C observou-se que a concentração de flúor (0,2~0,8 mol F/mol de apatita) não é favorável aos materiais a serem usados como biomaterial devido propriedades mecânicas inadequadas³⁷.

Qu e Wei³⁷ analisaram por difração de raio X discos de hidroxiapatita contendo flúor e alfa-tricálcio (alfa-TCP) compactados isostaticamente a frio (IPM) e usinados. As amostras de hidroxiapatita fluoretadas (IPM FHA-0 e IPM FHA-1) foram parcialmente decompostas para alfa-TCP em 1200°C, as outras amostras permaneceram com suas estruturas intactas. Após a sinterização em temperaturas maiores (1300 e 1400°C) foi detectada a presença da fase alfa-TCP nas amostras de FHA-0 e FHA-1. Aparentemente, a estabilidade das amostras melhorou com o aumento da concentração de flúor nas amostras.

Em temperaturas de sinterização relativamente altas também ocorreu a decomposição das amostras que não foram submetidas à pressão isostática a frio e moagem. Para permitir a incorporação dos íons de flúor na estrutura da hidroxiapatita todas as amostras contendo flúor foram preparadas a partir da hidroxiapatita pura (FHA-0) através do processo de pH cíclico. O tamanho das partículas das amostras contendo flúor foi significativamente reduzido. O tamanho da partícula do pó de FHA foi igual a metade do tamanho daquele da hidroxiapatita pura e, a densidade a verde foi aproximadamente 15% maior. Após 20h no moinho de bolas, foi possível a redução aproximada de 20% no tamanho das partículas contendo flúor. Porém, a redução de 65% no tamanho da FHA-0 foi devido ao maior tamanho inicial da partícula. Densidades a verde semelhantes foram obtidas para todas as amostras IPM, inclusive pela IPM FHA-0, além de terem sido maiores do que àquelas sem moagem e compactação isostática a

frio. A compactação isostática a frio (CIP) é um método de compactação de pó para obter corpos verdes com densidade uniforme, o processo pode eliminar as fraturas e formação de defeitos detectados na pressão uniaxial³⁷.

Além disso, a pressão isostática a frio reduziu o tamanho dos poros, melhorando assim a densidade sinterizada e as propriedades mecânicas das amostras cerâmicas. Tanto o moinho de bolas quanto a pressão isostática a frio favoreceram o aumento na densidade após a sinterização das amostras de hidroxiapatita contendo flúor. Portanto, a concentração de flúor possuiu um impacto significativo na estabilidade térmica e na sinterização das amostras de FHA, sendo extremamente afetada a tensão de flexão biaxial das amostras³⁷.

Com o aumento da concentração de flúor, as amostras ficaram termicamente estáveis, mas com a sinterização a estabilidade reduziu. Por outro lado, a baixa concentração de flúor das amostras (FHA-0 e FHA-1) decompostas em altas temperaturas de sinterização apresentou estabilidades térmicas inferiores, resultando em microestruturas porosas, baixa densidade após sinterização e menor resistência à tensão de flexão biaxial. Somente as amostras com média concentração de flúor como FHA-2 e FHA-3, apresentaram comportamento de sinterização e propriedades mecânicas balanceadas³⁷.

Os implantes metálicos com a camada de hidroxiapatita obtida com tratamento de “plasma-spray” exibem propriedades desejáveis, como biocompatibilidade e bioatividade e, por isso são usados nas aplicações clínicas. No entanto, a falha mecânica na interface entre a camada de hidroxiapatita e o substrato metálico é indesejável, o qual pode levar a invalidade do implante recoberto por hidroxiapatita. Por esse motivo, têm sido feitas tentativas para melhorar a adesão e a estabilidade a longo prazo da camada. A melhora da estrutura da camada de hidroxiapatita e composição são obtidas através do uso adequado dos parâmetros que controlam o spray ou por tratamento térmico. Outra alternativa efetiva é formar camadas compostas⁴².

Pesquisas recentes mostram que a adesão da camada depositada e a força coesiva dos implantes com o organismo podem ser aumentadas pela combinação da hidroxiapatita com o titânio e com o emprego da titania TiO_2 , da zircônia ZrO_2 ou da alumina Al_2O_3 , como aditivos de reforço. Além disso, a transformação de fase induzida pela tensão na zircônia, de tetragonal para a fase monoclinica pode ocorrer durante o tratamento de plasma-spray, o que pode resultar no aumento da resistência da camada e da tenacidade à fratura. Devido à adição da segunda fase, mudanças de fase na camada obtida em alta temperatura são prováveis de acontecer. Por isso, faz-se necessário compreender a influência da adição do titânio e da titânia nas propriedades da camada depositada^{27,31,35}.

Por outro lado, a otimização dos parâmetros do “plasma-spray” para produzir camadas de hidroxiapatita são usualmente baseados na relação entre parâmetros de “spray” e as características da camada. O titânio e a titânia foram incorporados ao pó de hidroxiapatita e depositados por “plasma-spray”. Não somente o titânio, mas também o rutilo foram simultaneamente detectados nas partículas compostas, as quais indicam que o titânio é severamente oxidado durante o “plasma-spray”⁴².

A camada de TiO_2 formada pelas partículas compostas parece ter uma boa biocompatibilidade e induz a nucleação da apatita na camada superficial após imersão em SBF. Entretanto, a transformação de fase do titânio para óxido de titânio pode resultar em uma adesão inferior entre o titânio e a hidroxiapatita. A oxidação do titânio pode ser extremamente reduzida pelo uso atmosfera protetora. A partícula de HA pura contém mais fases amorfas que partícula composta HA/Ti. A adição de titânio à hidroxiapatita pode levar a uma transformação de fase do titânio para TiO_2 durante o “plasma-spray”, principalmente com o uso de “plasma-spray” com alta energia. Já a adição de TiO_2 pode influenciar a decomposição de HA, porém não há produto da reação química entre eles (como CaTiO_3). No entanto, a análise em MEV com EDS mostrou a ocorrência de interdifusão de elementos entre HA e TiO_2 , os quais são favoráveis ao aumento da força

coesiva de partículas na camada composta. Quando comparada com a camada HA/ TiO₂, a camada HA/HA+ TiO₂ possui maior percentual de fases decompostas, como tricálcio e óxido de cálcio. O tratamento térmico a 650°C por 2 horas, melhora a cristalinidade da camada pela transformação de fase amorfa na hidroxiapatita^{41,42}.

➤ Tratamentos alcalino e térmico

O tratamento alcalino das superfícies de titânio, além de destruir a camada protetora de TiO₂, que torna a superfície deste metal pouco reativa à deposição de apatitas, leva ainda à formação de uma camada de hidrogel de titanato de sódio, que após tratamento térmico a 60°C por 3 horas, resulta em titanato de sódio amorfo, tornando a superfície do metal termodinamicamente estável e com atividade iônica adequada para induzir a deposição do filme biocerâmico¹⁷.

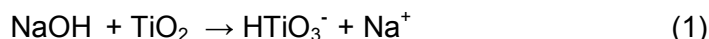
Os tratamentos alcalinos e térmicos foram empregados pela primeira vez por Kim et al.²¹ para melhorar a bioatividade de biomateriais metálicos. Ao submeterem titânio comercialmente puro a uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5M a 60°C, durante 24 horas, seguido de um tratamento térmico a 600°C por 1 hora, os autores observaram a formação de uma camada de titanato de sódio microporosa. Quando implantados *in vivo*, essa camada de titanato de sódio estimula a formação de uma camada de apatita biologicamente ativa, capaz de se ligar ao osso.

Nessa técnica, inicialmente as amostras são imersas em solução de NaOH a 5 ou 10 M por 24 horas, seguido de lavagem em água destilada e limpeza em ultra-som por 5 minutos e depois secas em estufa a 40° C por 24 horas. Finalmente as amostras são aquecidas entre 600 - 800°C por 1 hora, a uma pressão de 10⁻⁴ a 10⁻⁵ Torr, devido a forte tendência de oxidação do titânio^{16,21,24-26}. Após os tratamentos, verifica-se a formação de uma estrutura porosa de titanato de sódio sobre a superfície do titânio conforme observado por Nishiguchi *et al* (1999).

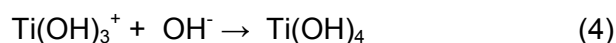
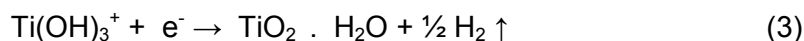
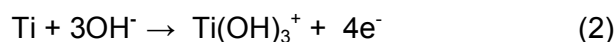
Segundo Lee et al.²⁶ as reações químicas envolvidas no método alcalino podem

ser expressas da seguinte forma:

a) Durante o tratamento alcalino, a camada de TiO_2 parcialmente dissolve na solução alcalina por causa dos ataques de grupos hidroxila.



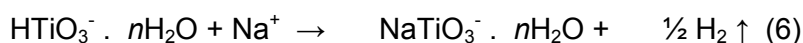
b) Esta reação ocorre simultaneamente, com a hidratação do titânio,



c) Um ataque à hidroxila do TiO_2 ainda mais hidratado produz hidratos carregados negativamente sobre as superfícies do substrato da seguinte forma:



Estas amostras carregadas negativamente incorporam íons Na^+ e produzem uma camada de hidrogel de titanato de sódio. Durante o tratamento térmico, a camada de hidrogel é desidratada e densificada para formar uma camada estável titanato de sódio.



➤ Energia superficial e molhabilidade

Lim e Donahue²⁷ classificam a energia de superfície e a molhabilidade como características de extrema importância aos implantes dentários, os quais atuarão em contato com meios líquidos.

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

Acredita-se que estas propriedades possuem efeito seletivo sobre a configuração e conformação das proteínas que são adsorvidas sobre um substrato, e que a associação

de fatores sorológicos com a superfície do material, previamente à deposição local de células, é influenciada pela energia de superfície, que é sensível à rugosidade e topografia da superfície do implante³.

A albumina e a fibronectina são proteínas presentes no soro humano que estão envolvidas com a adesão celular, no entanto, como a concentração de albumina é cerca de 100 vezes maior do que a de fibronectina, a albumina é a primeira proteína a chegar sobre a superfície de um substrato⁷.

As superfícies hidrofílicas apresentam, de maneira geral, uma melhor afinidade por células e menor afinidade por proteínas (principalmente albumina) do que superfícies hidrofóbicas²³, e este aumento da molhabilidade melhora a interação entre a superfície do implante e o meio biológico⁷.

A água possui propriedades polares que, por meio de pontes de hidrogênio geram fortes interações biológicas em meio aquoso, as quais podem ser repulsiva ou atrativas. O estudo dessas forças pode determinar a adesão de substâncias sobre uma superfície⁴⁴.

A tensão superficial e a energia superficial estão relacionadas ao ângulo de contato (θ), o qual é definido como o ângulo formado pela tangente entre duas interfaces em uma linha trifásica de contato, quando um líquido tem a capacidade de se espalhar sobre a superfície de um substrato¹⁸ (Figura 4).

Quando este ângulo é menor que 90° , diz-se que o material possui uma característica hidrofílica; quando é maior que 90° , esse possui uma característica hidrofóbica. Essa propriedade é denominada molhabilidade do material, e está ligada com a energia de superficial do material. Em tecido vivo, como o osso, tem se observado que tanto a hidrofiliabilidade como a hidrofobicidade influenciam de forma marcante o comportamento celular^{28,36}.

Superfície hidrofílica

Superfície hidrofóbica

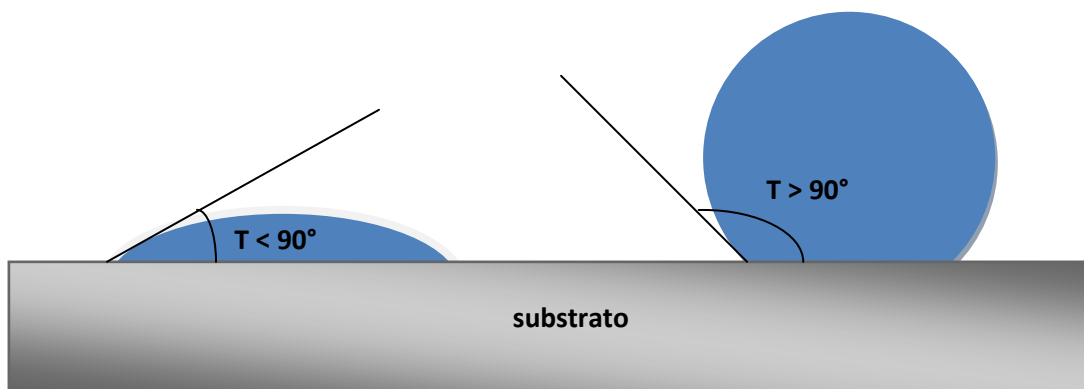


Figura 4 – Representação esquemática do ângulo de contato

O conceito de energia superficial pode ser compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) estejam em equilíbrio. No entanto, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido (Figura 5), garantindo as superfícies maior energia. A diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia superficial³.

Para se aumentar a molhabilidade pode-se usar dois métodos. Um método envolve o aumento da energia superficial através da incorporação de grupos polares na sua estrutura. O segundo método envolve o princípio da minimização da barreira de energia, através do aumento de rugosidade do material, o que gera um conseqüente aumento a resistência adesiva. Esses dois métodos são complementares e um melhor entendimento dos resultados experimentais é obtido quando eles são combinados⁸.

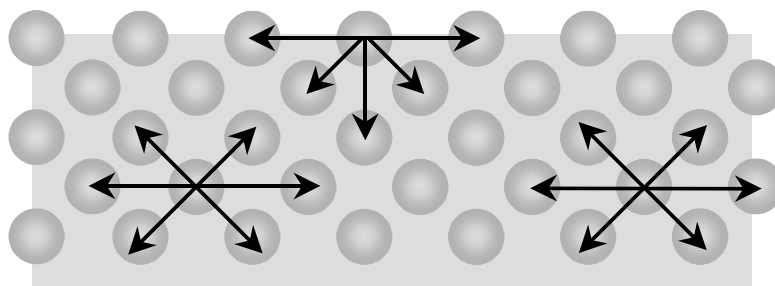


Figura 5 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material

A relação entre o ângulo de contato e a energia superficial livre ocorre de forma inversa em uma mesma superfície. Uma diminuição no ângulo de contato ocorre com o aumento da energia superficial livre, e consequentemente, a capacidade de molhabilidade da superfície torna-se maior²⁷.

Algumas respostas estão sendo obtidas pela compreensão dos fenômenos da interface. O mapeamento das diversas topografias tem sido de grande relevância para entender o comportamento da fixação dos implantes às células⁴¹. O estudo da molhabilidade e da energia superficial tem sido de grandes auxílios e demonstrado a relevância da hidrofília do titânio.

Kamei e Mitsuhashi²⁰ estudaram as superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas de um único cristal de dióxido de titânio em relação ao controle da molhabilidade de sua superfície pelo tratamento mecânico-químico. O controle da molhabilidade em uma superfície com posições arbitrárias de superfícies sólidas é extremamente interessante no ponto de vista da ciência e da tecnologia. Recentemente, foi descoberto que uma posição controlada com alta velocidade de transição hidrofílica para hidrofóbica era possível em superfícies de um único cristal de anatásio-TiO₂, aplicando um novo método de “fricção molhado”. Esse novo modelo de tratamento de superfície mecânico-químico proporcionou a troca da superfície hidrofílica com ângulo de contato de 3° para uma

superfície com ângulo de 80° durante 1 minuto, em posições arbitrárias na superfície. Conseqüentemente, comportamentos hidrofóbicos podem ser realizados em superfícies hidrofílicas. O filme de anatásio TiO_2 mostrou um ângulo de contato de 81° antes da irradiação de UV²⁸.

Esta irradiação foi realizada utilizando uma lâmpada de 200W de Hg-Xe com fibra ótica associada e 20 min. de irradiação UV, que resultou em uma superfície homogênea hidrofílica do filme. Duas gotículas de água foram difundidas no filme, ambas mostrando idênticos ângulos de contato de 3° .

A difusão da água com ângulo de contato de 3° e a gotícula de água com ângulo de contato de 80° foram observadas lado-a-lado na mesma superfície. Isso foi previamente avaliado ao período de armazenagem de duas a três semanas no escuro, o qual era necessário para uma completa reconversão de superfícies de TiO_2 de hidrofílico para hidrofóbico. Porém, esse novo método “*fricção molhada*” fornece posição controlada, bem como reconversão na superfície hidrofóbica. O ângulo de contato inicial do filme era de 81° , durante 20 minutos de irradiação UV voltada para a superfície hidrofílica com ângulo de contato de 3° . A mudança da superfície hidrofóbica para hidrofílica no TiO_2 foi atribuída à formação e extinção do grupo hidroxil da superfície. Precisamente, a irradiação UV causou redução de íons Ti de Ti^{4+} para Ti^{3+} e a produção de vacâncias de oxigênio nas superfícies TiO_2 . Subseqüente adsorção dissociativa de vapor de água ambiente nessas vacâncias de oxigênio resultou na formação de um grupo hidroxil na superfície (transição hidrofóbica para hidrofílica). A remoção desses grupos hidroxis da superfície defeituosa de TiO_2 (transição hidrofóbica para hidrofílica) pode ser atribuída a reoxidação de TiO_3^+ na superfície durante armazenagem no escuro. A força mecânica usada no processo de “*fricção molhada*” foi em torno de 5000 N/m^2 , muito forte para causar defeitos superficiais na superfície TiO_2 , a qual pode facilitar a adsorção do grupo hidroxil²⁸.

O método de “*fricção molhada*” apresenta potencial para desenvolvimento da nova tecnologia. Através desse processo consegue-se o controlar localmente o ângulo de contato da água na superfície do TiO_2 ²⁸.

Oshida e colaboradores³⁶ investigaram as mudanças de ângulos de contato em alguns biomateriais pré-oxidados incluindo Titânio comercialmente puro, Ti6Al4V, NiTi, Ni puro, aço inoxidável 316L e liga Co-Cr. Todos os materiais foram oxidados a 300°C por 30 minutos em puro oxigênio. Utilizando 1% de solução NaCl, um método de gotejamento foi empregado para medir os ângulos de contato e, mudanças nestes em função do tempo foram medidas. Alterações nos ângulos de contato em função do tempo indicam que todos os materiais testados podem ser classificados dentro de três grupos; (i) baixo ângulo de contato inicial com baixa taxa de alteração para o Ni puro e a liga Ti6Al4V, (ii) alto ângulo de contato inicial com baixa taxa de alteração para o aço inoxidável 316L e a liga Co-Cr e (iii) alto ângulo de contato com alta taxa de alteração para o Ti cp e NiTi. Com isso, pode-se dizer que a energia de superfície, determinada pelas medidas de ângulos de contato, está relacionada à estrutura cristalina do filme de óxido da superfície. O objetivo do trabalho de Lim e Oshida²⁸ foi esclarecer a relação entre a superfície rugosa e a medida de ângulo de contato em diversas superfícies de titânio trabalhadas mecânica e quimicamente. Além disso, esclarecer o efeito da molhabilidade dos materiais de titânio em culturas de células, com a molhabilidade sendo expressa pelos ângulos de contato na amostra através de quatro meios diferentes (água destilada, 1% de solução de cloreto de sódio, suspensão de neutrófilos humanos e suspensão de células MG-63 ligadas a osteoblastos).

Segundo Rupp et al.³⁹ a rugosidade tende a aumentar a energia de superfície e conseqüentemente a molhabilidade, promovendo maior capacidade hidrofílica dos implantes, fator relevante em relação ao ambiente biológico.

Elias et al.⁹ observaram que as superfícies oxidadas em contato com água destilada ou solução salina são mais hidrofílicas do que as superfícies tratadas com ácido ou jateadas.

Proposição

3. PROPOSIÇÃO

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

Material e Método

4. MATERIAL E MÉTODO

➤ Processamento da liga

Foram fundidos lingotes da liga Ti-30Ta%p a partir dos elementos puros, de acordo com a sequência preconizada por Alves¹:

- limpeza dos materiais;
- pesagem;
- fusão.

A limpeza foi realizada empregando-se a decapagem química, a partir de solução preparada com reagentes de grau analítico (P.A. Merck) composta por 50ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 20ml de ácido fluorídrico (HF), 20ml de ácido nítrico (HNO_3) e 10ml de água destilada. A pesagem na composição escolhida para estudo (Ti-30Ta%p) foi então

realizada em balança analítica e a fusão dos elementos em forno a arco voltaico com atmosfera controlada e cadinho de cobre refrigerado (Figura 6).

➤ Tratamento térmico da liga

Após a fusão, os lingotes foram encapsulados a vácuo, em tubo de quartzo, para tratamento térmico. Esse tratamento foi realizado em forno tubular (Departamento de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP), com aquecimento a 1100 °C por 24 horas, seguido de resfriamento rápido em água gelada (Figura 7).

Posteriormente ao tratamento térmico foi realizado o forjamento a frio dos lingotes de tal forma que tarugos com 13 mm fossem obtidos. O forjamento foi realizado em uma forja do tipo *swaging* (forjamento rotativo), FENN, utilizando matrizes 6F (2² até 3/8²) e 3F (1/2² até 1/8²), com potência de aproximadamente 30 CV (HP) e velocidade de 1700 rpm, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais, EEL, USP (Figura 8). A cada passe ocorreu troca das matrizes (martelos), causando redução da ordem de 20% no

diâmetro das amostras (diâmetro final de 13mm).



Figura 6 - Forno a arco voltaico empregado no preparo das ligas



Figura 7 - Forno tubular empregado para homogeneização das ligas. Detalhe do lingote encapsulado a vácuo

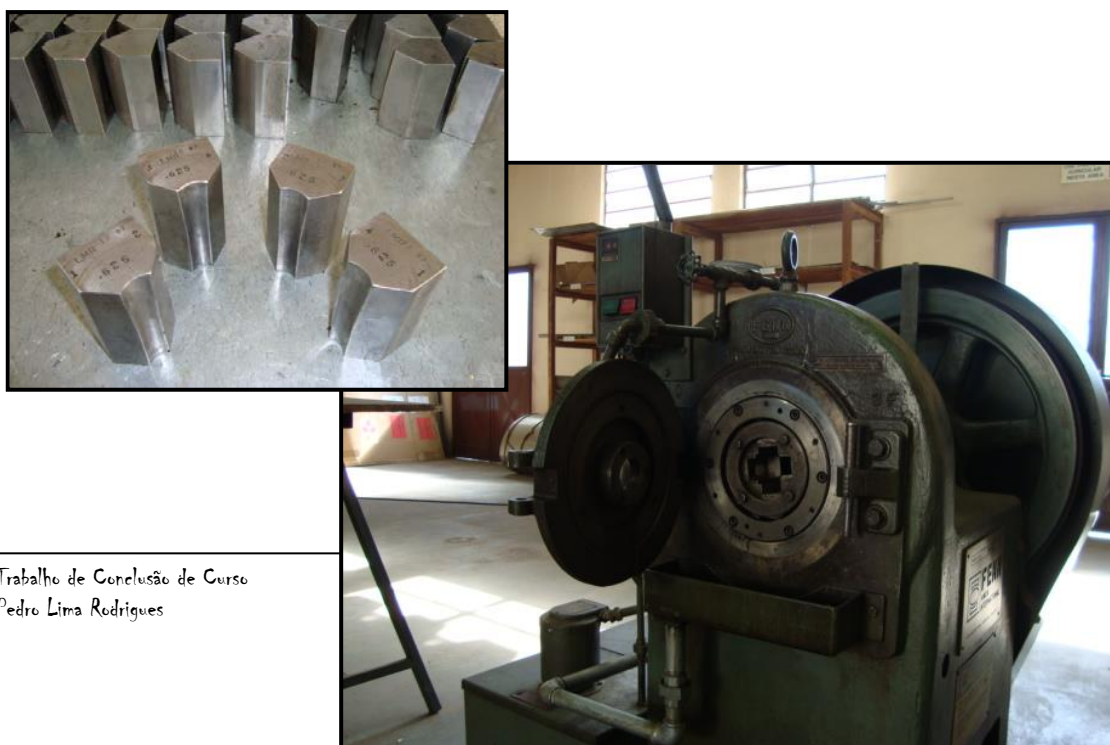


Figura 8 - Equipamento para forjamento à frio FENN e os martelos.

➤ Usinagem dos discos

Após o forjamento a frio, os tarugos foram usinados, sendo faceada uma de suas faces de tal forma a atingir rugosidade de aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$ (Figura 9). Esse procedimento foi adotado buscando simular as condições encontradas na usinagem de implantes.

A rugosidade (R_a) foi medida utilizando rugosímetro digital (Prazis Rug-03, Mitutoyo, São Paulo) sendo tomados cinco valores em regiões distintas para o cálculo rugosidade média (R_a). Para a usinagem foi utilizado torno CNC Centur 30 Romi, utilizando ferramenta UBMT 110404-UF 4225 (ISO P25), com avanço de 0,2 mm/volta, profundidade de usinagem de 0,1 mm e velocidade de corte de 70 m/min.

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

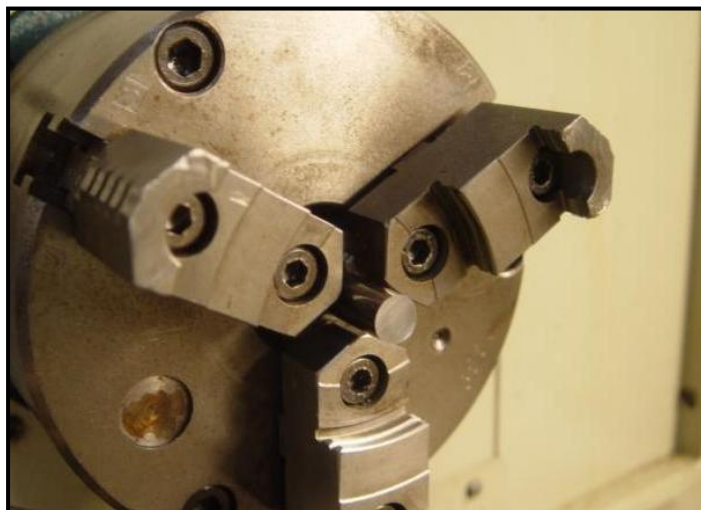


Figura 9- Detalhe do tarugo preso a castanha do torno antes da usinagem

➤ Tratamento Alcalino/Térmico - NaOH + Heat treatment (HT)

As amostras do Grupo II foram imersas em solução aquosa de NaOH a 0,5M, em banho termostático (TE 184, Tecnal) a 60°C, por 24 horas conforme metodologia adotada por Miyazaki et al.³¹ para o tântalo comercialmente puro (Figura 10). Após esse período foram lavadas abundantemente em água destilada e secas em estufa (Quimis) a 40°C por 24 horas.

Em seguida os discos foram levados ao forno EDG com aquecimento por resistência elétrica, a 300°C por 24 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min (Figura 11). O resfriamento das amostras foi realizado dentro do forno até a temperatura ambiente.



Figura 10 - Banho termostático (TE 184, Tecnal)



Figura 11 - Forno EDG com aquecimento por resistência elétrica.

➤ Análise do grau de molhabilidade

A análise do ângulo de contato foi realizada utilizando Goniômetro automatizado (Ramé-Hard Instrument Co.–modelo-Advanced Goniometer model nº 300-F1, Serial nº 709262) (Figura 12). O equipamento possui câmera acoplada, a qual captura a imagem da gota sendo depositada sobre a amostra, por meio de dispositivo semelhante a conta-gotas. O perfil desta gota é determinado por meio programa de computador (software) que calcula o ângulo de contato da superfície.

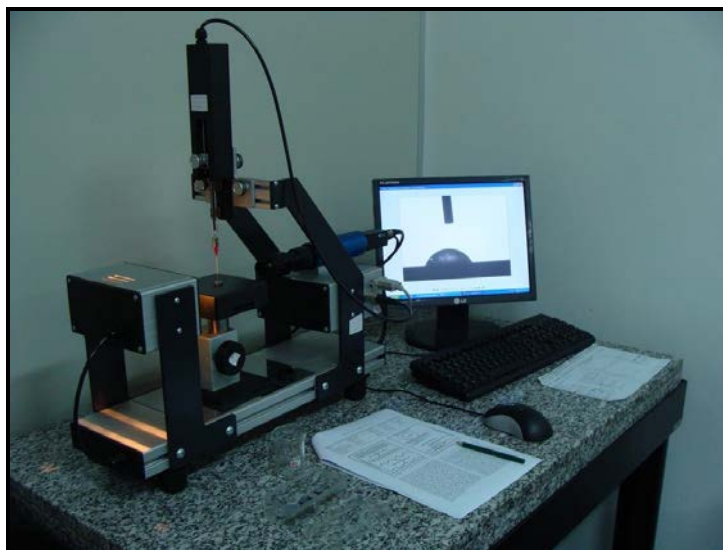


Figura 12 - Equipamento empregado para medida do ângulo de contato

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para caracterizar a molhabilidade das amostras determinou-se o ângulo de contato das superfícies nos Grupos I e II. (espécimes usinados e espécimes submetidos ao tratamento alcalino/térmico). Os resultados das médias das medidas do ângulo de contato nesses grupos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. Como a relação entre o

ângulo de contato e a molhabilidade ocorre de forma inversa em uma mesma superfície, uma diminuição deste ângulo eleva a capacidade de molhabilidade da superfície²⁷.

Assim os resultados obtidos no presente estudo demonstram que as superfícies tratadas do Grupo II indicaram ser mais hidrofílicas que os espécimes do Grupo Controle, ou seja, possuem maior molhabilidade. O contrário é observado nas amostras usinadas, onde há alto ângulo de contato e baixa molhabilidade.

Tabela 1 - Valores obtidos para os ângulos de contato (°)

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10
Controle	81.5	82.3	81.7	83.1	81.4	81.4	82.1	83.0	81.6	82.9
Tratado	23.4	23.2	22.9	23.0	23.2	23.1	22.9	23.3	23.0	23.0

Tabela 2 - Médias das medidas do ângulo de contato (°)

Amostras	Ângulo de Contato
Grupo I (Controle - Usinado)	82,1± 0,72
Grupo II (Tratado – Tratamento Alcalino/Térmico) (NaOH + HT)	23,1±0,25

A Figura 13 mostra a imagem da gota de água sobre a amostra no Grupo Controle (Grupo I). Na Figura 14 pode ser observada a imagem da gota de água sobre amostra do Grupo II (tratamento alcalino/térmico). A observação das imagens permite afirmar que existe coerência entre as mesmas e os resultados numéricos coerência obtidos para as medidas do ângulo de contato e listados nas Tabelas 1 e 2.

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

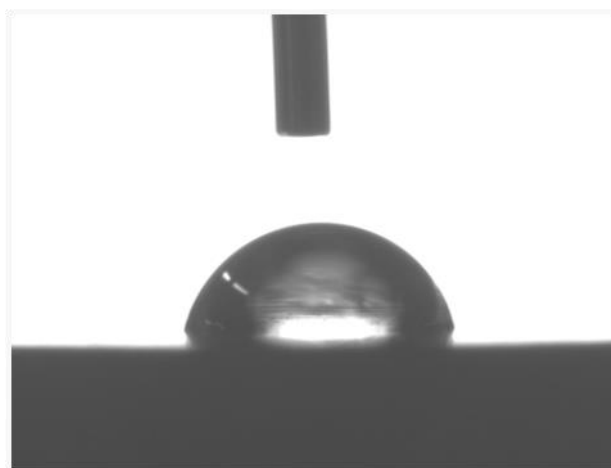


Figura 13 - Imagem da gota de água sobre espécime de Ti-30Ta: (Grupo I - Controle)

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

justamente a diferença entre as energias das amostras na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial ^{28,36}.



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

A molhabilidade mede a energia das superfícies através do ângulo de contato de líquidos com a superfície. Os valores do ângulo de contato indicam se a superfície é hidrofílica ou hidrofóbica. Georgi et al. demonstraram em testes “in vitro” e “in vivo” que a área da superfície de titânio, onde ocorre o espalhamento de osteoblastos humanos, aumenta com a molhabilidade da superfície¹⁰.

Outros estudos mostraram que quanto maior a molhabilidade da superfície maior é a proliferação de células, principalmente de osteoblastos. Além disso, os fibroblastos possuem maior adesão e espalhamento na superfície hidrofílica que na hidrofóbica⁴⁶.

Molhabilidade constitui-se o ângulo de contato entre um líquido e um substrato. A molhabilidade de uma superfície é amplamente dependente da energia de superfície e influencia o grau de contato com o meio fisiológico; aumentando a molhabilidade, aumenta a interação entre a superfície do implante e o meio biológico. A molhabilidade na superfície de biomateriais é avaliada para atuar sobre a ligação de células. Essa

ligação celular no estágio inicial é afetada pelas propriedades físicas e químicas, incluindo a molhabilidade. Com isso, pode-se concluir que a ligação celular ao material está intimamente relacionada à molhabilidade da sua superfície. Por essa razão que o foco do desenvolvimento dos biomateriais tem encontrado meios de controle da molhabilidade da superfície do material e a ligação com tecidos do local do implante. Portanto, com baixo ângulo de contato (maior a molhabilidade), a taxa de ligação celular será alta, enquanto que com menos ligação celular, o ângulo de contato é alto e, conseqüentemente a molhabilidade será menor²⁸.

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que o tratamento alcalino/térmico permitiu maior hidrofilicidade da liga Ti-30Ta, com redução no valor do ângulo de contato de 82,1° para 23,1±0,25°. Este resultado está de acordo com os estudos realizados por Chen et al.⁵ para o titânio comercialmente puro.

Conclusão

6. CONCLUSÃO

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

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

Referências

7. REFERÊNCIAS

1. Alves APR. Preparação de materiais compósitos in situ a partir de ligas eutéticas nos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr. 1998 (Tese de Doutorado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
2. Alves-Rezende MCR, Alves APR, Codaro EM, Dutra CAM. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. J Mater Sci: Mater Med. 2007;18:149–154.
3. Boyan BD, Hummert TW, Dean DD, Schwartz Z. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. Biomaterials. 1996; 17(2):137-46.
4. Chang E, Lee TM. Effect of surface chemistries and characteristics of Ti6Al4V on the Ca and P adsorption and ion dissolution in Hank's ethylene diamine tetraacetic acid solution. Biomaterials. 2002; 23:2917-25.
5. Chen X , Li ANY, Lin J, Hodgson PD, Wen C. Effect of Surface Roughness of Ti, Zr, and TiZr on Apatite Precipitation From Simulated Body Fluid Biotechnology and Bioengineering. 2008; 101: 378-87.
6. Declercq HA et al. Calcification as an indicator of osteoinductive capacity of biomaterials in osteoblastic cell cultures. Biomaterials. 2005;26:4964-74.
7. Deligianni DD, Katsala N, Ladas S, Sotiropoulou D, Amedee J, Missirlis YF. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and protein adsorption. Biomaterials. 2001; 22:1241-51.
8. Dorai R, Kushner MJ. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges J Phys D Appl Phys. 2003; 36: 366
9. Elias CN, Lima JHC, Figueira DC. Implantes dentários com superfícies anisotrópicas e isotrópicas. Revista Brasileira de Implantodontia. 2005; 20:09-12.
10. Georgi A, Grinnel F, Groth T. Studies on biocompatibility of materials. Fibroblast reorganization. J Biomed Mater Res. 1996; 30:385-91.

11. Gross KA, Bhadang KA. Sintered hydroxyfluorapatites. Part. III: Sintering and resultant mechanical properties of sintered blends of hydroxyapatite and fluorapatite. *Biomaterials*. 2004; 25:1395-1405.
12. Gross KA, Rodriguez-Lorenzo LM. Sintered hydroxyfluorapatites. Part. II: Mechanical properties of solid solutions determined by microindentation. *Biomaterials*. 2004; 25: 1384-85.
13. Hanawa T, Ota M. Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution, *Biomaterials*. 1991; 12: 767-74.
14. He G, Hagiwara M. Ti alloy design strategy for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*. 2006; 26:14-19.
15. Healy KE, Ducheyne P. Oxidation kinetics of titanium thin films in model physiological environments. *J Colloid Interface Sci*. 1992; 150:404-17.
16. Hench LL. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials*. 1998; 19: 1419-31.
17. Herrera AA. Recobrimento de apatitas empregando-se o método biomimético: estudo da influência dos íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- na formação de hidroxiapatita. 2006, 116p. (Dissertação de Mestrado) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara.
18. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-)
19. Jarcho M et al. *J Mater Sci*. 1976;11:2027. 1976.
20. Kamei M, Mitsuhashi T. Hydrophobic drawings on hydrophilic surfaces of single crystalline titanium dioxide: surface wettability control by mechanochemical treatment. *Surface Science*. 2000; 463:609-12.
21. Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura T. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1996; 32:409-17.

22. Kilpadi DV, Weimer JJ, Lemons JE. Effect of passivation and dry heatsterilization on surface energy and topography of unalloyed titanium implants. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 1998; 135: 89-101.
23. Lampin M, Warocquier-Clerout R, Legris C, Degrange M, Sigot-Luizard MF. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion and cell migration. *J Biomed Mater Res*. 1997;36:99-108.
24. Legeros, R. et.al., Bioceramics - tissue interfaces: characterization of ultrastructural properties proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine Philadelphia. 1993; 11:79-84.
25. Lee CM, Ju CP, Chern Lin JH. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Oral Rehabil*. 2002;29:314-22.
26. Lee WS, Lin CF, Chen TH, Hwang HH. Effects of strain rate and temperature on mechanical behaviour of Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al alloy. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2008;1:336-44.
27. Lim YJ, Donahue, H.J. Biomaterials characteristics important to skeletal tissue engineering. *Journal of Musculoskeletal and Neuronal Interactions*. 2004;4:396-98.
28. Lim YJ, Oshida Y. Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials. *Biomed Mater Eng*. 2001;11:325-41.
29. Lin C, Yen S. Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering*. 2006; 26: 54-64.
30. Liu X, Chu PK, Chuanxian D. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R*. 2004; 47: 49-121.
31. Miyazaki T, Kim HM, Kokubo T. Induction and acceleration of bonelike apatite formation on tantalum oxide gel in simulated body fluid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2001; 21:83 - 8.

32. Nishiguchi S, Kato H, Neo, M, Oka M, Kim HM, Kokubo T. Alkali- and heat-treated porous titanium for orthopedic implants. J Biomed Mater Res. 2001;54:198-208.
33. OH K, SHIM H, KIM K. Properties of titanium-silver alloys for dental applications. J. Biomed. Mater Res Parte B: Appl Biomater. 2005; 74:649-58.
34. Oliveira PT, Nanci A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. Biomaterials. 2004;25:403-13.
35. Ong JL, Lucas LC. Auger electron spectroscopy and its use for the characterization of titanium and hydroxyapatite surfaces. Biomaterials. 1998;19:455-64.
36. Oshida Y, Lim YJ. Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials. Bio-Medical Materials and Engineering. 2001;1:1-17.
37. Qu H, Wei M. Effect of fluorine content on mechanical properties of sintered fluoridated hydroxyapatite. Materials Science and Engineering. 2006; 26:46-53.
38. Rack HJ, Qazi JI. Titanium alloys for biomedical applications. Materials Science and Engineering. 2006; 26:1269-77.
39. Rupp F, Scheideler L, Olshanska N, de Wild M, Wieland M, Geis-Gerstorfer J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. Biomed Mater Res A. 2006;76:323-34.
40. Ruys AJ et al. Sintering effects on the strength of hydroxyapatite. Biomaterials. 1995;16:409-15.
41. Sader MS, Balduino A, Soares Gde A, Borojevic R. Effect of three distinct treatments of titanium surface on osteoblast attachment, proliferation, and differentiation. Clin Oral Implants Res. 2005 ;16:667-75.

42. Sun R et al. Effect of titanium and titania on chemical characteristics of hydroxyapatite plasma-sprayed into water. *Materials Science and Engineering*. 2006; 26:28-33.
43. Uchida M, Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nakamura T. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2003; 64: 164 -70.
44. Van Oss CJ, Wu W, Docoslis A, Giese RF. The interfacial tensions with water and the Lewis acid-base surface tension parameters of polar organic liquids derived from their aqueous solubilities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* . 2001;20:87-91.
45. WATANABE I, TOPHAM DS. Tension Strength and elongation of laser – Welded Ti and Ti-6Al-7Nb. *J Biomed Mater Res. Part B: Appl Biomater*.2004; 71: 46-51.
46. Webb K, Hlady V, Tresco PA. Relative importance of surface wettability and changed functional groups on NH3T3 fibroblasts attachment. *J Biomed Mater Res*.1998; 24:422-30.
47. Yao C et al. Improved bone cell adhesion on ultra-fine grained titanium and Ti-6Al-4V. *Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology III*, 106th Acers Transactions, 2004:159.