



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Modificações de superfície de implantes dentários em ligas de titânio e
zircônio

DANIELA MARIA CERQUEIRA LEITE

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Modificações de superfície de implantes dentários em ligas de
titânio e zircônio**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

DANIELA MARIA CERQUEIRA LEITE

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi

São Paulo

2019

Fonte de Financiamento: Próprio

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

LEITE, D. M. C. *Modificações de superfície de implantes dentários em ligas de titânio e zircônio*. 2019. 58 f. Diss

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Leite, Daniela Maria Cerqueira
Modificações de superfície de implantes dentários em ligas
de titânio e zircônio / Daniela Maria Cerqueira Leite;
orientador Jesualdo Luiz Rossi. -- São Paulo, 2019.
58 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. ligas de titânio. 2. biomateriais. 3. implantes
dentários. 4. fusão. 5. zircônio. I. Rossi, Jesualdo Luiz,
orient. II. Título.

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me faz acordar todos os dias com vontade de continuar lutando para alcançar os meus sonhos, e me dá força na minha contínua busca pelo conhecimento.

Dedico aos meus filhos Matheus e João Pedro pelas horas ausentes e por todo o tempo que não pude estar com vocês.

Dedico aos meus pais sem os quais nada disso seria possível, por tudo que fizeram, por tudo que abdicaram em prol do meu crescimento, mesmo em momentos que o cansaço e as dificuldades se fizeram presentes.

Dedico depois a todos que me ajudaram a completar este desafio de voltar a estudar depois de tantos anos. Aos amigos que fiz no IPEN e se tornaram parte da minha jornada.

Ao Marcelo Maggioli, que durante o desenvolvimento do trabalho foi companheiro em todos os momentos, facilitador dos caminhos árduos, parceiro incansável e maior motivador.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi por ter me recebido, acolhido e ingressado ao grupo dos alunos da pós-graduação do CCTM. Obrigada por ter me estimulado a iniciar em caminhos nunca trilhados, obrigada por compartilhar seus conhecimentos, obrigada por me atender sempre com prontidão e paciência.

Ao Prof. Dr. Luís Cláudio Aranha que me trouxe a outro mundo de conhecimento. Obrigada por ser exemplo de incentivo à busca pelo saber. Obrigada por acreditar em meu potencial, obrigada pela amizade e por todas as parcerias que me foram proporcionadas nestes anos todos desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Cristiano Stefano Mucsi por sempre me acrescentar informações de todos os assuntos e de ser tão didático e tornar a ciência algo mais atraente e palpável.

Ao Centro de Lasers e Aplicações - CLA, pelos ensinamentos e uso de equipamentos, em especial aos professores: Dra. Denise Maria Zezell por ser exemplo na pesquisa internacional e sua dedicação imensurável em me ajudar e ao Dr. Marcos Antonio Scapin pelo pronto atendimento sempre que necessário.

Aos professores que me socorreram nas diversas dúvidas e apreensões: Dra. Isolda Costa, Dra. Lusinete Pereira Barbosa, Dr. Rodolfo Politano e Dr. Luis Gallego Martinez, sempre foi um prazer aprender com vocês.

Aos meus amigos do IPEN e coparticipantes nas fases operacionais da preparação dos materiais e ensaios: Dr. Luiz Alberto Tavares Pereira, Físico Maicon Cavalieri de Alencar, Tecnólogo João Victor de Sousa Araújo, Dr. Francisco Carlos Ceoni, Tecnólogo Luís Augusto Mendes dos Reis, Tecnólogo Maurílio Pereira Gomes.

À empresa ADITEK que me recebeu de portas abertas e por contribuir com uso do laser na pesquisa, pela disponibilidade em ajudar sempre.

Às empresas Pross Dabi Implantes e FGM pelo fornecimento das barras cilíndricas de titânio, respectivamente Ti_{cp} G4 e G5 utilizadas na indústria odontológica para confecção de implantes dentários.

Ao CEQMA (Centro de Química e Meio Ambiente - IPEN) e ao Centro Industrial Nuclear de Aramar (CTMSP) pela execução da análise de gases, carbono e enxofre das ligas experimentais.

E obrigado a todos os outros não citados e que de alguma forma contribuíram.

“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém”

Dalai Lama

Modificações de superfície de implantes dentários em ligas de titânio e zircônio

DANIELA MARIA CERQUEIRA LEITE

RESUMO

No atual mercado o uso de Ti na confecção de implantes dentários é unanimidade, sendo a grande maioria confeccionados em Ti (G4 e G5). Porém na odontologia, existem situações clínicas onde há a necessidade de reduzir os diâmetros dos implantes (abaixo de 3,75 mm) como em espaços interdentários reduzidos, rebordos alveolares finos (como em agenesias de incisivos laterais), mas manter uma boa resistência mecânica. Neste intuito, neste trabalho foram fundidas e estudadas duas ligas que possuem como elementos principais o Ti e o Zr (pois estes metais não inibem o crescimento de osteoblastos, as células formadoras de osso), respectivamente com 14% e 20% de Zr em massa, e que podem apresentar valores de módulo de elasticidade menores (até 55 GPa) e mais próximos ao do osso (até 33 GPa). Estas ligas experimentais foram comparadas ao Ti G4 e G5. Foi realizada então, a caracterização química e a microestrutural das ligas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Para a análise química semi-quantitativa foi utilizada espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão energia. A análise química foi complementada com análises de carbono e enxofre e gases O₂, N₂ e H₂, uma vez que estes elementos podem interferir nas propriedades mecânicas. Quanto a propriedades mecânicas foi feita a dureza Vickers. Após esta caracterização, foram feitos 9 diferentes tratamentos superficiais sendo que foram usados ácidos com diferentes concentrações e condições, um tratamento com jateamento por alumina, seguido por condicionamento ácido e um tratamento modificado por laser pulsado de Nd:YAG. O objetivo do trabalho foi comparar as superfícies obtidas e discutir os efeitos que podem alterar a osseointegração; a rugosidade superficial, a topografia superficial (perfilometria) e a molhabilidade da superfície. Entre os diversos tratamentos o laser foi o que se destacou para os quatro materiais, e o condicionamento ácido com o ácido fluorídrico por 5 minutos a temperatura ambiente foi a segunda opção.

Palavras chave: ligas de titânio, biomateriais, implantes dentários, fusão, molhabilidade, osseointegração, zircônio.

Dental implant surface modifications in titanium and zirconium alloys

DANIELA MARIA CERQUEIRA LEITE

ABSTRACT

In the current market, the use of Ti in the manufacture of dental implants is unanimous, with the vast majority being made in Ti (G4 and G5). However, in dentistry, there are clinical situations where there is a need to reduce implant diameters (below 3.75 mm) as in reduced interdental spaces, thin alveolar ridges (as in lateral incisor agenesis) but maintain good mechanical strength. For this purpose, in this work, two alloys that have as main elements Ti and Zr (since these metals do not inhibit the growth of osteoblasts, the bone-forming cells), respectively with 14% and 20% of Zr by mass, were melted and studied, and which may have lower elastic modulus values (up to 55 GPa) and closer to that of bone (up to 33 GPa). These experimental alloys were compared to Ti G4 and G5. These alloys' chemical and microstructural characterization was then carried out by optical and scanning electron microscopy. For the semi-quantitative chemical analysis, energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry was used. The chemical analysis was complemented with analyzes of carbon and sulfur and gases O₂, N₂ and H₂ since these elements can interfere with the mechanical properties. As for mechanical properties, the Vickers hardness was made. After this characterization, nine different surface treatments were performed, using acids with different concentrations and conditions, a treatment with alumina blasting, followed by acid etching, and a modified treatment with pulsed Nd:YAG laser. The aim of this work was to compare the surfaces obtained and discuss the effects that can alter osseointegration; surface roughness, surface topography (profilometry), and surface wettability. Among the several treatments, the laser was outstanding for the four materials and the acid conditioning with hydrofluoric acid for 5 minutes at room temperature, was the second best.

Keywords: titanium alloys, biomaterials, dental implants, melting, wettability, osseointegration, zirconium.

LISTA DE TABELAS

1- Graus de titânio comercialmente puro (% em massa)	6
2- Módulo de elasticidade de diversos materiais usados em implantes	8
3- Técnicas de modificações de superfícies	10
4- Grupos de tratamentos superficiais executados	19
5- Parâmetros de configuração do feixe de laser usado no presente trabalho	21
6- Valores de fluência do feixe de laser para condição 7 (BRAGA, 2006)	22
7- Análise química semi-quantitativa por EDXRF em branco, evidenciando a pouca detecção de elementos químicos presentes no microscópio eletrônico de varredura (% em massa)	24
8- Classificações de rugosidades	25
9- Análise de gases para as ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20 (em ppm)	29
10- Resultados para a análise de gases e de carbono e enxofre para as ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20 em ppm (% em massa)	29
11- Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X (EDS) em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as duas ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20, porcentagem em massa e ppm	31
12- Tabela comparativa dos elementos químicos encontrados nas superfícies das amostras com os tratamentos de modificações caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no MEV, após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)	39
13- Valores de rugosidade Ra em μm para as amostras Ti _{cp} G4, Ti G5 e para as duas ligas experimentais TiZr 86/14 e TiZr 80/20, após duplo ácido a 80 °C por 5 min. (DA 80/5), após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)	41

Tabela 14: Valores de molhabilidade em graus para as amostras tratadas e desvio padrão das medidas, após duplo ácido a 80 °C por 5 min. (DA 80/5), após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)	48
15- Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para Ti _{cp} G4	49
16- Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para Ti G5	49
17- Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para TiZr 86/14	50
18- Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para TiZr 80/20	50
19- Dureza Vickers média HV obtida com cargas de 3 kgf e 5 kgf para o Ti _{cp} G4, para o Ti G5 para as duas ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20.	51

LISTA DE FIGURAS

1- a) Forno MRC utilizado para fundição dos lingotes de titânio e zircônio. b) Ligas fundidas	17
2- Amostras embutidas em resina odontológica	18
3- Fluxograma dos condicionamentos ácidos	20
4- Fluxograma dos tratamentos realizados neste trabalho	21
5- Topografia de amostras em termos de forma, período e rugosidade	26
6- Imagens obtidas por microscopia óptica do Ti_{cp} G4 e das ligas Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80-20	31
7- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das ligas Ti_{cp} G4, Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20	32
8- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4, Ti G5 , TiZr 86/14 e TiZr 80/20 na forma de quadro comparativo	33
9- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4, Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20 no tratamento com ácido fluorídrico a 1% por 5 minutos	34
10- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4, e ligas Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20 no tratamento com laser	35
11- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4 e liga TiZr 86/14 em aumentos maiores com tratamento com laser com deposição de carbono	36
12- Gráfico comparativo da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no grupo sem tratamento superficial (controle)	37
13- Gráfico comparativo da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no grupo tratado com ácido fluorídrico a 1% durante 10 minutos	38
14- Gráfico comparativo da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no grupo tratado com laser	38
15- Imagens das superfícies tratadas das amostras obtidas por perfilometria óptica em apresentação bidimensional (2D) em forma de tabela comparativa	42
16- Imagens das superfícies tratadas das amostras obtidas por perfilometria	

óptica em apresentação tridimensional (3D) em forma de tabela comparativa	43
17- Imagem da superfície da amostra de Ti_{cp} G4 tratada com ácido fluorídrico 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	44
18- Imagem da superfície da amostra da liga Ti G5 tratada com ácido fluorídrico 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	44
19- Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 86/14 tratada com ácido fluorídrico 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	45
20- Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 80/20 tratada com ácido fluorídrico 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	45
21- Imagem da superfície da amostra de Ti_{cp} G4 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	46
22- Imagem da superfície da amostra da liga Ti G5 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	46
23- Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 86/14 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	47
24- Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 80/20 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)	47
25- Dureza Vickers com carga de 3 kgf e 5 kgf (impressão deformada, imagem a esquerda) em Ti_{cp} G4	51

LISTA DE ABREVIATURAS

Al alumínio

Al₂O₃ óxido de alumínio

CCC estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

CECTM Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

Cl cloro

CELA Centro de Lasers e Aplicações

EDS espectrometria por dispersão de energia

Fe ferro

H₂SO₄ ácido sulfúrico

HCl ácido clorídrico

HCP estrutura cristalina hexagonal compacta

HF ácido fluorídrico

IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

MEV microscopia eletrônica de varredura

mm milímetro

MO microscopia óptica

N nitrogênio

Na sódio

Nd:YAG *neodymium-doped yttrium aluminium garnet* - bastão de cristal granada de ítrio e alumínio dopado com neodímio

nm nanômetro

ns nanosegundo

O oxigênio

S enxofre

Si silício

SLA Mod *sandblast large grit acid modified* (ou SLActive)

SLA *sandblast large grit acid etched*

Ti_{cp} G4 titânio grau 4

Ti G5 titânio grau 5 (Ti-6Al-4V)

Ti_{cp} titânio comercialmente puro

TiO₂ óxido de titânio

TiZr 86/14 liga de titânio com 14% de zircônio e titânio (% em massa)

TiZr 80/20 Liga de titânio com 20% de zircônio e titânio (% em massa)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Adição	10
3.2 Conversão	11
3.3 Remoção	14
4 MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1 Análise de gases	17
4.2 Preparação das amostras	18
4.3 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)	23
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
4.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	25
4.6 Molhabilidade	26
4.7 Dureza Vickers	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Análise de gases	29
5.2 Análise química por espectrometria fluorescência de raios X por dispersão de energia EDXRF	30
5.3 Microscopia óptica e eletrônica de varredura	31
5.4 Espectrometria por energia dispersiva EDS	37
5.5 Rugosidade	40
5.6 Molhabilidade	48
5.7 Dureza Vickers	50
6 CONCLUSÃO	52
7 TRABALHOS FUTUROS	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
ANEXOS	

1 INTRODUÇÃO

Antes de se discorrer sobre a implantodontia, algumas considerações devem ser feitas a respeito da atual realidade para entender-se porque é tão importante se falar em implantes. Os implantes dentários são atualmente o melhor tratamento para a reposição de elementos dentários perdidos. O Brasil possui 19% dos profissionais de odontologia no mundo e ocupa a segunda posição no mercado mundial de implantes dentários, segundo a *World Dental Federation* (WORLD DENTAL FEDERATION, 2015). Aqui no Brasil, tem-se um alto padrão estético odontológico, entretanto 60% da população possui falta de um ou mais dentes. A perda de um ou mais dentes pode prejudicar a mastigação e conseqüentemente afetar a digestão, além de piorar a oclusão dentária que por sua vez pode causar problemas na articulação temporomandibular, além de problemas estéticos tanto no sorriso quanto na face. Segundo a *Dental Tribune*, os mercados do Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul (BRICS) serão os países com maior crescimento no setor de implante dental no mundo e irão atingir US\$ 1,3 bilhões em 2021 sendo que o Brasil responde por 50% disso (DENTAL TRIBUNE, 2015). Isso justifica a busca por avanços tecnológicos na área dos biomateriais.

Deve-se concordar com a citação de Marques, (MARQUES, 2007) quando diz que as superfícies dos biomateriais atuam com um papel fundamental nas interações biológicas por quatro razões: 1) é a única parte do biomaterial em contato com o meio; 2) a região superficial do biomaterial é quase sempre diferente na morfologia e na composição do volume (diferenças surgem do rearranjo atômico, reação de superfície e contaminação); 3) para biomateriais que não liberam substâncias tóxicas, as características da superfície comandam a resposta biológica e 4) algumas propriedades superficiais como a topografia afetam a estabilidade mecânica da interface tecido-implante. Concordando-se com Rossi, (ROSSI, 2013), o futuro da implantodontia deve procurar desenvolver superfícies com topografia ou química controlada e padronizada, pois esta abordagem será a única maneira de entender as interações entre proteínas, células e tecidos e as superfícies

dos implantes.

Com a melhora na osseointegração tem-se como benefício: 1) diminuição no tempo de tratamento; 2) menor complexidade; 3) um ganho potencial no número de pacientes que podem se submeter ao tratamento; 4) aceleração na restituição da saúde (acelerar a reparação óssea); 5) custo menor para a fabricação devido as menores dimensões (STRAUMANN, 2011).

2 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo comparar a modificação de superfície feita por: condicionamento ácido, jateamento, jateamento seguido de condicionamento ácido e por laser Nd:YAG em titânio comercialmente puro (Ti_{cp} ou G4) e ligas de titânio (G5 ou Ti-6Al-4V) e zircônio, em especial as ligas TiZr 86/14, TiZr 80/20. Foram avaliadas a morfologia e a topografia das superfícies obtidas, a propriedade mecânica (dureza), a rugosidade e a molhabilidade.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Em 1965, o pesquisador sueco Per-Ingvar Brånemark e seus colaboradores na Universidade de Gotemburgo, decidiram estudar a microcirculação sanguínea, o processo inflamatório e a reparação do tecido ósseo em seres humanos. A pesquisa visava o estudo *in vivo* e para isso, implantaram na tíbia de coelhos peças de um microscópio em titânio, que seriam posteriormente removidas. Passado o tempo para finalização dos estudos, ao remover o equipamento observaram que estas peças não poderiam ser retiradas sem a fratura do osso adjacente, pois havia neoformação óssea e aposição de osso sobre as mesmas. Outros estudos sequenciais em animais provaram que, desde que se seguindo protocolos cirúrgicos e respeitando-se condições biológicas, esta neoformação óssea e aposição também ocorriam em parafusos, placas e pinos de titânio. Nascia assim à nova era na odontologia, a possibilidade da terceira dentição (BRÅNEMARK, 1969). Graças a Brånemark o uso de implantes osseointegrados se tornou uma modalidade de tratamento cientificamente aceito e bem documentado para a reabilitação de pacientes completamente ou parcialmente edêntulos. O conceito de osseointegração segundo Albrektson define-se como: “conexão direta estrutural e funcional entre o osso vivo e a superfície de um implante quando exposto a carga oclusal” (ALBREKTSON, 1985).

Portanto, desde a década de 1960, o titânio foi eleito como o material de escolha para a manufatura de implantes ortopédicos e odontológicos, devido às suas excelentes propriedades de biocompatibilidade, alta trabalhabilidade, resistência à corrosão devido à formação de uma camada passivada de TiO_2 , disponibilidade e custo.

O titânio apresenta estrutura cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacto (HCP), sendo denominado de fase α , que permanece estável do ponto de vista termodinâmico até a temperatura de 882 °C, e acima deste valor se transforma numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) conhecido como fase β . As ligas são classificadas de acordo com a sua microestrutura a

temperatura ambiente. A adição de elementos de liga pode alterar esta temperatura de transição, sendo denominados em estabilizadores α ou β . De acordo com a proporção de fase presente no material, classificam-se as ligas em: quase α , α , $\alpha + \beta$, quase β e β (JAFEE, 1958).

O titânio puro é caracterizado pelo seu grau de pureza quanto à presença de intersticiais (geralmente carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio que alteraram as propriedades físicas e mecânicas do titânio). Dentre os elementos intersticiais presentes que podem alterar as propriedades mecânicas, o oxigênio é o mais importante, pois o limite de resistência e a dureza são diretamente proporcionais à porcentagem de oxigênio, entretanto a ductilidade é inversamente proporcional ao teor do mesmo. Por outro lado o hidrogênio apresenta elevada difusibilidade e solubilidade no titânio devido ao raio atômico reduzido, tendo poucos efeitos sobre as propriedades mecânicas quando em baixa concentração (JAFEE, 1958). Quando este forma hidreto de titânio há uma redução drástica na ductilidade, tornando o Ti extremamente frágil (PINTO, 2005; FARIA, 2009). O carbono, nitrogênio e o oxigênio são estabilizadores da fase α enquanto o hidrogênio é um β estabilizador nas ligas de titânio (JAFEE, 1958; PINTO, 2005). As ligas de titânio podem apresentar as fases alotrópicas α e β as quais são hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado, respectivamente. A fase β tem maior ductibilidade que a fase α (JAFEE, 1958).

O titânio utilizado na implantodontia é classificado em 4 graus, de acordo com a quantidade de nitrogênio, carbono, hidrogênio, ferro e oxigênio, porém todos são denominados titânio comercialmente puro (Ti_{cp}), vide Tab.1. Segundo Pinto (2005), o carbono possui maior tendência à formação de precipitados devido a sua baixa solubilidade no titânio. O carbono em até 0,3% aumenta razoavelmente a resistência do titânio, porém reduz sua ductibilidade, provocando endurecimento pela presença de carboneto de Ti quando excede o limite da solubilidade.

A liga Ti-6Al-4V, também chamada de titânio grau 5 (Ti G5) foi apontada como uma boa alternativa, sendo inclusive utilizada na odontologia para fabricação de implantes de dimensões regulares. A presença do alumínio está associada com a deficiência de fósforo no sangue e em tecidos ósseos, pois os íons Al^{3+} combinam com o fósforo inorgânico. Em trabalhos de citotoxicidade

observou-se que o vanádio reage com o meio e forma óxido V_2O_3 com características extremamente agressivas às células (PINTO, 2005). Porém, houve suspeitas de que a liberação de íons de vanádio e alumínio na circulação sanguínea poderiam gerar problemas neurológicos, como mal de Alzheimer e reações adversas nos tecidos em longo prazo, sendo então necessário à busca por outras ligas de titânio (CORREA, 2010).

Tabela 1: Graus de titânio comercialmente puro (% em massa)

Composição	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Carbono	0,08	0,08	0,08	0,08
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Titânio	Bal	Bal	Bal	Bal

Fonte: tabela segundo Norma ASTM F67-00 adaptada

O zircônio, pertence ao mesmo grupo do titânio na tabela periódica, grupo 4, que se combina facilmente com o titânio. Este elemento é considerado um elemento neutro uma vez que possui uma transição alotrópica com uma temperatura de transição de fase semelhante e possui excelente solubilidade em ambas as fases do titânio, além de diminuir a temperatura de fusão (o que pode diminuir os custos para fundição e forjamento) e aumentar a resistência mecânica e de corrosão. Sendo um metal bioinerte o zircônio pode ser combinado ao titânio na forma de liga, uma vez que ambos são os dois metais mais usados em implantodontia que não inibem o crescimento de osteoblastos, as células formadoras de osso, que são essenciais para a osseointegração. Existem situações clínicas em que há a necessidade de implantes com diâmetros reduzidos, e para a manufatura destes implantes é necessário um material que possua uma resistência mecânica mais elevada, o que poderia ser obtida por meio de ligas do titânio. Estas situações clínicas referem-se às áreas com reabsorção óssea severa e redução de altura óssea tornam-se limitadoras principalmente nas regiões posteriores (na mandíbula próximo ao nervo alveolar inferior e na maxila próximo ao seio maxilar). Cirurgias extras para

enxertia, regeneração óssea e lateralização do nervo alveolar inferior podem trazer sequelas e aumentar a taxas de insucesso devido à imprevisibilidade dos resultados. O aumento na quantidade de procedimentos prévios a instalações dos implantes oneram o tratamento e diminuem o número de pacientes dispostos a se submeter a tais procedimentos.

Dentre os metais utilizados na manufatura de implantes dentários, as ligas de titânio são as que possuem os menores módulos de elasticidade. O módulo de elasticidade é a medida de rigidez de uma liga (FARIA, 2009). Para aumentar o tempo de vida do implante e prevenir reabsorção óssea é necessário que o módulo de elasticidade do implante seja próximo ao do osso. Quando dois componentes unidos, com módulos de elasticidade distintos, são deformados, diferentes forças são aplicadas a cada um deles. O fator importante para o sucesso ou falha de um implante dental é a maneira como estas tensões são transferidas ao redor do tecido ósseo. O osso se remodela conforme a carga sofrida pela ação natural do movimento do corpo. Para diminuir o módulo de elasticidade pode-se introduzir poros ou modificar a composição química e a microestrutura, como no caso das ligas de titânio e zircônio (por terem menor módulo de elasticidade que o titânio puro, diminuem a capacidade do osso se remodelar, assim não torna o osso menos denso e fraco). As forças da mastigação exercidas causam tensões que podem exceder o limite elástico do osso e, com o aumento da compressão, pode haver a diminuição da circulação sanguínea, resultando numa necrose isquêmica. O tecido ósseo é de certa forma, elástico, isto é, é capaz de suportar alguns níveis de força de compressão sem ter grande deformação (CAMPOS, 2014, NIINOMI, 2008).

Segundo Lin (2003), a ausência de ligamento periodontal faz com que os implantes reajam biomecanicamente diferente dos dentes naturais às forças oclusais, estando mais propensos às cargas oclusais. O tipo, intensidade, direção e frequência das cargas, assim como o diâmetro, o comprimento, o desenho, a característica de superfície do implante, a quantidade e qualidade do tecido ósseo, são determinantes para uma boa interface osso-implante. O fator chave para o sucesso ou falha de um implante dental é a maneira como essas tensões são transferidas ao redor do tecido ósseo.

O fenômeno denominado *stress shielding* é caracterizado pela

diminuição da densidade do osso como resultado da remoção da tensão normal do osso pelo implante. A seguir Tab. 2 compara alguns valores de módulo de elasticidade utilizados em implantes ortopédicos e ou odontológicos.

Tabela 2: Módulo de elasticidade de diversos materiais usados em implantes

Material	Módulo de elasticidade (GPa)
Ligas de cromo cobalto	240
Titânio Ti _{cp}	55 a 144
Ti-6Al-4V	101 a 110
Ligas titânio e zircônio	55
Tecido ósseo	10 a 30

Fonte: GOODMAN, 1993 (apud COSTA, 2015)

O mecanismo de osseointegração pode ser compreendido observando-se uma sequência de eventos. Após a superfície do implante entrar em contato com o sangue, ocorre uma adesão de plaquetas e fibrinogênio à superfície do óxido de titânio anterior a adesão de células osteogênicas, formando uma rede de fibrina. Sendo assim, as células osteogênicas não interagem com a camada de óxido de titânio, mas sim com a camada de óxido de titânio modificada por células sanguíneas. Esta camada modificada é regulada por características químicas e topográficas da superfície do implante e irá guiar a osteogênese. Após a aposição das células sanguíneas sobre a superfície do implante, uma matriz óssea mineralizada é formada, que será a precursora da formação óssea. Ocorrido isso, o osso neoformado passa por um processo de remodelação, criando sítios específicos na interface osso-implante compreendida entre o “novo osso” e o osso mais velho (SILVA, 2000).

Considerando-se que qualquer material sempre estará sujeito a influência do ambiente que o envolve, a superfície de um material será considerada como sendo a parte mais importante de qualquer produto, principalmente se for um produto a ser implantável em um organismo vivo (BRAGA, 2007). Para Busquim (2012) o tratamento de superfície reúne uma gama de objetivos como: acelerar o crescimento e a maturação óssea para permitir a colocação da prótese precocemente e aumentar a estabilidade

primária, garantir o sucesso dos implantes quando instalados em regiões que apresentam condições ósseas satisfatórias, obter maior área de osseointegração (sem a interposição de camadas proteicas amorfas) e atrair células como osteoblastos (PAIXÃO, 2013), pré-osteoblastos e células mesenquimais, atrair proteínas de ligação específicas para células osteogênicas (fibronectina) e otimizar quantidades de proteínas de ligação celular.

Os primeiros implantes utilizados por Brånemark eram usinados sem nenhum tipo de tratamento de superfície adicional. Apenas passavam por um processo de descontaminação e tinham rugosidade mínima entre 0,5 μm e 1,0 μm . Por muito tempo este tipo de implante, foi reconhecido como padrão ouro, uma vez que era o melhor resultado até então, sendo sempre baseado em muitos estudos clínicos. A superfície usinada ainda é usada em pesquisas, apenas como controle negativo (CARVALHO, 2009). Os implantes usinados tem um valor médio de rugosidade de superfície (Ra) entre 0,53 μm e 0,96 μm , não sendo portanto, totalmente lisos.

Nos anos de 1990 estudos experimentais compararam os implantes usinados com implantes que apresentavam rugosidade em torno de 1,5 μm e demonstraram uma melhor resposta biológica frente ao tecido ósseo. O tempo de osseointegração passou a ser crucial no tratamento. Estas modificações de superfície além de aperfeiçoar o procedimento, podem ainda, por exemplo, permitir a colocação dos implantes em uso mais precocemente e ampliar a gama de aplicações possíveis para osso alveolar de densidade inferior (grande problema na implantodontia), ou favorecer sua aplicação em ossos regenerados (AMARANTE, 2001).

Diversas indústrias produzem diferentes tipos de implantes, com equivalência ou semelhança de tamanho, forma e composição química, porém as superfícies de contato variam significativamente em função das variedades de técnicas de tratamento superficiais, que visam aumentar a eficácia do processo de osseointegração e nos resultados a longo prazo. Neste sentido, novas propostas de tratamento de superfície foram surgindo. Atualmente, não se discute mais se as superfícies tratadas apresentam superioridade sobre a lisa, mas sim qual é o melhor tratamento para obtenção da modificação superficial, aos quais os implantes devem ser submetidos. Isto pode interferir

diretamente no processo de osseointegração e nos resultados em longo prazo (SILVA, 2000).

Diferentes processos de tratamento de superfície de implantes dentários têm sido desenvolvidos e de acordo com o procedimento tem-se uma determinada classificação. Segundo Duan e Wang (2006) as técnicas de modificação de superfície classificam-se em três categorias a partir das modificações ocorridas na superfície do substrato (DUAN, 2006): 1) **Adição** de materiais com funções desejáveis; 2) **Conversão** da superfície existente em composições e/ou topografias mais desejáveis; 3) **Remoção** do material existente para criar uma topografia específica. Outra classificação citada no trabalho de Resende (2011) divide as técnicas de modificação de superfície em 1) mecânicas; 2) físicas e 3) químicas (RESENDE, 2011). Carvalho classificou a superfície dos implantes de titânio em cinco grupos: 1) usinadas; 2) macrotextrizadas; 3) microtexturizadas; 4) nanotextrizadas ou 5) biomiméticas (CARVALHO, 2009).

A seguir apresenta-se na Tab. 3 uma distribuição de algumas técnicas usadas para a obtenção das superfícies de implantes de titânio de acordo com a classificação de Duan e Wang (DUAN, 2006).

Tabela 3: Técnicas de modificações de superfície

Adição	Conversão	Remoção
Revestimento com hidroxapatita (HA)	Laser	Jateamento
Modificados por aspensão térmica de plasma- <i>spray</i> de titânio (PST)	Superfície com nano rugosidades	Jateamento com duplo ataque ácido
	Superfícies anodizadas	
	Imersão em SBF (<i>simulated body fluid</i>)	

Fonte: DUAN, 2006

3.1 Adição

Considerar-se-á como método de adição, os processos onde algum tipo de material é acrescentado à superfície do implante. Neste grupo tem-se o

revestimento de hidroxiapatita e plasma-*spray* de titânio.

Revestimento com hidroxiapatita (HA)

A adição de hidroxiapatita (HA) foi um dos primeiros métodos propostos para se modificar a superfície dos implantes após o processo de usinagem. Esta superfície é obtida pela deposição de hidroxiapatita pela técnica de plasma *spray*, o revestimento é aquecido à elevada temperatura durante o processo e resfriado instantaneamente (GRAVINA, 2010).

Modificados por aspersão térmica de plasma-spray de titânio (PST)

O outro método que será descrito é denominado plasma *spray* de titânio (do inglês *plasma-spray titanium - PST*), que é conseguido através da aspersão térmica. Neste método, partículas de titânio aquecidas a temperaturas elevadas (entre 10.000 °C e 30.000 °C) são pulverizadas em alta velocidade contra o corpo do implante. Após resfriarem-se e solidificar e o aspecto final é semelhante à lava vulcânica solidificada. Atualmente também está em desuso, pois a superfície apresenta valores de rugosidades superiores a 2 µm, o que vem a ser favorável para contaminação e aderência bacteriana (NISHIYAMA, 2011; BRANDÃO, 2010).

3.2 Conversão

Serão incluído neste grupo as superfícies modificadas pelo laser pulsado de Nd:YAG, as superfícies anodizadas, as superfícies com nanorugosidades e modificadas por imersão em SBF (do inglês *simulated body fluid*).

Modificados por laser

Estes implantes tem sua superfície modificada através da irradiação por feixes de laser, para produzir erosões e resultando em uma superfície rugosa (GAGGL, 2000). Utilizando-se laser pulsado de Nd:YAG (com níveis de intensidade que promovam fusão superficial em amostras de titânio) tem-se uma nova microestrutura após certo número de pulsos (LEE, 2011). Com a continuidade da emissão do feixe, ocorre então um “alisamento” desta microestrutura com formação dendrítica. Isto ocorre devido ao aumento da intensidade da radiação efetivamente absorvida pela amostra devido ao maior

número de pulsos recebidos e por decorrência a fusão com posterior cristalização formando dendritas (BRAGA, 2006). Este tipo de tratamento pode ser considerado limpo, por não interagir com nenhum tipo de material externo durante o processo de modificação da superfície (sem contato matéria-matéria), onde o feixe de laser age como meio físico de tratamento e causa ainda um aumento na resistência à corrosão na superfície do titânio (RONG, 2018)

Além disso, ainda tem-se a geração de compostos metaestáveis na superfície irradiada por laser, que contribuem na adesão com caráter químico das camadas bioativas depositadas. Estudos relataram que a superfície resultante da modificação por irradiação por feixes de laser resultaram em uma superfície com microcrateras mais regulares quando comparados a implantes usinados (BIOHORIZONS, 2019). A aplicabilidade do laser como meio de tratamento de superfície de implantes dentários mostra ser viável, pois representa um processo padronizável e relativamente fácil, além de ser um processo limpo, reproduzível e de baixo custo (BRAGA, 2007).

Superfícies com nanorugosidades

Com o desenvolvimento das pesquisas com superfícies dos implantes dentários, há em paralelo o desenvolvimento de novas tecnologias tal como a aplicação da nanotecnologia resultando em implantes nanomodificados. A nanotecnologia oferece aos engenheiros e biólogos novas formas de interagir com processos biológicos relevantes, além de que proporciona meios para se compreender e realizar funções celulares específicas (ROSSI, 2013). São implantes que durante o processo de modificação, apresentam como resultado uma superfície com nanoestruturas, ou rugosidades em nível nanométrico. A presença de nanoestruturas é comum à maioria das modificações utilizadas no tratamento de superfície dos implantes dentários, e mesmo os primeiros implantes originalmente desenvolvidos pelo Brånemark nos estudos iniciais da osseointegração na Suécia na década de 1960, já era possível encontrar nanoestruturas resultantes do processo de usinagem. Para ser classificada como nanoestrutura, uma estrutura deve ter uma dimensão entre 1 nm a 100 nm, porém na prática uma medida até 500 nm que corresponde a 0,5 µm pode ser considerada como nanoestrutura também.

A atuação das nanoestruturas no processo de osseointegração pode estar na existência de nanoestruturas no tecido ósseo e a interação entre as biomoléculas das células em contato com a superfície do implante que ocorreria numa escala nanométrica. Prévios estudos indicaram que a rugosidade natural do osso é próximo de 32 nm e o tamanho do poro da membrana basal epitelial situa-se entre 70 nm a 100 nm. A rugosidade do material em nanoescala pode afetar uma variedade de células, como as células epiteliais, osteoblastos, fibroblastos e outros (SASAKI, 2017).

Alguns trabalhos mostram que a associação entre superfícies com configurações de microrrugosidades, acrescentadas de nanorugosidades regulares, resultam num aumento na resposta óssea quando comparadas a superfícies com microrrugosidades apenas. Todavia outros estudos em cães com acompanhamento de oito semanas de osseointegração obtiveram valores similares de contato osso-implante entre implantes micro, quando comparados com implantes micro+nano, porém é fato que a presença de nanoestruturas resulta em um aumento do contato osso-implante, desejável no processo inicial de reparo ósseo. Alguns artigos tem mostrado que superfícies nanometricamente preparadas tem grande impacto na fase inicial da inserção dos implantes, por influenciar a absorção de proteínas, formação de coágulos e o movimento de osteoblastos (VIGNOLETTI, 2009 apud ROCHA, 2013). Estes fenômenos tem impacto na migração, adesão e diferenciação celular, dirigindo a natureza dos tecidos na região periimplantada (ROCHA, 2013.)

Superfície anodizada

O tratamento eletroquímico consiste em submergir o implante em soluções eletroquímicas onde reações de cargas e íons, sob condições controladas, resultam num aumento de espessura da camada de óxido de titânio (TiO₂) promovendo uma camada rugosa.

Imersão em SBF

Com o objetivo de mimetizar o processo de formação de apatitas biológicas - método biomimético (ABE, 1990) desenvolveram em 1990 uma técnica de recobrimento de materiais bioinertes em solução similar ao fluido corpóreo acelular (SBF do inglês *simulated body fluid*). Este tratamento baseia-

se na precipitação heterogênea de fosfatos de cálcio, como a hidroxiapatita, sobre substratos metálicos por meio da utilização de solução de íons semelhantes ao plasma sanguíneo. Este tratamento melhora a qualidade da interface osso e implante, sendo capaz de aumentar a osteocondutividade e potencializar o processo de osseointegração (ABE, 1990 apud RESENDE, 2011).

3.3 Remoção

Este grupo de tratamento de superfície é caracterizado pela subtração de parte de sua camada superficial por meios físicos, químicos ou ambos. Alguns processos combinam duas ou mais categorias de técnicas de tratamento de superfície de implantes dentários desenvolvidas, implicando em um caráter misto, podendo-se citar: implantes jateados seguido por condicionamento ácido ou duplo ácido.

Jateados

O método de jateamento com partículas foi uma das primeiras modificações utilizadas para aumentar a rugosidade da superfície do implante. Este processo pode ser influenciado pelo número e velocidade de rotação do implante, pressão e dimensão das partículas utilizadas no jateamento. Pode-se utilizar o óxido de alumínio, ou alumina (Al_2O_3) ou óxido de titânio ou titânia (TiO_2).

Análises por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos implantes submetidos ao jateamento por alumina (Al_2O_3) mostraram que resíduos provenientes das partículas utilizadas durante o processo de jateamento, podem contaminar a superfície resultante no final do processo de tratamento. Segundo a literatura, esta contaminação seria prejudicial à osseointegração pois as partículas de alumina (Al_2O_3), competiriam com o cálcio durante a fase de reparo ósseo. O uso de dióxido de titânio no lugar da alumina, mesmo material do implante e ainda o condicionamento ácido posterior ao jateamento, seriam uma forma de evitar os efeitos indesejáveis desta contaminação por resíduos de alumina na superfície (NISHIYAMA, 2011; GEHRKE, 2015).

Jateados seguido por condicionamento ácido (SLA)

A Straumann desenvolveu e patenteou uma técnica de tratamento que denominou de SLA (do inglês *sandblasted large-grit and acid-etched*), que é obtida graças a um jateamento de areia de granulação grossa entre 250 µm a 500 µm, que resulta numa macrorrugosidade entre picos de aproximadamente 20 µm a 40 µm, seguida por uma microrrugosidade de aproximadamente 2 µm a 4 µm após o tratamento com ácido, HCl/H₂SO₄ (STRAUMANN, 2011). Esta técnica é muito bem documentada na literatura (DOHAN, 2010; BUSER, 2004). Atualmente é um dos métodos mais utilizados por diversos fabricantes. Posteriormente a Straumann desenvolveu melhorias na técnica e patenteou o SLActive, onde alterou a estrutura química da superfície transformando-a em superfície ativa e hidrofílica, melhorando a adsorção direta das proteínas, o que conseqüentemente promove a integração imediata do implante no sítio ósseo (NAGEM FILHO, 2007). Os ácidos mais utilizados na indústria hoje para o condicionamento após o jateamento de areia são HCl, H₂SO₄ e HF, para criar irregularidades e remover resíduos e HNO₃ para homogeneizar a rugosidade. As soluções de condicionamento ácido industrial, geralmente são sigilosas e pouco se publica a respeito.

Caracterização do problema e importância científica

Com o avanço da tecnologia e a indústria tendo grande interesse comercial devido à demanda crescente, hoje os implantes necessitam ter superfícies que diminuam o período de osseointegração e que melhorem a resistência mecânica. Sendo assim necessita-se aumentar a área e a qualidade da superfície dos implantes.

A técnica de tratamento de superfície mais utilizada hoje pela indústria é a do duplo condicionamento ácido (DA), vindo depois a técnica do jateamento seguida de duplo condicionamento ácido (que foi eleita a melhor nas publicações mais antigas, porém a questão da contaminação na superfície final pela alumina tem sido realçada, inclusive de forma normativa, veja a ISO 10993 (JEMAT, 2015 a; JEMAT, 2015 b; YOO, 2015; SOSALE, 2008; EI-GAMMAL, 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de implante dentário Ti e Zr são fabricados comercialmente, sendo fornecido na forma de barras. Para o titânio comercialmente puro grau 4 (Ti_{cp} G4), utilizou-se barras de 20 cm de comprimento por 5 mm de diâmetro com certificado de composição química. Devido ao diâmetro menor, as barras foram seccionadas na transversal (meia cana) por eletroerosão a fio (0,5 mm). Este material foi gentilmente cedido pela Pross Dabi Implantes e é o material usado comercialmente para a produção de implantes dentários desta marca. O titânio G5 ou liga Ti-6Al-4V foi cedido pela empresa FGM em barras de 4 mm de diâmetro.

O zircônio puro foi adquirido da Alfa Aesar na forma de barras de 12,7 mm de diâmetro e 20 cm de comprimento. Este material foi seccionado ao longo da secção transversal em uma máquina de precisão com disco diamantado e foram transformados em discos de 2 mm de espessura.

Para obter-se as ligas do experimento, respectivamente TiZr 86/14 e TiZr 80/20, as varetas de Ti_{cp} G4 foram cortados em pequenos cilindros de 5 mm e o Zr foi cortado em discos. Após o balanço de massa, as matérias primas foram limpas de impurezas com uma decapagem ácida, desengraxados com álcool isopropílico e posteriormente foram acomodados no forno para fusão. Os materiais foram dispostos por ordem de densidade, o mais denso (Ti) sobre o menos denso (Zr), pois o de maior densidade tende a percolar pelo menos denso, facilitando assim a homogeneização. Estes materiais foram transformados em lingotes de 8 mm por 10 mm e por meio da fusão a temperatura acima de 1750 °C em um forno a arco elétrico. Tal sistema de fusão a arco elétrico é um forno MRC (sigla em inglês para *Materials Research Corporation*) V-4 Series, refrigerado com fluxo de água, utilizando um eletrodo consumível de tungstênio / 2% ródio, sendo este eletrodo o cátodo e a base interna do forno, feita em cobre, o ânodo, base esta aonde são apoiados os materiais para a obtenção dos lingotes, vide Fig. 1. Após a colocação dos materiais, o forno foi fechado para ocorrer o processo da purga (para eliminar ao máximo os gases presentes na atmosfera do forno que poderiam vir a

prejudicar a fusão). Foi adicionado o gás argônio com a finalidade de expulsar outros gases presentes no interior do forno, uma vez que devido à alta reatividade do Ti e do Zr em temperaturas acima de 500 °C poder-se-ia ter a difusão de oxigênio e nitrogênio na superfície, formando então uma camada dura, friável e de difícil processamento chamada α -case. A corrente para fusão utilizada foi de 300 A. Para aperfeiçoar também a qualidade da fusão, o braço utilizado para movimentar o eletrodo de tungstênio foi movimentado manualmente de forma linear, várias vezes em toda a extensão do lingote. Após a primeira fusão, o forno foi aberto, os lingotes foram rotacionados a 180° e novamente fundidos também com o objetivo de melhor homogeneização.

4.1 Análise de gases

As amostras foram preparadas na forma de cavacos. As análises dos gases oxigênio, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas com a técnica analítica de oxidação e determinação por adsorção na região do infravermelho e condutividade térmica no CEQMA (IPEN) onde as amostras das ligas fundidas foram colocadas num cadinho aquecido a 1200 °C e submetido a uma célula infravermelha (oxigênio) ou de célula de condutividade térmica (nitrogênio e hidrogênio) onde foi realizada a determinação quantitativa de gases em partes por milhão (ppm).

Figura 1: a) Forno MRC utilizado para fundição dos lingotes de titânio e zircônio. b) Ligas fundidas



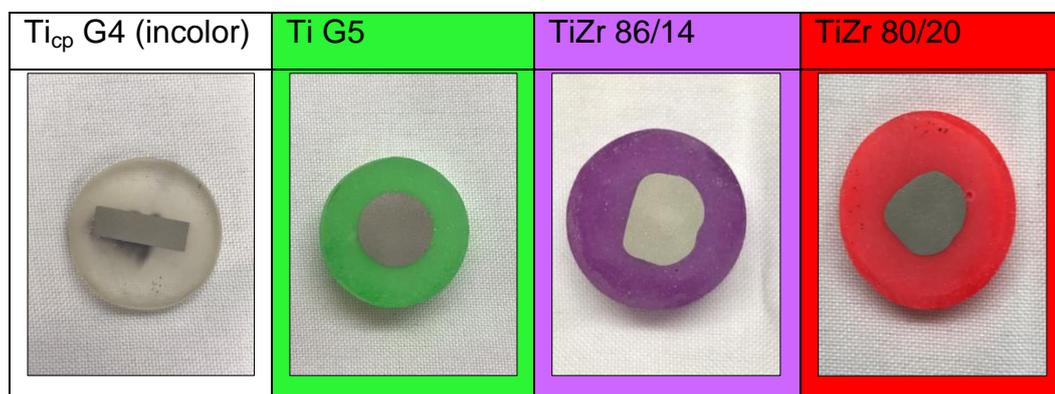
Fonte: autora

Para as análises químicas de carbono e enxofre, foi utilizada a técnica de dosagem de carbono por combustão direta (ELTRA) em forno de indução e análise por condutividade. É importante ressaltar que o teor de carbono total obtido por este método é obtido através da relação entre a leitura / contagem, fornecida pelo sistema analisador e a massa da amostra padrão analisada. Estas massas são, portanto, definidas de forma que a amostra e padrão forneçam leituras semelhantes. Correção de branco, é também considerada em vista de que o fundente e o cadinho cerâmico utilizados, apresentam um teor residual de carbono (MONTEIRO, 1997).

4.2 Preparação das amostras

Finalizada a fundição, os lingotes das ligas experimentais, foram cortados em discos e assim como o Ti_{cp} G4 e Ti G5 todos foram embutidos em resina acrílica odontológica, de diferentes cores (conforme mostra a Fig. 2), e lixados com lixas de carbetto de silício (SiC) com grana variando de P240 a P4000 para que ficassem adequadas para receber os tratamentos de superfície.

Figura 2: Amostras embutidas em resina odontológica



Fonte: autora

Estando prontas, as amostras foram divididas em 10 grupos sendo 9 com tratamentos de superfícies e um grupo de controle (sem nenhum tratamento). As variáveis estudadas nos tratamentos superficiais das amostras foram: a) temperatura dos reagentes químicos; b) tipos de ácidos utilizados e tempo de reação química; c) jateamento; d) tratamento superficial por laser. Para cada grupo foi criada uma sigla conforme mostrado na Tab. 4.

Tabela 4: Grupos de tratamentos superficiais executados

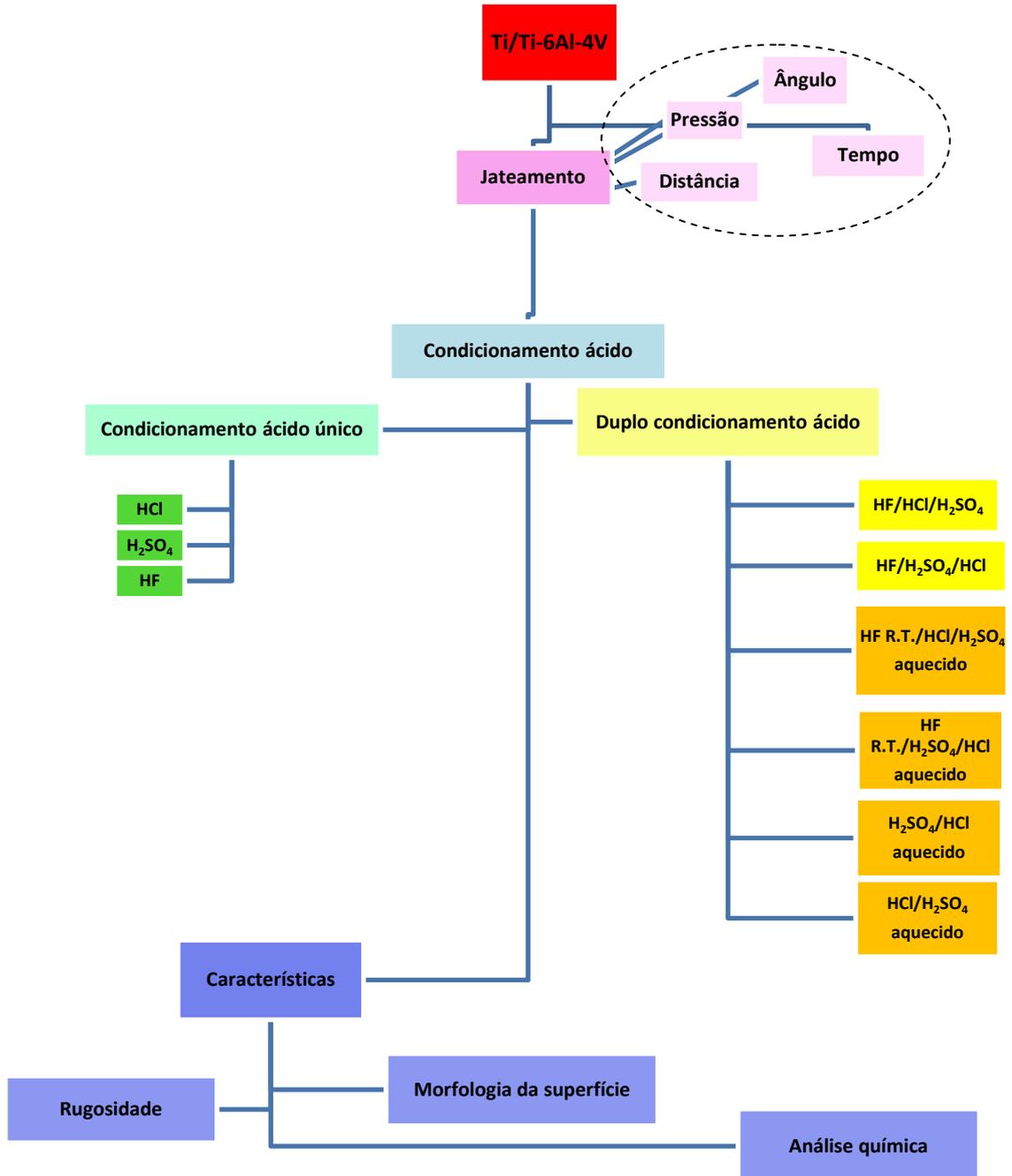
Sigla do grupo	Tratamento	Temperatura °C	Tempo min.
Controle	Controle	Ambiente	0
DA 80/5	H ₂ SO ₄ +HCl	80-85	5
DA 80/10	H ₂ SO ₄ +HCl	80-85	10
HF 1	HF	Ambiente	1
HF 5	HF	Ambiente	5
HF 10	HF	Ambiente	10
JAT	Jateado Al ₂ O ₃	Ambiente	0,5
JDA 98/10	Jateado Al ₂ O ₃ + H ₂ SO ₄ + HCl	98	10
LASER	Laser	Ambiente	17 (ns)
LASER CARB	Laser C	Ambiente	17 (ns)

Fonte: autora. Obs. para cada grupo foram utilizadas 5 amostras, sendo feito o condicionamento ácido por imersão.

As características topográficas podem variar muito dependendo do modo como será executado o tratamento. No jateamento ainda pode-se ter outras variáveis de acordo com a granulação, a pressão, distância, tempo e ângulo de aplicação. No condicionamento ácido pode-se variar temperatura, concentração, número de ácidos (juntos, separados e ordem de execução) e concentrações diferentes também, conforme explicitado nas Figs. 3 e 4 a seguir. Os ácidos mais utilizados que produzem uma rugosidade entre 0,5 µm e 2,0 µm são: HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HF (YOO, 2015; PRASAD, 2016).

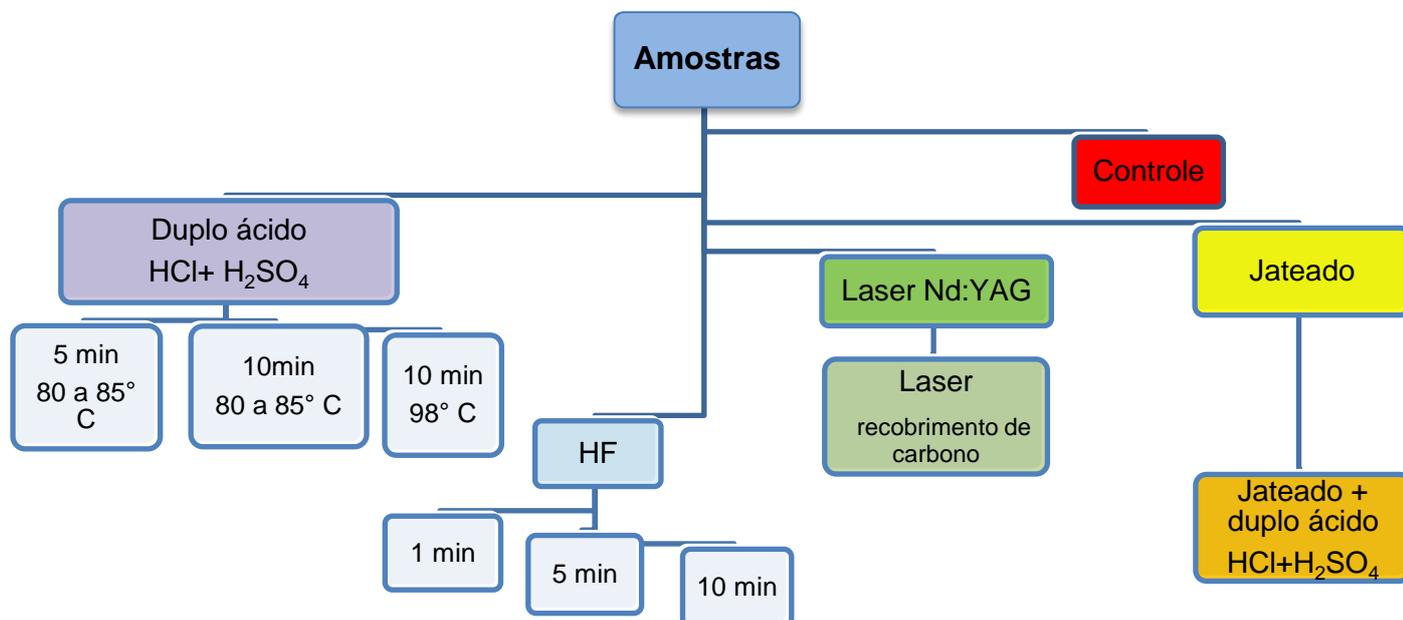
Dois grupos de amostras foram jateadas com óxido de alumínio, por 30 s, a 90 graus de inclinação entre a superfície e o bocal jateador, com tamanho de partículas de 80 µm. Depois um grupo foi condicionado com 2 ácidos (juntos) usados para o condicionamento após o jateamento de alumina que foram ácido clorídrico (HCl 37% PA, PM 36,46) (4 mL), ácido sulfúrico H₂SO₄ (PA, PM 98,08) (1 mL) em (95 mL) de água deionizada, para criar irregularidades, remover resíduos e homogeneizar a rugosidade. Após os condicionamentos as amostras foram lavadas em água deionizada e colocadas numa cuba ultrassônica durante 1 min. para remover resíduos. Outros dois grupos foram condicionados com ácido fluorídrico (HF PA 40%) (1 mL / 99 mL água deionizada) por 1 min., 5 min. e 10 min. Em seguida as amostras foram lavadas com água deionizada em agitador ultrassônico durante 1 min., para remoção de resíduos.

Figura 3: Fluxograma dos condicionamentos ácidos



Fonte: Hung (2017). Modificado.

Figura 4: Fluxograma dos tratamentos realizados neste trabalho



Cada grupo contém 5 amostras. Fonte: autora.

Dois grupos de amostras foram submetidas a um feixe de laser Nd:YAG, utilizando o equipamento Digilaser DML 100/Violin da empresa Aditek localizada no município de Cravinhos-SP. Para irradiação com o feixe de laser usou-se o mesmo aparelho e os parâmetros considerados como o melhor (condição 7 detalhada nas Tabs. 5 e 6) para o Ti_{cp} G4 utilizados por Braga em sua tese de doutorado no IPEN (BRAGA, 2006).

Tabela 5: Parâmetros de configuração do laser usados no presente trabalho

Potência (%)	100
Velocidade de varredura (mm/s)	100
Espaço entre varredura (mm)	0,01
Número de passos	1
Frequência de pulso (kHz)	35
Área de exposição (mm ²)	25
Potência de pico (kW)	14,5
Largura de pulso (ns)	17
Potência média (W)	8,6
Energia de pulso (mJ)	0,24

Fonte: BRAGA, 2006.

Tabela 6: Valores de fluência do feixe de laser para a condição 7

Condição 7	
Energia de pulso (mJ)	0,24
Largura de pulso (ns)	17
Potência pico 10^{-4} (J/s)	1,41
Potência média (J/s)	8,50
Fluência (J/mm^2)	2,80

Fonte: BRAGA, 2006.

Em um grupo das amostras que foi tratado com o laser, foi depositado antes uma camada ultrafina de material condutivo (carbono) no *sputter* de baixo vácuo. (Observação, isto foi devido a uma preparação de amostras para a microscopia eletrônica de varredura, com a finalidade de redução do brilho, diminuindo a acumulação de campos elétricos estáticos, favorecendo o contraste durante a aquisição da imagem no MEV.)

Para melhor compreensão, as amostras foram divididas em grupos com diferentes tratamentos e denominados da seguinte forma:

- 2 grupos foram condicionados com dois ácidos (duplo ácidos juntos - DA). Os ácidos escolhidos foram 4 mL de HCl e 1 mL de H_2SO_4 em 95 mL de água deionizada, para criar irregularidades, remover resíduos e homogeneizar a rugosidades por tempos de 5 minutos na temperatura de 80 °C (DA 80/05) e 10 minutos (DA 80/10).

- 3 grupos foram condicionados com HF, 1 mL de HF e 99 mL de água deionizada, por tempos de 1 minuto (HF1), 5 minutos (HF5) e 10 minutos (HF10), a temperatura ambiente.

- 1 grupo foi jateado com óxido de alumínio, por 30 s a 90° de inclinação entre a superfície e o bocal jateador, com tamanho médio de partículas de 80 μm por tempo médio de 1 minuto a temperatura ambiente.

- 1 grupo foi jateado com óxido de alumínio, por 30 s a 90° de inclinação entre a superfície e o bocal jateador, com tamanho médio de partículas de 80 μm por tempo médio de 1 minuto. Seguido por condicionamento duplo ácido juntos. Os ácidos escolhidos foram 4 mL de HCl e 1 mL de H_2SO_4 em 95 mL de água deionizada a temperatura de 98 °C por um tempo de 10 minutos, denominado como JAT 98/10.

- 1 grupo foi submetido à modificação superficial com laser Nd:YAG, denominado como LASER.

- 1 grupo foi submetido à modificação superficial com laser Nd:YAG, após recobrimento com um filme fino de carbono com 200 nm de espessura, denominado LASER CARB.

A maior complexidade da estruturação das superfícies atuais necessita de uma caracterização rigorosa com parâmetros e técnicas bem definidos. A caracterização química, física e microestrutural das superfícies obtidas pelos diversos tratamentos foram feita por:

1) Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).

2) Microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que as imagens foram obtidas por um microscópio operando com elétrons retroespalhados, juntamente com a espectrometria por dispersão de energia (EDS) acoplado.

3) Rugosidade, que foi medida por um perfilômetro óptico que é uma ferramenta sem contato, ideal para medições quantitativas de relevo em superfícies.

4) Molhabilidade que foi avaliada por meio de tensiômetro onde o ângulo de contato é inferido das medidas, representando um valor quantitativo do processo de molhabilidade.

5) Dureza Vickers, sendo que os ensaios de microdureza foram realizados por um durômetro, utilizando carga baixa de 3 kgf e 5 kgf.

4.3 Análise química por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

A espectrometria de fluorescência de raios X permite analisar a composição química e determinação de elementos em baixa concentração, sendo mais eficiente para elementos com maior número atômico (acima de 12), como metais (contaminantes em amostras, por exemplo). Neste método a amostra é analisada após um feixe de raios X interagirem com os átomos da amostra provocando a ionização das camadas mais internas dos átomos (K_{α} , K_{β} ou L_{α} e L_{β}). O preenchimento das vacâncias resultantes, por elétrons periféricos induzem a emissão de raios X característicos dos elementos que compõe a amostra. Na natureza tudo tende a voltar ao estado de estabilidade,

sendo assim o átomo excitado tende a voltar ao estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida no processo é característica específica de cada elemento químico, podendo-se então identificar e quantificar estes elementos.

No presente trabalho, teve-se o cuidado de efetuar uma análise por EDS num espectrômetro de fluorescência de raios X, em branco, utilizando o composto $C_5O_2H_5$ para balanço, vide a Tab. 7, onde se verificou se havia a presença de algum elemento químico do equipamento poderia interferir nos resultados das amostras, para se necessário, fazer-se correções nos valores encontrados. Nenhum dos elementos detectados no espectrômetro, corresponderam aos detectados nas amostras. Portanto, não houve necessidade de correção ou normalização de algum valor.

Tabela 7. Análise química semi-quantitativa por EDXRF, em branco, evidenciando a pouca detecção de elementos químicos presentes no espectrômetro de fluorescência de raios X

BRANCO	
Elemento	Teor ppm
Al	250
Si	620
S	500
Cl	210

Fonte: autora

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a observação de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos numa escala micro e nanométrica, e que permite a visualização de características topográficas e morfológicas (tridimensionais) de um vasto leque de materiais desde que apresentem uma boa condutividade elétrica superficial. O microscópio eletrônico de varredura é constituído por uma fonte de iluminação (feixe de elétrons), um sistema condensador (onde se pode variar a intensidade de iluminação), uma lente objetiva (que fornece a primeira ampliação do material) e um sistema que projeta a imagem final. O material a ser examinado

é irradiado pelo feixe de elétrons que pode varrer uma área para formar uma imagem ou pode ser estático para uma análise pontual. Da interação entre o feixe de elétrons acelerados e a superfície do material resultam elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e fótons de raios X característicos. Ao nível da imagem os elétrons secundários sofrem alterações com as variações da topografia e por isso fornecem indicações sobre a mesma, ao passo que o contraste da imagem resulta da interação dos elétrons retroespalhados, sensíveis ao número atômico, como consequência das diferenças da composição química. A avaliação qualitativa e semi-quantitativa da composição química, é possível em microscópios equipados com um espectrômetro de dispersão de energia (EDS - *energy dispersive spectroscopy*) através da detecção dos raios X emitidos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retroespalhados foi usada para a visualização dos efeitos dos tratamentos nas superfícies das amostras.

4.5 Espectrometria por energia dispersiva EDS

As amostras foram também analisadas pelo EDS no MEV, para caracterização química sendo esta técnica ideal para microanálises pois promove informações precisas da superfície de biomateriais (consegue detectar até 5 μm de profundidade da superfície) e promove maior resolução espectral e determinação de elementos (GALAN JUNIOR 2013).

4.6 Rugosidade

Em 2004 Albrektson & Wennerberg classificaram as rugosidades das superfícies em diversos valores (TONDELLA, 2014) que podem ser vistos na Tab. 8.

Tabela 8: Classificação de rugosidades

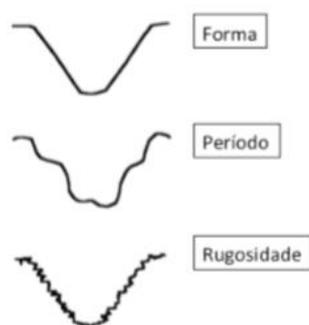
0,5 - 1,0 μm	Superfície minimamente rugosa (usinada)
1,0 - 2,0 μm	Superfície moderadamente rugosa (SLA, anodizada)
Maior que 2 μm	Superfície rugosa (plasma <i>spray</i>)

Fonte: ALBREKTSON & WENNERBERG, 2004.

A rugosidade que deve ser procurada como *benchmarking* deve ser entre 0,5 μm e 2,0 μm que é o tamanho preferencial para os osteoblastos, não

excedendo 2,0 μm que facilita a deposição bacteriana (GRANATO, 2008). No trabalho de WENNERBERG (1999), citando Predecki et al. aponta-se que o valor mínimo da rugosidade seria de 0,5 μm para a fixação do implante, pois esta rugosidade seria a necessária para a vascularização e crescimento de um osso novo. Em outro estudo, Sasaki et al (2016) citam que os estudos prévios de Mendonça indicam que a rugosidade de superfície do osso natural apresenta um tamanho de 0,32 nm e o poro da membrana epitelial basal de 70 nm a 100 nm. Tondella em 2014 explicita muito bem que a topografia consiste de forma, período e rugosidade. A rugosidade diz respeito à quantidade de irregularidades da superfície e como estão distribuídas e orientadas nessa superfície” (TONDELLA, 2014), vide Fig. 5.

Figura 5: Topografia de amostras em termos de forma, período e rugosidade



Fonte: TONDELA, 2014

4.7 Molhabilidade

As primeiras medidas usadas como parâmetro para quantificar o valor do ângulo de contato foi proposta por Thomas Young em 1805 (SASAKI, 2016). O ângulo de contato 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. Logo a molhabilidade depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de 3 interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim o ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade.

O molhamento pode também ser definido como o deslocamento de um fluido por outro em uma superfície. O molhamento de um sólido por um líquido é uma consequência direta das interações moleculares entre as fases em

contato. Para que haja molhamento é necessário que as moléculas do líquido em contato com a superfície sólida vençam a atração exercida pelas outras moléculas do líquido, desloquem as moléculas de vapor/gás adsorvidas na superfície do sólido e fiquem aderidas ao sólido. Se as forças de adesão sólido-líquido forem mais fortes que as forças coesivas no líquido e as forças entre o sólido e gás, o molhamento acontece espontaneamente (BARNES, 2005). Se a superfície for composta principalmente por grupos polares, ela apresentará afinidade pela água (hidrofílica) e elevadas forças adesivas. Já se a superfície for formada principalmente por grupos apolares, esta apresentará forças de adesão mais fracas com a água, sendo normalmente hidrofóbicas (LAZGHAB, 2005). No presente estudo foi usado um tensiômetro que mede as forças de inserção e remoção de um objeto em um líquido (água deionizada) de acordo com o método de Wilhelmy (SAKAGUSHI, 2012).

Uma modificação química na superfície, por reação ou adsorção, pode ser usada para aumentar ou diminuir o ângulo de contato, de acordo com a necessidade, influenciando assim na molhabilidade do sólido pelo líquido. Geralmente, superfícies com valores inferiores a 90° são consideradas hidrofílicas e valores tendendo a zero grau, super-hidrofílicas. Por outro lado superfícies com ângulos superiores a 90° são consideradas hidrofóbicas.

A rugosidade pode influenciar a molhabilidade da superfície do material. Prévios estudos tem indicado um ângulo de contato entre 70° a 90° para o titânio puro. Após o tratamento superficial de jateamento seguido de ataque ácido a superfície pode alcançar valores superiores a 150° e em superfícies tratadas apenas por métodos químicos, o ângulo raramente excede 120° . Superfícies com diferentes molhabilidades produzem diferentes efeitos biológicos na osseointegração e o impacto pode ser observado segundo 4 aspectos: adesão macromolecular biológico da proteína, comportamento biológico de diferentes células na superfície, formação de biofilme bacteriano (SASAKI, 2016). O tratamento de superfície pode aumentar a rugosidade que conseqüentemente pode aumentar a molhabilidade.

4.8 Dureza Vickers

O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas e portanto, sendo de diamante ele é

praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, não importando o seu tamanho, a dureza Vickers (HV) é independente da carga, isto é, o número da dureza obtida é o mesmo em qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos. Para esse tipo de dureza a carga varia de 1 kgf a 100 kgf ou 120 kgf. A forma da impressão é um losango regular, ou seja, quadrada e pela média L das suas diagonais, tem-se conforme a expressão seguinte a dureza Vickers, vide Eq. 1:

$$HV = 1,8544 F / d^2 \quad (1)$$

A área deve ser medida com precisão, e para esse fim existe um microscópio acoplado a máquina para a determinação das diagonais L, com grande precisão, cerca de 1 μm . A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida durante 20 segundos, depois do qual é retirada e o microscópio é movido manualmente até que se focalize a impressão. Os ensaios de microdureza foram realizados por um microdurômetro, com a aplicação de carga de 3 kgf e 5 kgf.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de gases

A análise de gases e de carbono e enxofre foram realizadas no IPEN no CQMA e no LADEM (Laboratório de Degradação de Materiais) do Centro Industrial Nuclear de Aramar. Esta análise é importante pois o carbono não é solúvel e tende a formar carbonetos, que poderia diminuir a ductibilidade e a tenacidade do material. Foi determinada a contaminação pelos gases oxigênio, nitrogênio e hidrogênio nas fusões das duas ligas, 14% e 20% de Zr em Ti, vide Tab. 9.

Tabela 9: Análise de gases para as ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20 (em ppm)

Amostra	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio
TiZr 86/14	42 ± 3	34 ± 7	57 ± 15
TiZr 80/20	44 ± 5	33 ± 7	160 ± 40

Fonte: autora

Na Tab. 9 observa-se que a contaminação por hidrogênio e nitrogênio durante a fusão é semelhante para ambas as ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20. Entretanto, a liga TiZr 80/20 apresentou uma contaminação por oxigênio superior a da liga com 14% de Zr. Isto indica que houve algum problema na operação do forno que causou uma contaminação maior por oxigênio, provavelmente somente na superfície do lingote. Na Tab. 10 é apresentada a análise do carbono e enxofre presentes na amostra das ligas de TiZr 86/14 e TiZr 80/20. A presença admitida de gases na composição típica titânio com pureza comercial grau 4, é também apresentada.

Tabela 10: Resultados para a análise gases e de carbono e enxofre para as ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20 em ppm (% em massa)

Amostra	H ₂	N ₂	O ₂	C	S	Outros
TiZr 86/14	42±3	34±7	57±15	440	800±100	-
TiZr 80/20	44±5	33±7	160±40	-	1200±100	-
Ti _{cp} G4 máx.*	150	500	4000	800	-	-

Fonte: autora. - Não determinado. * ASTM F67-00.

Realizando a correlação entre os dados experimentais de análise gases para as ligas de titânio e zircônio confeccionadas neste trabalho, observou-se que o processo de elaboração da liga, titânio e zircônio, resultou em níveis de contaminação por hidrogênio, nitrogênio e oxigênio ordens de grandeza diminuídas, semelhante comportamento é observado para o carbono e o enxofre analisados. Esta observação permite considerar o material de objeto deste trabalho é adequado para a caracterização física e mecânica representativas que seguem. Correlacionando os dados da Tab. 10 com as porcentagens máximas admissíveis para o Ti_{cp} G4, pode-se afirmar que a quantidade de carbono observada é cerca de metade daquela admitida para o material; o enxofre dentro do limite admissível para outros elementos químicos, impurezas.

5.2 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia EDXRF

A análise da composição química das ligas obtidas TiZr 86/14 e TiZr 80/20 foi realizada por fluorescência de raios X por dispersão de energia e sua composição pode ser observada na Tab. 11. Pela Tab. 11, é possível depreender que houve uma perda muito pequena de elementos de ligas durante a fusão. Mais, também se detectou a presença de alguns contaminantes, principalmente enxofre, o ferro e o háfnio na proporção de ppm, como será mais bem descrito a seguir.

A avaliação dos resultados das análises por fluorescência de raios X permitiu observar que a composição da liga obtida neste trabalho foi muito próxima da estequiometria desejada, 79,70% de titânio e 19,70% de zircônio em massa, mais impurezas que devem ser oriundas da matéria prima: ferro, enxofre e háfnio. A presença do háfnio é inerente ao processo de obtenção do zircônio (PEDERSEN) com grau não nuclear, entretanto sua presença é tolerada em aplicações comerciais, por vezes desejada, para aumentará resistência a corrosão de ligas metálicas. A presença do ferro e do enxofre não deve estar associada ao processo de fusão do arco sob vácuo, pois estes elementos não entram em contato com a liga obtida no estado líquido, portanto de origem da matéria prima usada.

Tabela 11: Análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X por dispersão de energia - EDXRF para as duas ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20, porcentagem em massa e ppm

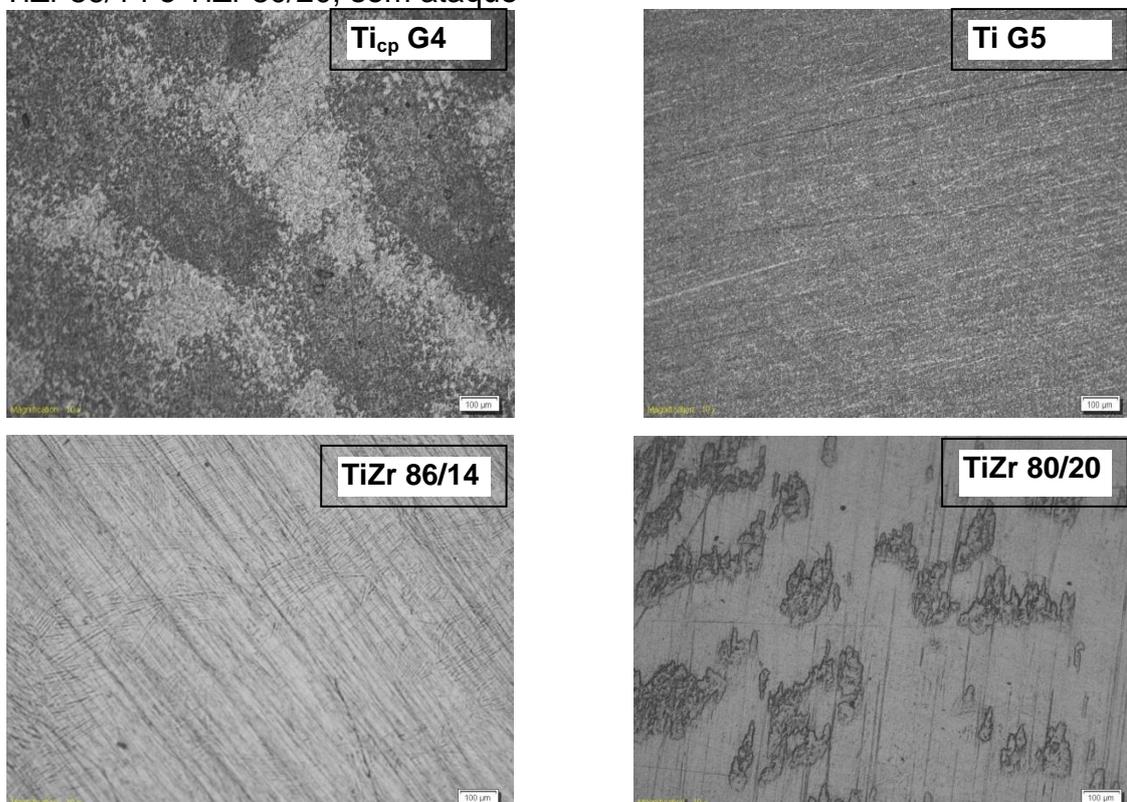
Elemento	TiZr 86/14	TiZr 80/20
S	800 ± 100 ppm	1200 ± 100 ppm
Ti	86,20 ± 0,10	79,70 ± 0,10
Fe	2600 ± 300 ppm	2000 ± 200 ppm
Zr	13,20 ± 0,10	19,70 ± 0,10
HF	2500 ± 300 ppm	2000 ± 300 ppm

Fonte: autora

5.3 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

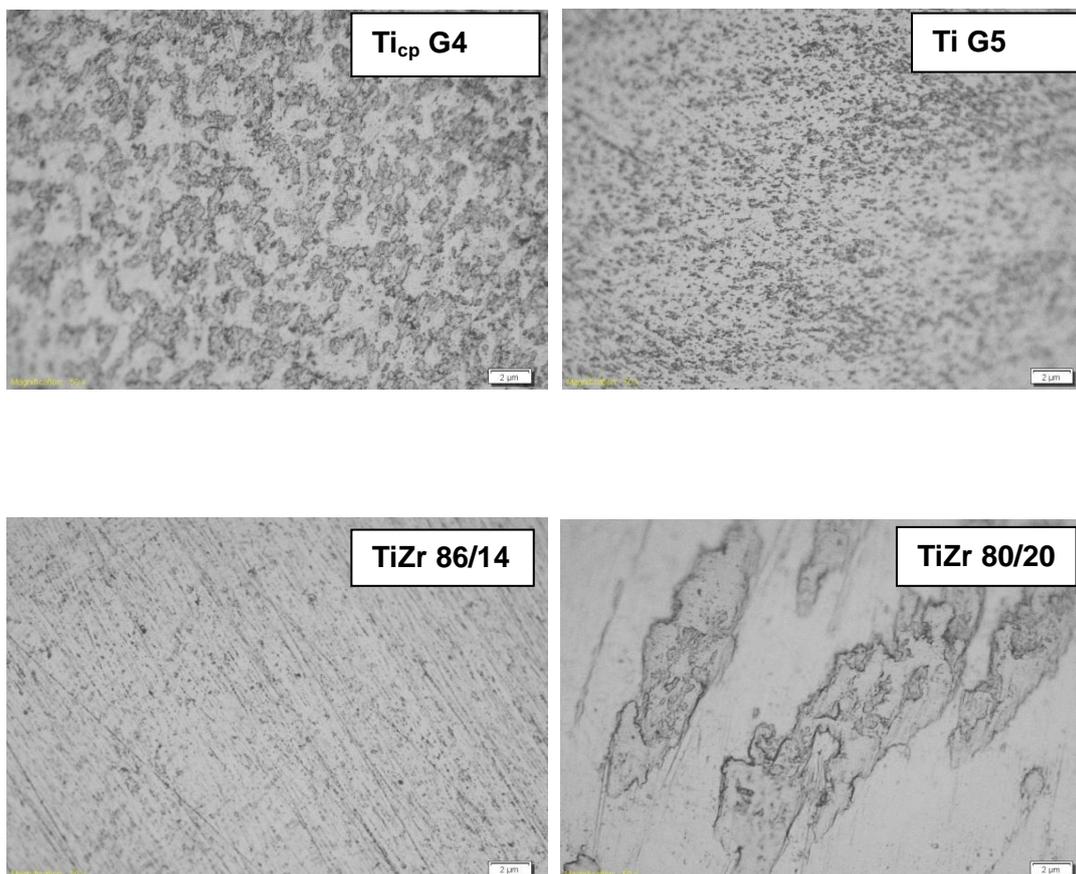
Por microscopia óptica (MO) pode-se observar a estrutura em forma de ripas (lamelas de Widmanstätten) ou lamelas (*basket weave*). A microscopia mostrou as estruturas brutas com lamelas de Widmanstätten compatível com estrutura cristalina hexagonal da fase α , vide Figs. 6 e 7.

Figura 6: Imagens obtidas por microscopia óptica do Ti_{cp} G4 e das ligas Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20, sem ataque



Fonte: autora

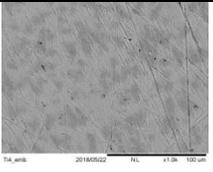
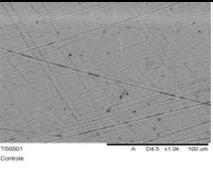
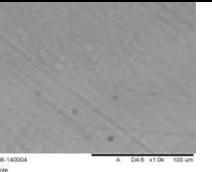
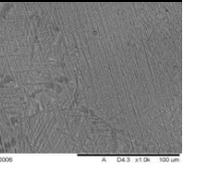
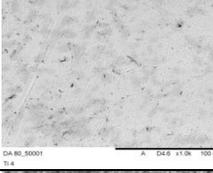
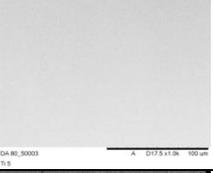
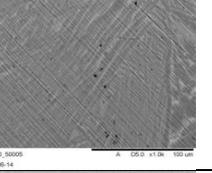
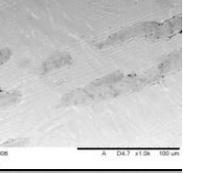
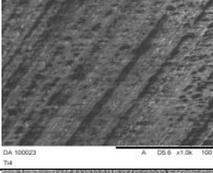
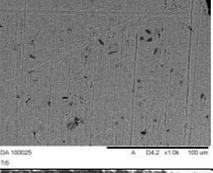
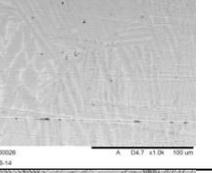
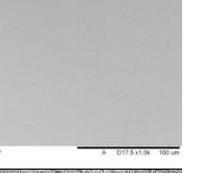
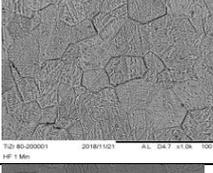
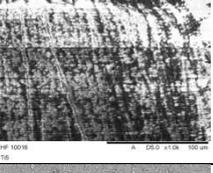
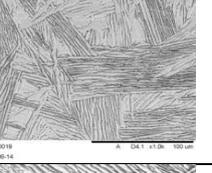
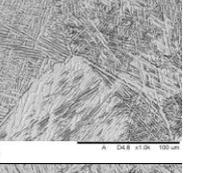
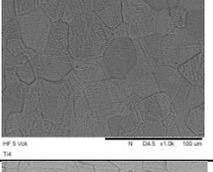
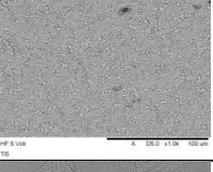
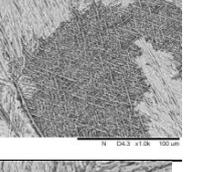
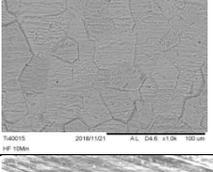
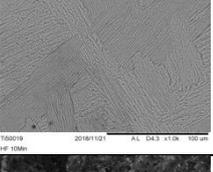
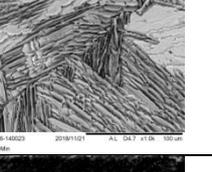
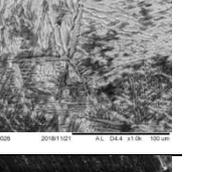
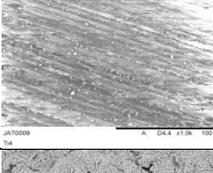
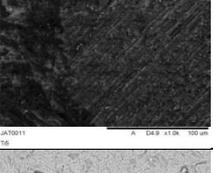
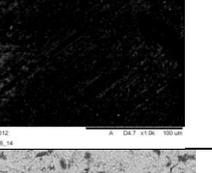
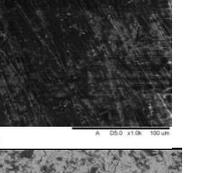
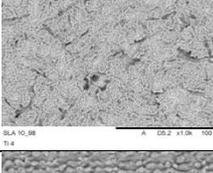
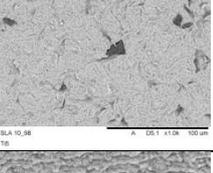
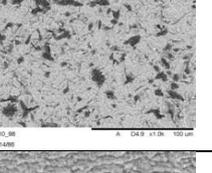
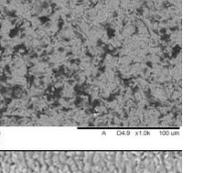
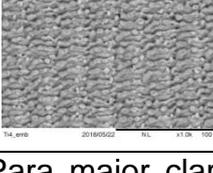
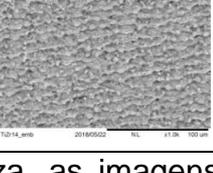
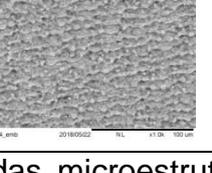
Figura 7: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons retroespalhados do Ti_{cp} G4, das ligas Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20. A fase contraste cinza mais clara é a fase α e fase contraste cinza mais escuro é a fase β , sem ataque



Fonte: autora

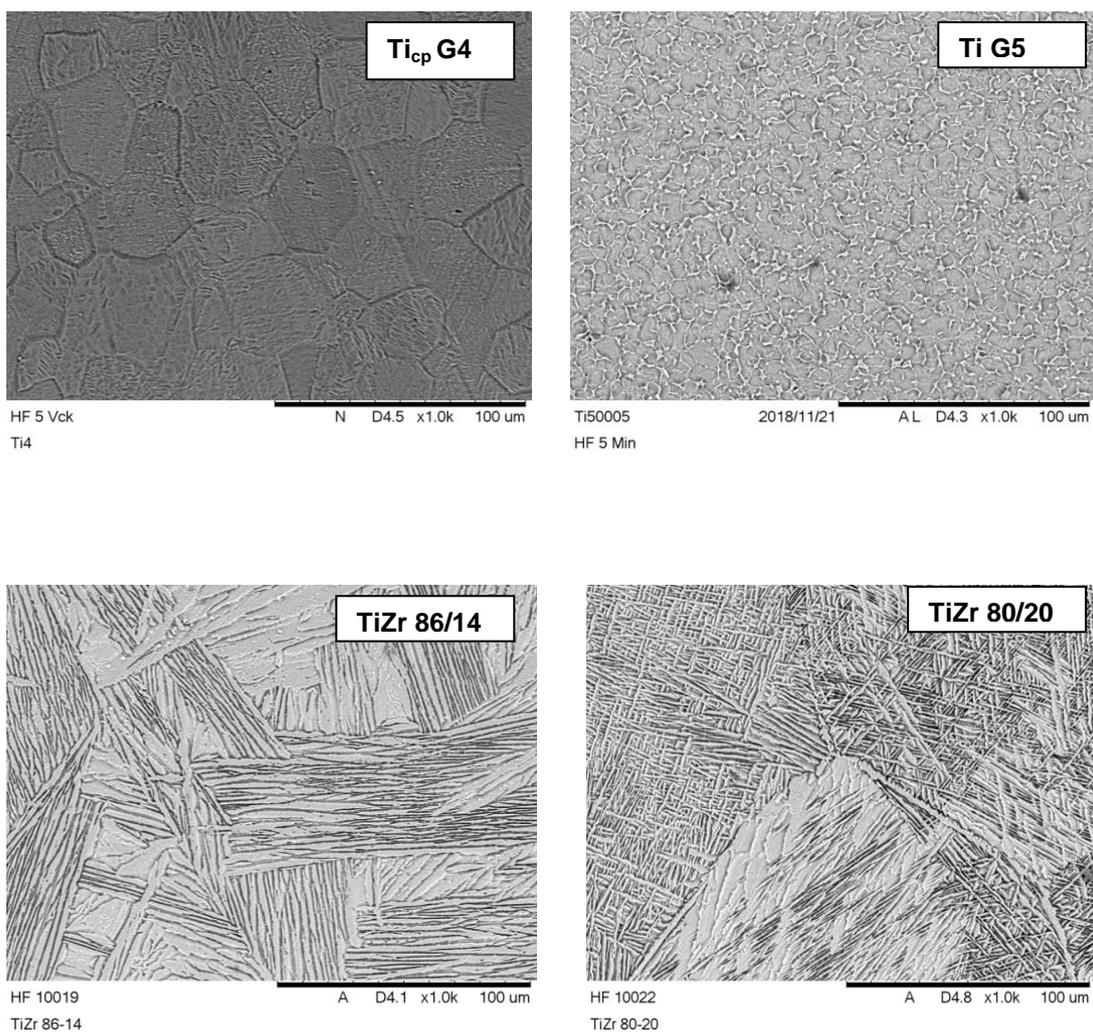
A seguir as imagens obtidas no MEV na Fig. 8, em forma de um quadro comparativo. Na Figs. 9 a 11 destaque especial às imagens do tratamento com ácido fluorídrico a 1% durante 5 minutos, pois este tratamento ácido revela bastante a microestrutura do titânio e zircônio.

Figura 8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4, Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20 na forma de quadro comparativo

TRATAMENTO	MATERIAL			
	Ti _{cp} G4	Ti G5	TiZr 86/14	TiZr 80/20
Controle				
DA 80/5				
DA 80/10				
HF 1				
HF 5				
HF 10				
JAT				
JAD 98/10				
LASER e LASER CARB				

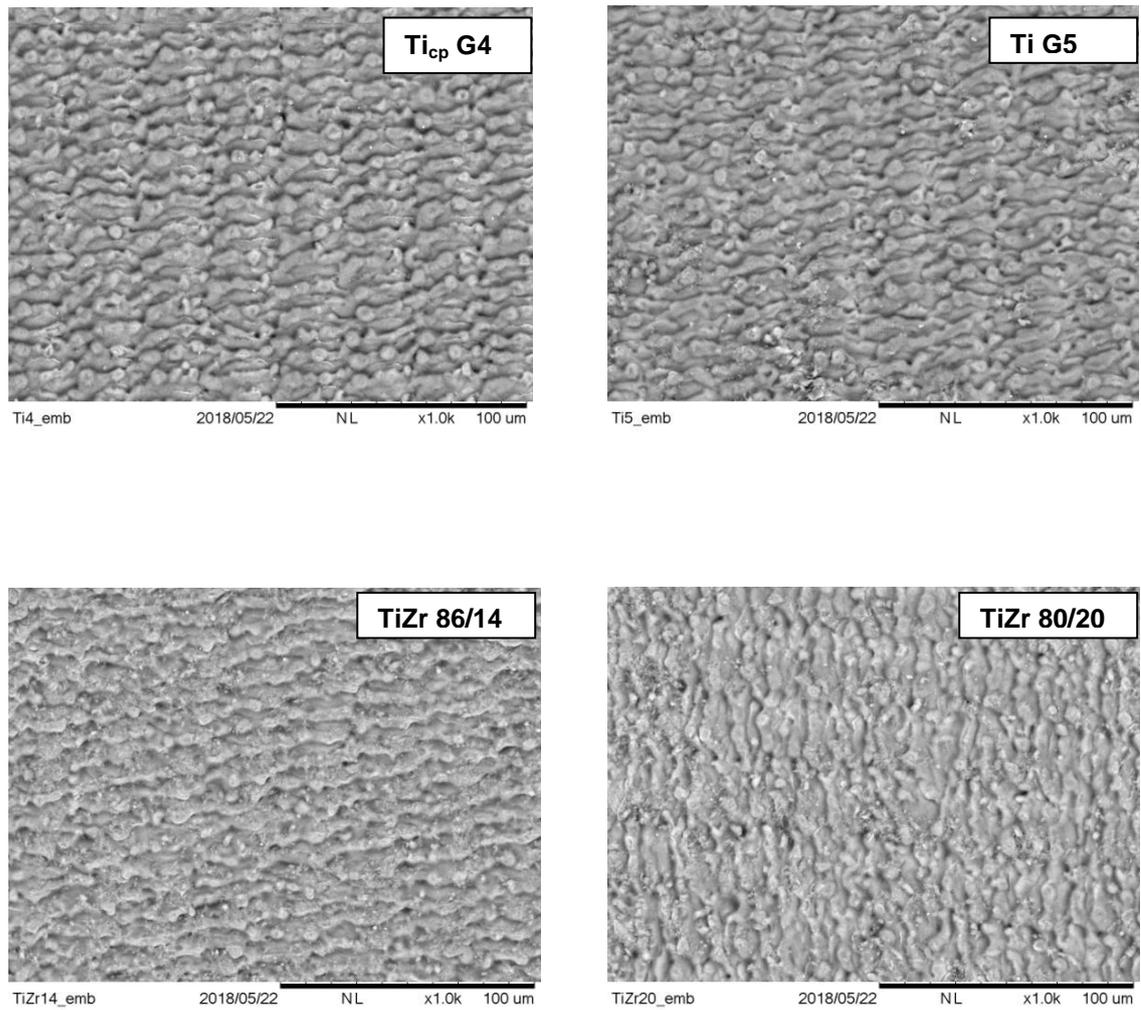
Fonte: autora. Para maior clareza, as imagens das microestruturas de cada tratamento de superfície estão nos anexos, ampliadas.

Figura 9: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4, Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20 no tratamento com ácido fluorídrico a 1% por 5 min.



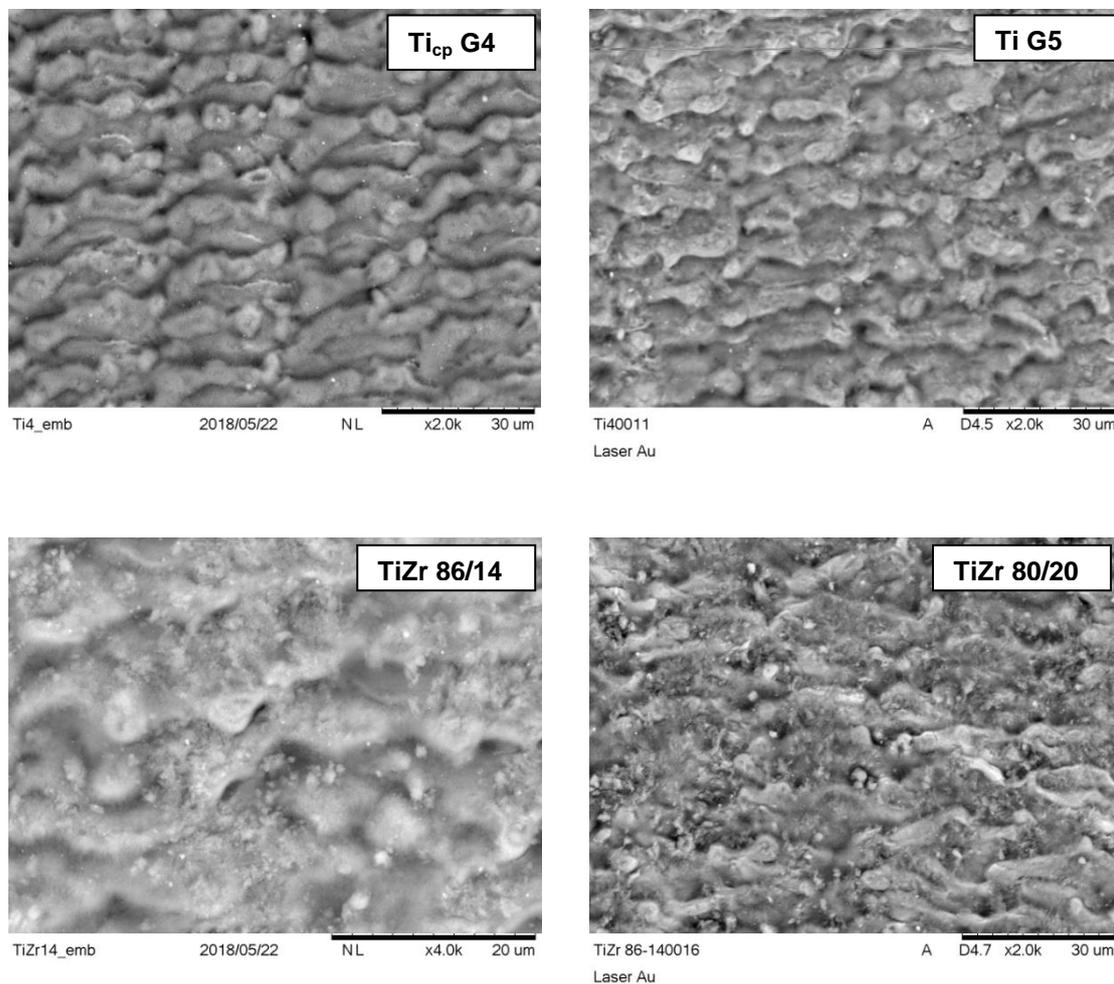
Fonte: autora

Figura 10: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4 e ligas Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20 no tratamento com laser



Fonte: autora

Figura 11: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4 e liga TiZr 86/14 em aumentos maiores com tratamento com a laser com deposição de carbono



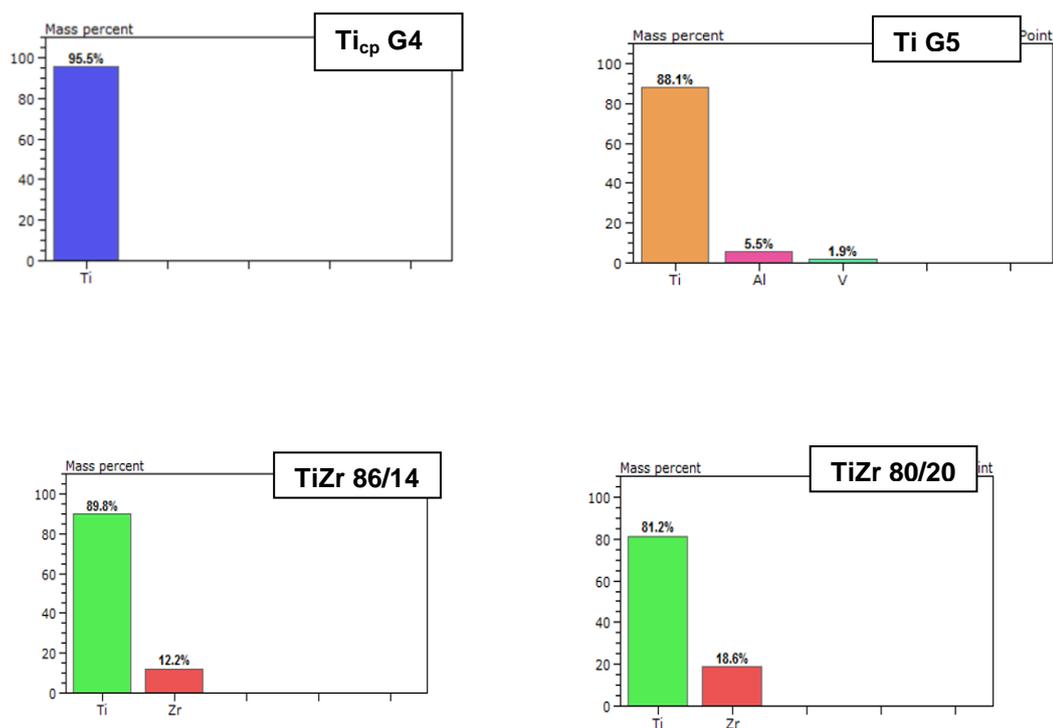
Fonte: autora

Comparando num aumento maior no microscópio eletrônico de varredura o tratamento com laser em ambas, laser sobre a superfície como lixada (vide Fig. 10) e laser sobre a superfície recoberta com *sputter* de carbono (vide Fig. 11), as imagens de ambas não evidenciaram alterações, o que poderia advir da interação do laser com o carbono. Portanto, como são similares neste grupo de amostras, a partir desse ponto, as amostras de LASER CARB não foram mais analisadas frente a outros aspectos do trabalho.

5.4 Espectroscopia por energia dispersiva EDS

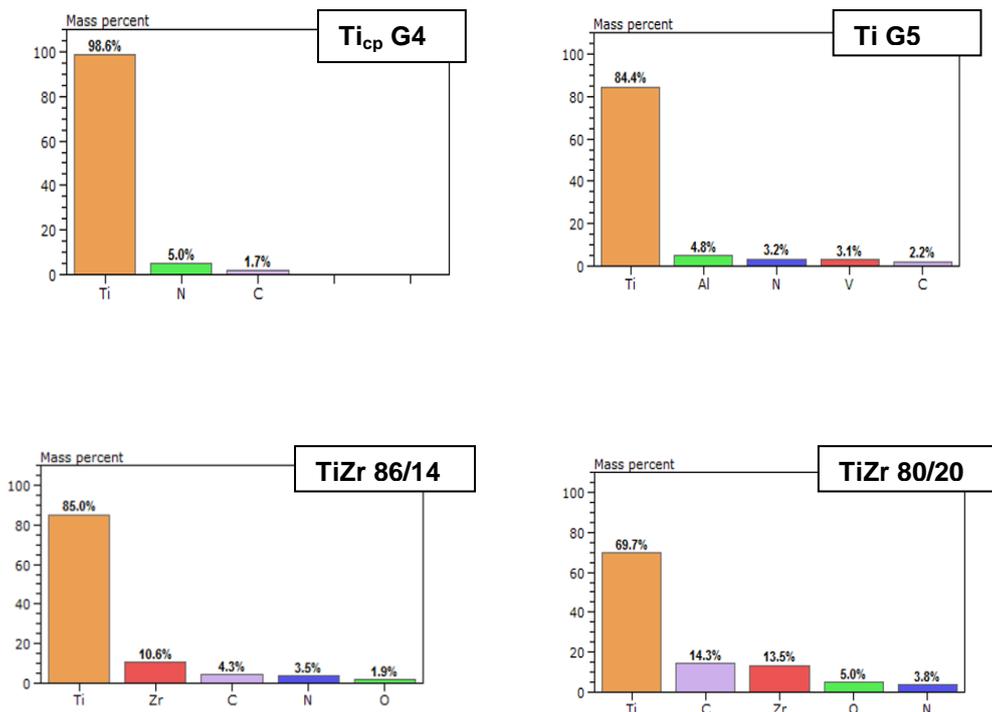
Os EDS foram obtidos com a microscopia eletrônica de varredura onde a alta resolução espacial permitiu a determinação semi-quantitativa e qualitativa da composição química elementar de partículas de pequeno diâmetro, vide Figs. 12 a 14 e tabela comparativa, Tab. 12.

Figura 12: Gráfico comparativo da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no MEV, no grupo sem tratamento superficial (controle)



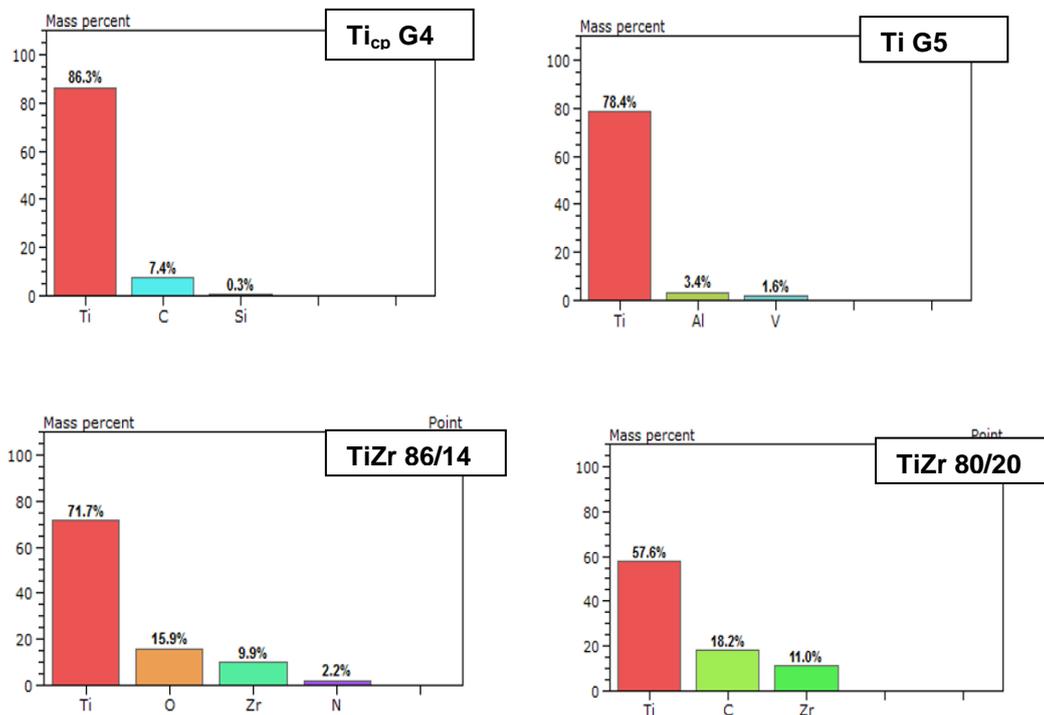
Fonte: autora

Figura 13: Gráfico comparativo da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no MEV, do grupo tratado com ácido fluorídrico a 1% durante 10 minutos



Fonte: autora

Figura 14: Gráfico comparativo da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no MEV, do grupo tratado com laser



Fonte: autora

Tabela 12: Tabela comparativa dos elementos químicos encontrados nas superfícies das amostras com tratamentos de modificações caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no MEV, após duplo ácido a 80 °C por 5 min. (DA 80/5), após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)

Tratamento	Grupo	Ti	Al	V	Zr	C	Si	O	N	S
CONTROLE	Ti _{op} G4	95,5	-	-	-	-	-	-	-	-
CONTROLE	Ti G5	88,1	5,5	1,9	-	-	-	-	-	-
CONTROLE	TiZr 86/14	89,8	-	-	12,2	-	-	-	-	-
CONTROLE	TiZr 80/20	81,2	-	-	18,6	-	-	-	-	-
DA 80/5	Ti _{op} G4	100	-	-	-	-	-	-	-	-
DA 80/5	Ti G5	86,9	5,1	2,1	-	2,1	-	-	-	-
DA 80/5	TiZr 86/14	83,7	-	-	12,1	-	-	2,0	3,5	-
DA 80/5	TiZr 80/20	76,7	-	-	16,1	2,5	-	2,1	4,1	-
DA 80/10	Ti _{op} G4	97,7	-	-	-	2,3	-	2,1	4,3	-
DA 80/10	Ti G5	86,7	5,1	2,1	-	2,1	-	1,8	3,7	-
DA 80/10	TiZr 86/14	78,3	-	-	12,0	3,0	-	2,5	4,7	-
DA 80/10	TiZr 80/20	76,5	-	-	18,9	3,0	-	2,7	3,2	-
JAT	Ti _{op} G4	85,5	11,1	-	-	-	-	5,2	-	-
JAT	Ti G5	71,4	16,9	2,0	-	-	-	-	-	-
JAT	TiZr 86/14	70,4	12,6	-	8,8	3,3	-	10,7	-	-
JAT	TiZr 80/20	58,8	16,5	-	13,2	-	-	15,0	-	-
JAD 98/10	Ti _{op} G4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JAD 98/10	Ti G5	69,3	3,5	1,8	1,0	-	3,8	15,0	-	1,0
JAD 98/10	TiZr 86/14	61,6	3,1	-	8,5	7,4	1,3	14,5	-	3,7
JAD 98/10	TiZr 80/20	71,3	8,0	-	16,2	2,8	-	9,0	2,9	-
HF 1	Ti _{op} G4	93,3	-	-	-	-	-	1,7	-	-
HF 1	Ti G5	81,7	4,7	2,4	-	-	-	-	-	-
HF 1	TiZr 86/14	85,8	-	-	11,0	-	-	-	-	-
HF 1	TiZr 80/20	80,6	-	-	15,4	-	-	-	-	-
HF 5	Ti _{op} G4	97,0	-	-	-	-	-	-	-	-
HF 5	Ti G5	82,7	4,8	2,9	-	2,0	-	-	-	-
HF 5	TiZr 86/14	94,4	-	-	10,5	3,3	-	-	-	-
HF 5	TiZr 80/20	78,6	-	-	17,6	3,2	-	-	-	-
HF 10	Ti _{op} G4	98,6	-	-	-	1,7	-	-	-	5,0
HF 10	Ti G5	84,4	4,8	3,1	-	2,2	-	-	-	3,2
HF 10	TiZr 86/14	85,0	10,6	-	-	4,3	-	1,9	-	3,5
HF 10	TiZr 80/20	69,7	-	-	13,5	14,3	-	5,0	-	3,8
LASER	Ti _{op} G4	86,3	-	-	-	7,4	0,3	-	-	-
LASER	Ti G5	78,4	3,4	1,6	-	-	-	-	-	-
LASER	TiZr 86/14	71,4	-	-	9,9	-	-	15,9	2,2	-
LASER	TiZr 80/20	57,6	-	-	11,0	18,2	-	-	-	-

Fonte: autora. (*) amostra apresentou resultados inconclusivos. (-) não determinado.

Yoo et al, (2015) sugerem que o duplo condicionamento ácido que seria preferível ao jateamento seguido de condicionamento ácido uma vez que partículas do jateamento (como a alumina por exemplo) acabam não sendo totalmente removidas mesmo com o uso de limpeza com ultrassom, passivação ácida e esterilização), contaminando a superfície, conforme foi encontrado neste ensaio do EDS e também citado por Rong (2018) e Le Guehenec (2007). Segundo Gehrke (2015), o alumínio também pode competir com o cálcio durante a cicatrização do leito ósseo.

Carvalho (2009) estudando superfícies de implantes dentário observou uma força de resistência ao torque reverso em implantes tratados quimicamente eram 4 vezes maior que os usinados (sem tratamento), pois a superfície exibia um grau de oxidação, que segundo ele, explicado por Hsu et al (apud CARVALHO, 2009) que por sua vez observou aumento na quantidade de O, com redução de C, Ti e N (GEHRKE, 2015).

A pequena presença de contaminantes como a silício (Si), enxofre (S) não foram detectados em todas as amostras, provavelmente deve ter tido origem no lixamento (com lixas de carbetto de silício) e lavagem durante a execução dos processos de tratamentos de superfícies.

5.5 Rugosidade

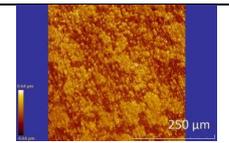
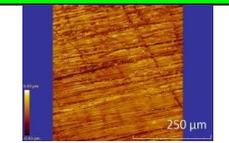
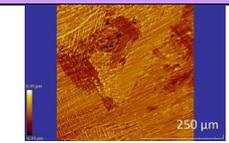
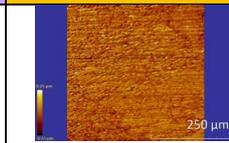
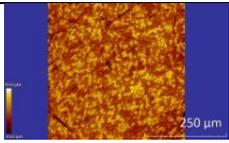
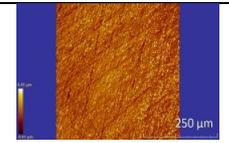
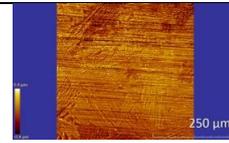
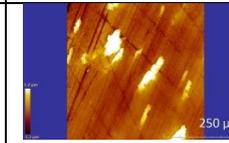
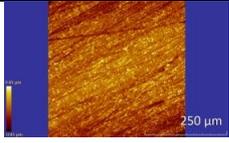
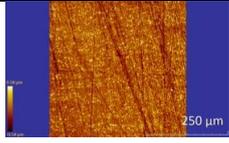
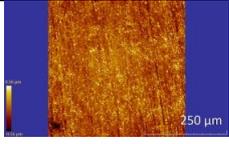
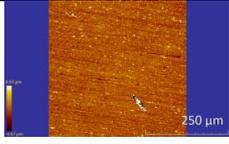
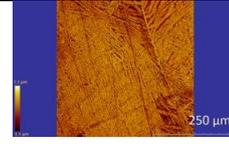
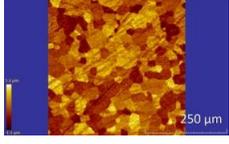
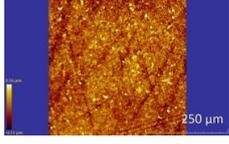
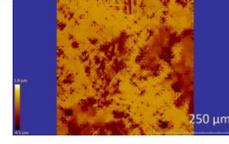
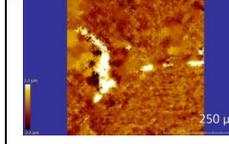
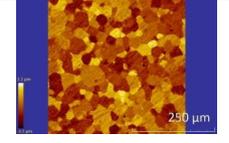
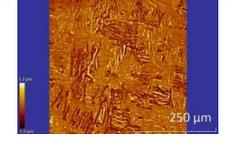
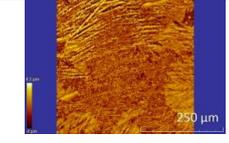
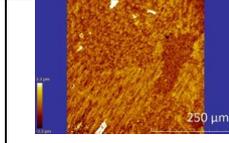
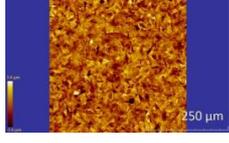
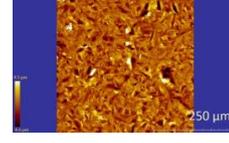
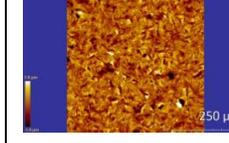
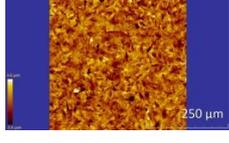
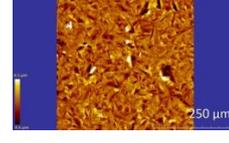
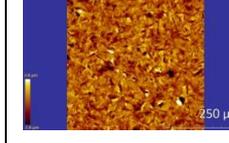
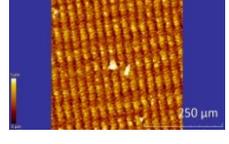
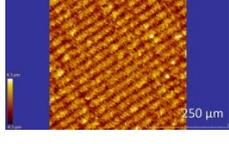
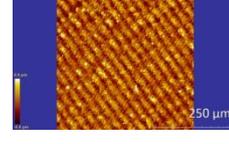
O perfilômetro salva as imagens bidimensionais e tridimensionais (em 2D e 3D respectivamente). Foi montado um quadro comparativo, porém com a redução no tamanho das imagens e a conseqüente perda de resolução das mesmas então foi construída uma tabela, vide Tab. 13, com os valores encontrados das rugosidades obtidas pelo arquivo tridimensional (em 3D) para melhor avaliação, vide Figs. 15 a 24. A medida RA foi feita numa linha aleatória na superfície da amostra num comprimento de 400 μm .

Tabela 13: Valores de rugosidade Ra em μm para as amostras Ti_{cp} G4, Ti G5 e para as duas ligas experimentais TiZr 86/14 e TiZr 80/20, após duplo ácido a 80 °C por 5 min. (DA 80/5), após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)

	Ti_{cp} G4	Ti G5	TiZr 86/14	TiZr 80/20
Controle	0,174	0,108	0,086	0,056
DA 80/5	0,159	0,094	0,098	0,322
DA 80/10	0,185	0,150	0,066	0,056
HF 1	0,145	0,240	0,266	0,269
HF 5	0,329	0,132	1,195	0,695
HF 10	0,433	0,268	0,939	0,719
JAT	1,068	0,938	1,139	1,061
JAD 98/10	0,647	0,700	0,522	0,658
LASER	1,637	1,214	1,182	1,115

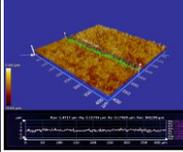
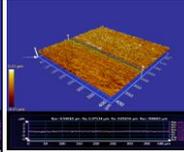
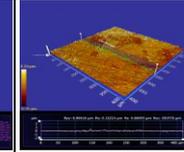
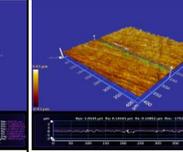
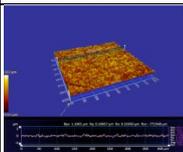
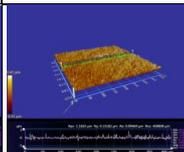
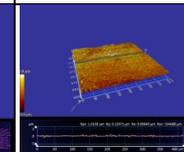
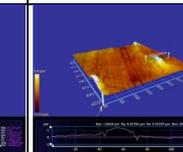
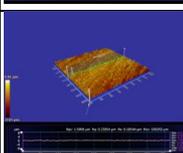
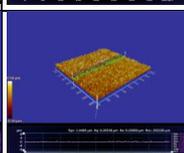
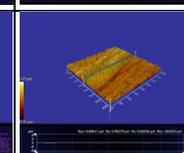
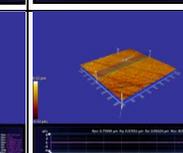
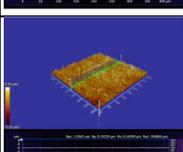
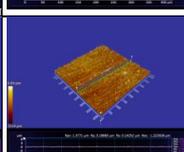
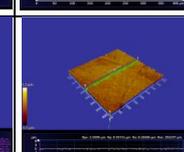
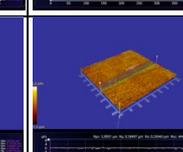
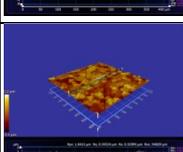
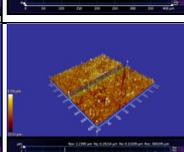
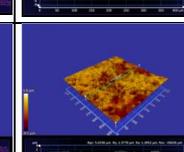
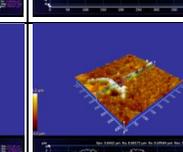
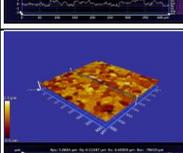
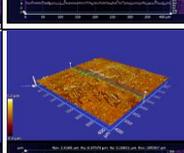
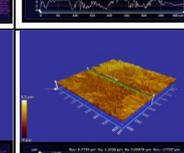
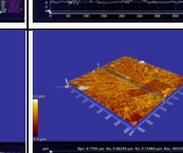
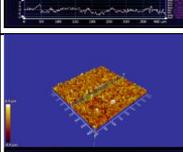
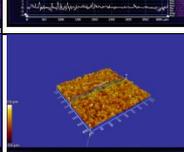
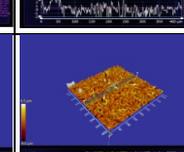
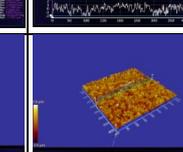
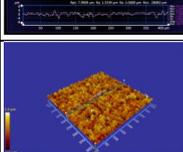
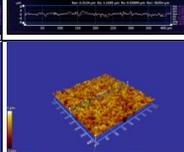
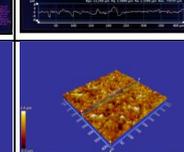
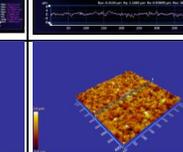
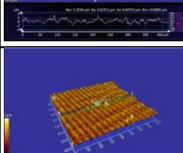
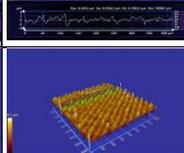
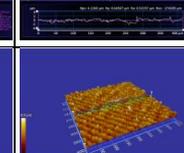
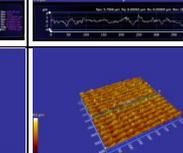
Fonte: autora

Figura 15: Imagens das superfícies tratadas das amostras obtidas por perfilometria óptica em apresentação bidimensional (2D) em forma de tabela comparativa, após duplo ácido a 80 °C por 5 min. (DA 80/5), após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)

Trat.	Material			
	Ti _{cp} G4	Ti G5	TiZr 86/14	TiZr 80/20
Controle				
DA 80/5				
DA 80/10				
HF 1				
HF 5				
HF 10				
JAT				
JAD 98/10				
LASER				

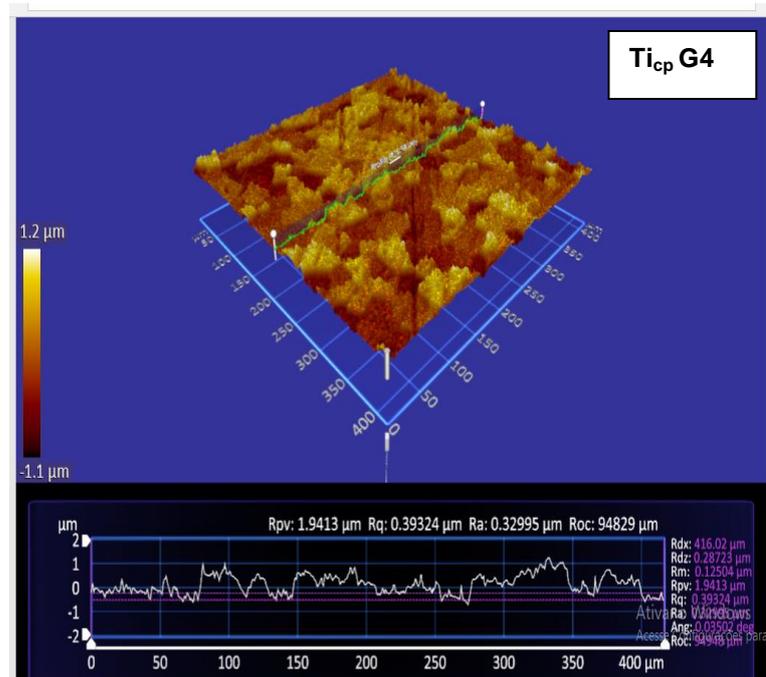
Fonte: autora. Para maior clareza, as imagens das microestruturas de cada tratamento de superfície estão nos anexos, ampliadas.

Figura 16: Imagens das superfícies tratadas das amostras obtidas por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D) em forma de tabela comparativa

Tratamento	Material			
	Ti _{cp} G4	Ti G5	TiZr 86/14	TiZr 80/20
Controle				
DA 80/5				
DA 80/10				
HF 1				
HF 5				
HF 10				
JAT				
JAD 98/10				
LASER				

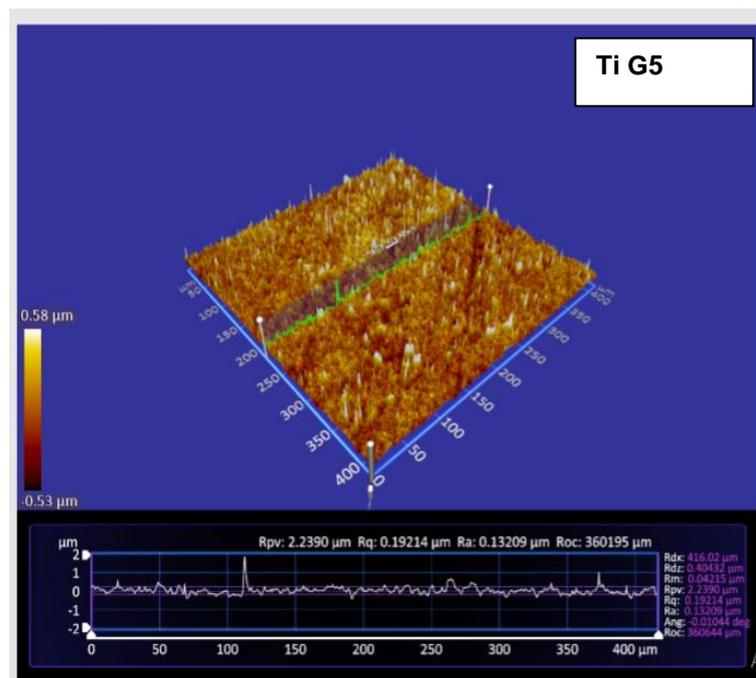
Fonte: autora. Para maior clareza, as imagens das perfilometrias de cada tratamento de superfície estão nos anexos, ampliadas.

Figura 17: Imagem da superfície da amostra de Ti_{cp} G4 tratada com ácido fluorídrico 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



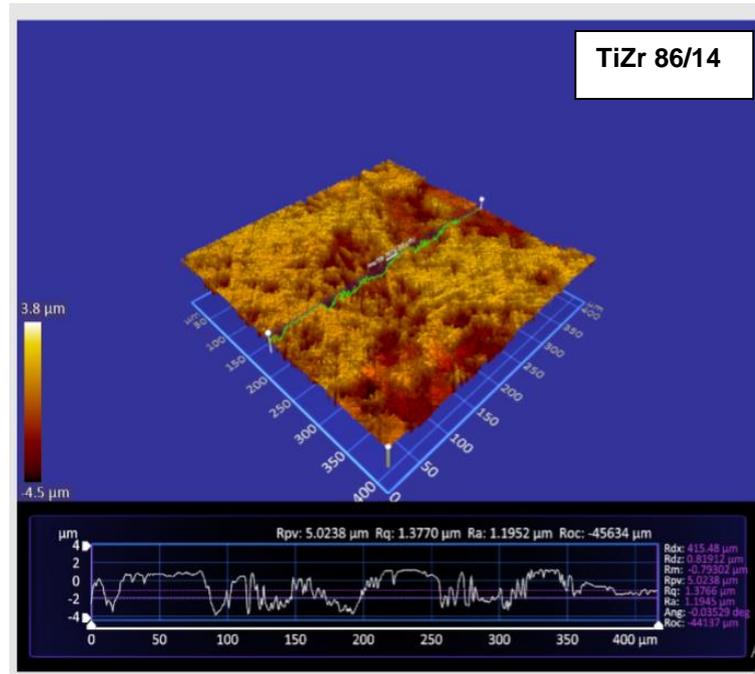
Fonte: autora

Figura 18: Imagem da superfície da amostra da liga Ti G5 tratada com HF 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



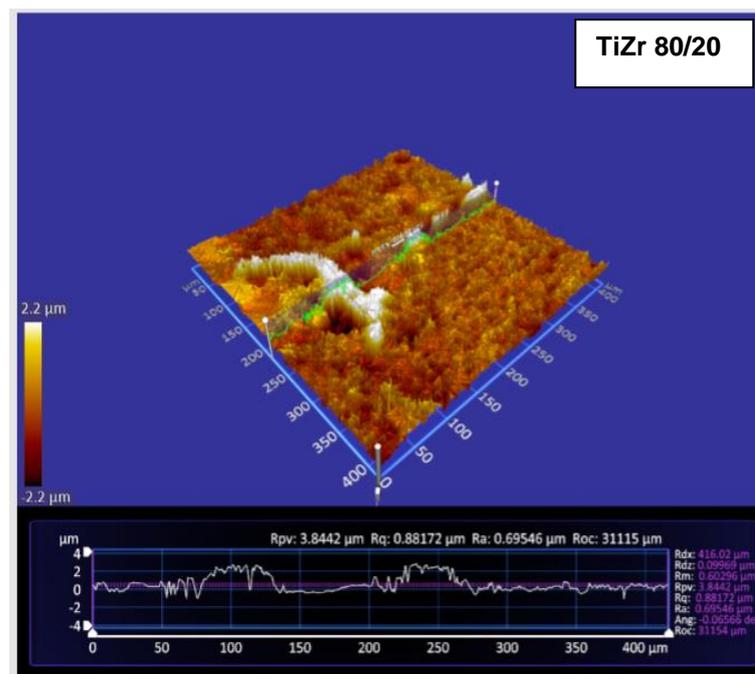
Fonte: autora

Figura 19: Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 86/14 tratada com HF 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



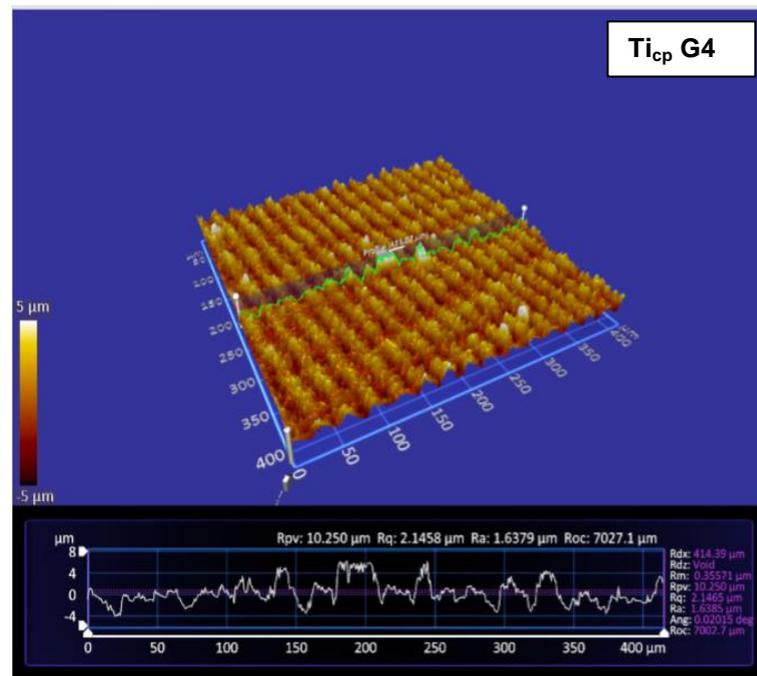
Fonte: autora

Figura 20: Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 80/20 tratada com HF 1% durante 5 minutos obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



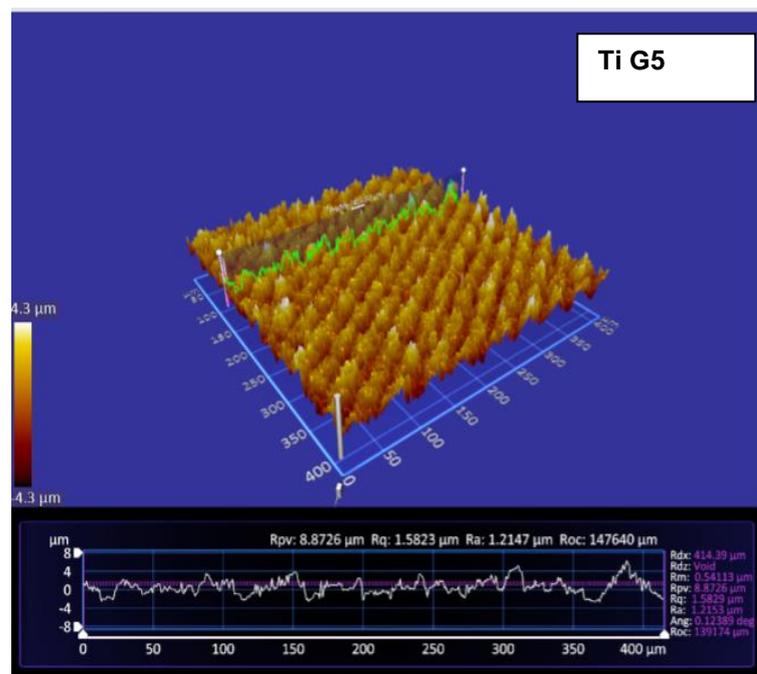
Fonte: autora

Figura 21: Imagem da superfície da amostra de Ti_{cp} G4 tratadas com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



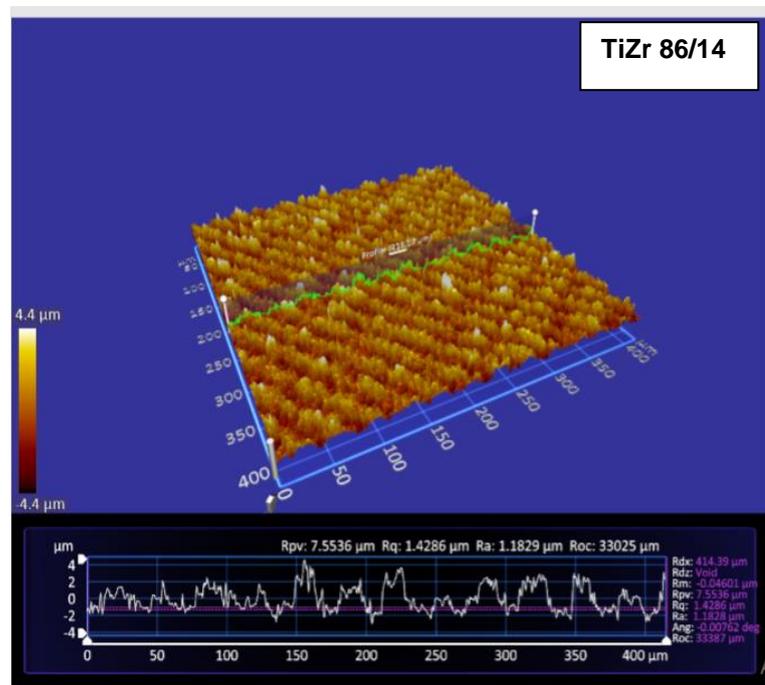
Fonte: autora

Figura 22: Imagem da superfície da amostra da liga Ti G5 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



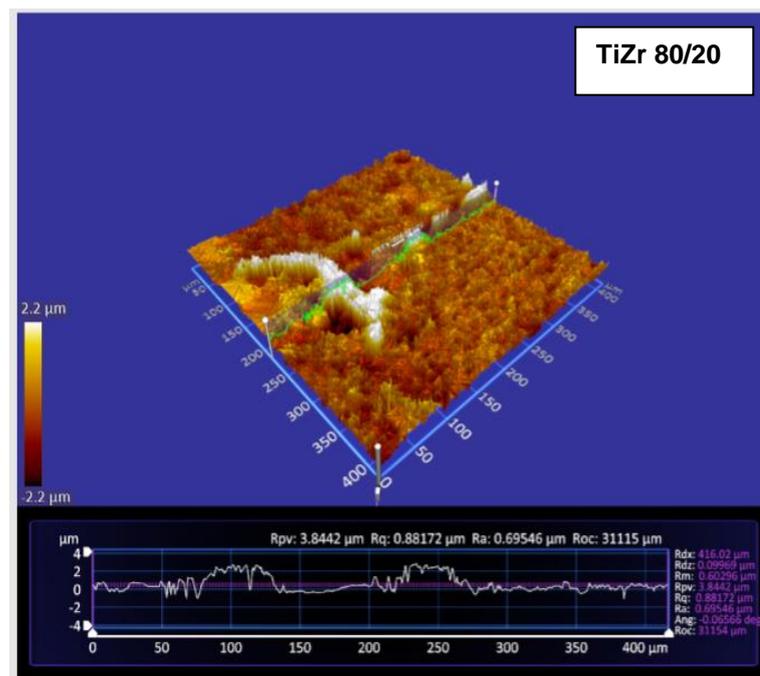
Fonte: autora

Figura 23: Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 86/14 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



Fonte: autora

Figura 24: Imagem da superfície da amostra da liga experimental TiZr 80/20 tratada com laser obtida por perfilometria óptica em apresentação tridimensional (3D)



Fonte: autora

5.6 Molhabilidade

Segundo Gehrke (2014) a topografia superficial é mais relevante nos efeitos biológicos e na interação celular que a molhabilidade.

Tabela 14: Valores de molhabilidade em graus para as amostras tratadas e desvio padrão das medidas, após duplo ácido a 80 °C por 5 min. (DA 80/5), após duplo ácido a 80 °C por 10 min. (DA 80/10), após ácido fluorídrico por 1 min. (HF 1), após ácido fluorídrico por 5 min. (HF 5), após ácido fluorídrico por 10 min. (HF 10), após jateamento com alumina (JAT), após jateamento seguido de duplo ácido a 98 °C por 10 min. e após laser (LASER)

	Ti _{cp} G4	Desvio Ti _{cp} G4	Ti G5	Desvio Ti G5	TiZr 86/14	Desvio TiZr 86/14	TiZr 80/20	Desvio TiZr 80/20
Controle	100	1	82	1	84	1	83	1
DA 80/5	106	1	88	1	89	1	89	1
DA 80/10	107	1	88	1	95	1	93	1
JAT	100	1	82	1	87	1	91	1
JAD 98/10	107	1	91	1	93	1	102	1
HF 1	98	1	81	1	72	1	71	1
HF 5	110	1	82	1	55	1	83	1
HF 10	106	1	55	1	18	1	96	1
Laser	81	1	85	1	86	1	100	1

Fonte: autora

Observando as próximas tabelas, Tabs. 15 a 19, para cada material, em cada tratamento de superfície, correlacionando a rugosidade (considerando o parâmetro indicado por ALBREKTSON (2004) como aceitável quando entre 0,5 µm e 1,5 µm de Ra e a molhabilidade, considerando como até 90° como hidrofílica, pode-se observar que alguns tratamentos poderiam ser mais favoráveis que outros.

Tabela 15: Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para Ti_{cp} G4

Ti _{cp} G4	Rugosidade Ra (µm)	Critério de aceitação Ra	Molhabilidade (°)	Tipo superfície
Controle	0,174	Abaixo	100	Hidrofóbica
DA 80/05	0,159	Abaixo	106	Hidrofóbica
DA 80/10	0,185	Abaixo	107	Hidrofóbica
HF 1	0,145	Abaixo	98	Hidrofóbica
HF 5	0,329	Abaixo	110	Hidrofóbica
HF 10	0,433	Abaixo	106	Hidrofóbica
JAT	1,068	Aceitável	100	Hidrofóbica
JAD 98/10	0,647	Aceitável	107	Hidrofóbica
LASER	1,637	Aceitável	81	Hidrofílica

Tabela 16: Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para liga Ti G5

Ti G5	Rugosidade Ra (µm)	Critério de aceitação Ra	Molhabilidade (°)	Superfície
Controle	0,108	Abaixo	82	Hidrofílica
DA 80/05	0,094	Abaixo	88	Hidrofílica
DA 80/10	0,150	Abaixo	88	Hidrofílica
HF 1	0,240	Abaixo	81	Hidrofílica
HF 5	0,132	Abaixo	82	Hidrofílica
HF 10	0,268	Abaixo	55	Hidrofílica
JAT	0,938	Aceitável	82	Hidrofílica
JAD 98/10	0,700	Aceitável	91	Hidrofóbica
LASER	1,214	Aceitável	85	Hidrofílica

Tabela 17: Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para liga TiZr 86/14

TiZr 86/14	Rugosidade Ra (μm)	Critério de aceitação Ra	Molhabilidade ($^\circ$)	Superfície
Controle	0,086	Abaixo	84	Hidrofílica
DA 80/05	0,098	Abaixo	89	Hidrofílica
DA 80/10	0,066	Abaixo	95	Hidrofóbica
HF 1	0,266	Abaixo	72	Hidrofílica
HF 5	1,195	Aceitável	55	Hidrofílica
HF 10	0,939	Aceitável	18	Hidrofílica
JAT	1,139	Aceitável	87	Hidrofílica
JAD 98/10	0,522	Aceitável	93	Hidrofóbica
LASER	1,182	Aceitável	86	Hidrofílica

Tabela 18: Valores de rugosidade Ra e molhabilidade para as amostras submetidas a diversos tratamentos superficiais para liga TiZr 80/20

TiZr 80/20	Rugosidade Ra (μm)	Critério de aceitação Ra	Molhabilidade ($^\circ$)	Superfície
Controle	0,056	Abaixo	83	Hidrofílica
DA80/05	0,322	Abaixo	89	Hidrofílica
DA 80/10	0,056	Abaixo	93	Hidrofóbica
HF 1	0,269	Abaixo	71	Hidrofílica
HF 5	0,695	Aceitável	83	Hidrofílica
HF 10	0,719	Aceitável	96	Hidrofóbica
JAT	1,061	Aceitável	91	Hidrofóbica
JAD 98/10	0,658	Aceitável	102	Hidrofóbica
LASER	1,115	Aceitável	100	Hidrofóbica

5.7 Dureza Vickers

A Tab. 19 a seguir mostra os resultados encontrados após a realização das identações e baseia-se na média aritmética de 10 identações de 5 kgf para o Ti G5 e as duas ligas de TiZr 86/14 e TiZr 80/20 e 5 identações para o Ti_{cp} G4 com carga de 3 kgf (HV₃) e 5 identações de carga 5 kgf (HV₅). O Ti_{cp} G4 por ter uma dureza menor apresentou uma deformação irregular ao se aplicar a carga de 5 kgf conforme pode ser observado na Fig. 25. Por este motivo foi realizado também a carga de 3 kgf (onde não havia a deformação) e observou-

se que a dureza média praticamente manteve-se igual para o material Ti_{cp} G4, então se colocou o valor médio entre HV medida com carga de 3 kgf e 5 kgf. Foi utilizado a média aritmética para 10 medições por material conforme a última linha da tabela.

Tabela 19: Dureza Vickers média HV obtida com cargas de 3 kgf e 5 kgf para o Ti_{cp} G4, para o Ti G5 para as duas ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20.

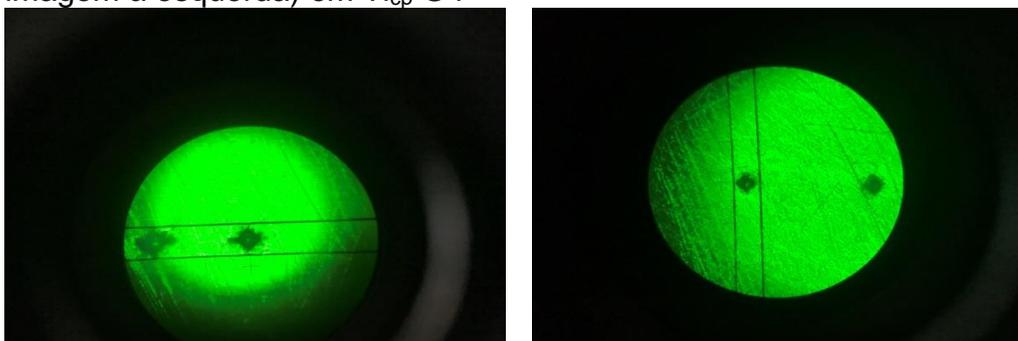
HV (identações)	Ti _{cp} G4	Ti G5	TiZr 86/14	TiZr 80/20
HV ₃ (5)	265	-	-	-
HV ₃ (10)	-	349	-	-
HV ₅ (5)	263	-	-	-
HV ₅ (10)	264	339	461	440

Fonte: autora

Observando-se a Tab. 20, nota-se que a dureza foi um pouco maior para a liga TiZr 86/14 em relação à TiZr 80/20, o que seria um pouco discrepante, mas outras variáveis influenciam a dureza como variações microestruturais, o que não foi avaliado neste trabalho. Segundo (CORREA, 2010) a dureza deveria ser aumentada de acordo com a adição do soluto.

Na dissertação de mestrado de Costa (2015) duas ligas de titânio e zircônio com a mesma porcentagem em massa (14% e 20%) das ligas estudadas, apresentaram respectivamente: G86: 433 HV e para a G20: 470 HV, valores estes, bem próximos aos obtidos neste trabalho.

Figura 25: Dureza Vickers com carga de 3 kgf e 5 kgf (impressão deformada, imagem à esquerda) em Ti_{cp} G4



Fonte: autora

6 CONCLUSÃO

A caracterização físico química e microestrutural das ligas TiZr 86/14 e TiZr 80/20 mostraram que as amostras possuem boa qualidade, com baixo nível de impurezas (observando que as estequiometrias foram próximas das desejadas e com impurezas oriundas da matéria prima) e boa resistência mecânica. A adição de zircônio não alterou a estrutura cristalina de fase α , uma vez que as agulhas típicas puderam ser observadas na microscopia eletrônica de varredura. A presença dos gases oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, resultaram em ordens de grandeza menores que os da matéria prima, mostrando que o processo e o equipamento utilizado, para a obtenção da liga foi adequado, podendo ser sugerido como uma rota de obtenção da liga em pequena escala.

Pela dureza Vickers comprovou-se que a adição de zircônio aumentou a dureza em relação ao Ti_{cp} G4 e Ti G5. Podendo, portanto, ser indicado para a finalidade de implantes de dimensões reduzidas.

Os métodos utilizados nos tratamentos de superfície das amostras das ligas permitiram aumentar a rugosidade superficial, transformar as topografias e alterar a molhabilidade da superfície. Para cada material o resultado foi diferente. No grupo de amostras atacado de Ti_{cp} G4 o melhor resultado considerando os valores de rugosidade e molhabilidade foi no tratamento a laser. No grupo de Ti G5, dois tratamentos tiveram bons resultados: laser e jateamento. Na liga TiZr 86/14, quatro tratamentos foram aceitáveis: HF 1% por 5 minutos, HF 1% por 10 minutos, jateamento e a laser. Na liga TiZr 80/20 o melhor resultado foi para HF 1% por 5 minutos.

Quanto aos valores de rugosidade entre os diversos tratamentos o laser foi o que se destacou para os quatro materiais, e o condicionamento ácido com o ácido fluorídrico por 5 minutos a temperatura ambiente foi a segunda opção.

7 TRABALHOS FUTUROS

Seria interessante fazer outras avaliações da rugosidade por microscopia de força atômica com o objetivo de diferenciar nanoestruturas da superfície, como a que ocorre com o uso do ácido fluorídrico.

Para avaliar realmente o desempenho da superfície tratada nas ligas de titânio TiZr 86/14 e TiZr 80/20 seria indicado avaliar testes biológicos como adesão celular e proliferação celular para os osteoblastos (SILVA, 2008).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 1, i. 4, p. 233-238, 1990. doi.org/10.1007/BF00701082
- ALBREKTSON, T. The response of bone to titanium implants. *CRC Critical Review in Biocompatibility*, i. 1, p. 53-84, 1985.
- AMARANTE, E. S.; LIMA, L. A. Otimização das superfícies dos implantes: plasma de titânio e jateamento com areia condicionado por ácido - estado atual. *Pesquisa Odontológica Brasileira*, v. 15, n. 2, p. 166-173, abr./jun. 2001.
- ASTM F67-00 - Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)
- BARNES, G.; GENTLE, I. (Ed.). Capillarity and the mechanics of surfaces. In *An introduction to interfacial science*. Oxford Univ. Press, UK, 2005, chap. 2, p. 8-20.
- BIOHORIZONS (Laser-lock microchannels clinical overview). Disponível em [http:// www.biohorizons.com](http://www.biohorizons.com), Acessado em 16/04/2019.
- BRAGA, F. J. C. Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas. Tese de doutorado UNESP, 2007.
- BRAGA, F. J. C.; TAVARES, H.; FAEDA, R.; GUASTALDI, F. P. S.; GUASTALDI, A. C. Estudo comparativo empregando-se torque reverso em implantes de titânio modificados por laser e recobrimento com hidroxiapatita pelo método biomimético. 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 15-19/11/2006.
- BRANDÃO, M. L.; ESPOSITI, T. B. D.; BISOGNIN, E. D.; HARARI, N. D.; VIDIGAL JR., G. M.; CONZ, M. B. Superfície dos implantes osseointegrados X resposta biológica. *Revista Implantnews*, v. 7, n. 1, p. 95-101, 2010.
- BRÅNEMARK, P.-I.; BREINE, U.; ADELL, R.; HANSSON, B. O.; LINDSTRÖM, J.; OHLSSON, A. Intra-osseous anchorage of dental prosthesis. *Scandinavian Journal of Plastic Reconstructive Surgery*, v. 33, i. 2, p. 81-100, 1969. doi.org/10.3109/02844316909036699
- BUSER, N. B.; WIELAND, M.; SCHENK, R. K.; DENZER, A. J.; COCHRAN, D. L.; HOFFMAN, B.; LUSSI, A.; STEINEMA, S. G. Enhance bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. *Journal of Dental Research*, v. 83, i. 7, p. 529-533, 2004. doi.org/10.1177/154405910408300704
- BUSQUIM, T. P. Estudo in vitro e in vivo da osseointegração de implantes de titânio com superfície biomimetizada. Tese São Carlos: Universidade Federal de São Carlos; 2012.
- CAMPOS, F. E. B. Efeito da geometria do implante dentário e do protocolo de fresagem óssea na estabilidade primária e na osseointegração inicial: estudo experimental em cães. Tese apresentada a Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2014.
- CARVALHO, B. M.; PELLIZER, E. P.; MORAES, S. L. D.; FALCON-ANTENUCCI, R. M.; FERREIRA JR., J. S. Tratamentos de superfície de

implantes dentários. *Revista de Cirurgia, Traumatologia Buco-Maxilo-Facial, Camaragibe*, v. 9, n. 1, p. 123, jan/mar 2009.

CORREA, D. R. N. Efeitos do elemento substitucional na microestrutura e dureza de ligas do sistema titânio zircônio para aplicação como biomaterial. 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos de Jordão, SP, 21-25/11/2010.

COSTA, G. C. Preparação e caracterização da liga titânio-zircônio aplicada na implantodontia. Dissertação de mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais, IPEN/USP, 2015.

DENTAL TRIBUNE INTERNACIONAL. *News Brazil*. 25/10/2013. Mercados de implantes do BRICS com previsão de crescimento rápido. http://www.dental-tribune.com/articles/news/brazil/15248_mercados_de_implantes_do_bric_com_previsao_de_crescimento_rapido.html. Acessado em 05-05-2015.

DUAN, K.; WANG, R. Surface modifications of bone implants through wet chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, i. 24, p. 2309-2, 2006. doi.org/10.1039/B517634D

EHRENFEST, D. M.; COELHO, P. G.; KANG, B. S.; SUL, Y. T.; ALBREKTSSON, T. Classification of osseointegrated implant surfaces: materials, chemistry and topography. *Trends Biotechnology*, 2010 Apr; v. 28, i. 4, p. 198-206, 2010. doi.org/10.1016/j.tibtech.2009.12.003

EL-GAMMAL, M. Y.; EL-GAMMAL, N. Y.; FADHIL, O. N.; MARIA, O. M. Biological reactions to different dental implant surface treatment. *International Journal of Contemporary & Dental Medical Reviews*, 2016. doi.org/10.15713/ins.ijcdmr.97

FARIA, A. C. L. Avaliação de ligas experimentais de titânio para utilização em estruturas metálicas de próteses dentárias. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da USP, Ribeirão Preto, SP, 2009

GAGGL, A.; SCHULTES, G.; MÜLLER, W. D.; KÄRCHER, H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces-a comparative study. *Biomaterials*, May; v. 21, i. 10, p. 1067-1073, 2000. doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00002-8

GALAN JR., J; VIEIRA, R. M. Caracterização das superfícies de implantes comerciais em MEV/EDS. *Revista Brasileira de Odontologia*, R. J., v. 70, n. 1, p. 68-79, Jan/Jun 2013. dx.doi.org/10.18363/rbo.v70n1.p.68

GEHRKE, S. A.; TASCHIERI, S.; FABRO, M. D.; COELHO, P. G. Positive biomechanical effects of titanium oxide for sandblasting implant surface as an alternative to aluminium oxide. *Journal of Oral Implantology*, v. 41, i. 5, p. 515-522, 2015. doi.org/10.1563/AAID-JOI-D-13-00019

GEHRKE, S. A.; ZIZZARI, V. L.; IACULLI, F.; MORTELARO, C.; TETE, S.; PIATELLI, A. Relationship between the surface energy and the histologic results of different titanium surfaces. *The Journal of Craniofacial Surgery*, v. 25, i 3, p. 863-867, May, 2014. doi.org/10.1097/SCS.0000000000000873

GRANATO, R.; MARIN, C.; SUZUKI, M.; COELHO, P. G. Tendências atuais para aprimorar o processo de osseointegração. *Innovations Implant Journal - Biomaterials and Esthetics*, v, 3, i. 5, Maio/Agosto, 2008.

- GRAVINA, P. A. Biomimetização de diferentes superfícies de titânio com fibronectina. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia-IME, Rio de Janeiro, 2010.
- HUNG, K. Y.; LIN, Y. C.; FENG, H. P. The effects of acid etching on the nanomorphological surface characteristics and activation energy of titanium medical materials. *Materials*, v. 10, i. 10, p. 1164, 2017. doi.org/10.3390/ma10101164
- ISO 10993-1:2018 - Biological evaluation of medical devices - Part 1: Evaluation and testing within a risk management process.
- JAFFEE, R. I. The physical metallurgy of titanium alloys. *Progress in Metal Physics*, v. 7, 1958, p. 65-106. doi.org/10.1016/0502-8205(58)90004-2
- JEMAT, A.; GHAZALI, M. J.; RAZALI, M.; OTSUKA, Y. Effects of surface treatment titanium alloys substrate by acid etching for dental implant. *Materials Science forum*, v. 819, p. 347-352, 2015 a. doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.819.347
- JEMAT, A.; GHAZALI, M. J.; RAZALI, M.; OTSUKA, Y. Surface modifications and their effects on titanium dental implants. *BioMed Research International*, Article ID 791725, 2015 b. doi.org/10.1155/2015/791725
- LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON, I.; GUIGON, P.; KOMUNJER, L. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder Technology*, v. 157, i. 1-3, Sept. 2005, p. 79-91. doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.014
- LE GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, v. 23, i. 7, p. 844-854, 2007. doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.025
- LEE, J. H.; KWON, Y. H.; HERR, Y.; SHIN, S. I.; CHUNG, J. H. Effect of erbium-doped: yttrium, aluminium and garnet laser irradiation on the surface microstructure and roughness of sand-blasted, large grit, acid-etched implants. *Journal of Periodontal & Implant Science*, v. 4, i. 3, p. 135-42, 2011. doi.org/10.5051/jpis.2011.41.3.135
- LIN, C. L.; WANG, J.C. Nonlinear finite element analysis of a splinted implant with various connectors and occlusal forces. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 18, i. 3, p. 331-340, May/Jun2003.
- MA, T.; GE, X.; ZHANG, Y.; LIN, Y. Effect of titanium surface modifications of dental implants on rapid osseointegration. Chapter 20, p. 247-253, 2017. In: SASAKI, K.; SUZUKI, O.; TAKAHASHI, N. Edts. *Interface Oral Health Science 2016*. doi.org/10.1007/978-981-10-1560-1_20
- MARQUES, C. Tratamento de superfícies de implantes de titânio. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, 2007.
- MONTEIRO, R. P. G. Determinação de carbono total em liga de U-Zr pela técnica de combustão direta com detecção por condutividade térmica. CDTN, MG, 1997. Disponível: https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/1997/ENAN/E12_223.PDF. Acessado em 05-05-2015.
- NAGEM FILHO, H.; FRANCISCONI, P. A. S.; CAMPI JR., L.; FARES, N. H. Influência da textura superficial dos implantes. *Revista Odonto Ciência - Fac.*

Odonto/ PUCRS, v. 22, n. 55, p. 82-86, Jan/mar 2007. Disponível:
<https://core.ac.uk/download/pdf/25531393.pdf>. Acesso: 05-05-2015.

NIINOMI, M. Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys. *Materials Transactions*, v. 49, i. 10, p. 2170-2178, 2008.
doi.org/10.2320/matertrans.L-MRA2008828

NISHIYAMA, R. C. A. Superfície do implante dentário e sua influência na osseointegração. Monografia apresentada ao programa de especialização em implantodontia da FUNORTE / SOEBRÁS Núcleo de Ji-Paraná, 2011.

PAIXÃO, A. H.; ROCHA, J. R.; BOTTO, B.; MIRANDA, D. A. O.; SARDINHA, S. C. S. Análise topográfica das superfícies de implantes de titânio comercialmente puros. Estudo por meio de microscopia eletrônica de varredura. *Revista Dental Press Implantologia*, v. 7, n. 2, p. 49-58, abr-jun 2013.

PEDERSEN, T. Facts about hafnium - Live Science. Disponível:
<https://www.livescience.com/38591-hafnium.html>. Acessado em 2-03-2019.

PINTO, G. R. R. Caracterização de ligas a base de titânio com adição de Nb, Zr e Pd, para finalidades biomédicas. Dissertação de mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005

PRASAD, K. D.; SWAMINATHAN, A. A.; PRASAD, D. A. Current trends in surface texture of implants. *Journal Dental Implant*, v. 6, i. 2, p. 85-91, 2016.
doi.org/10.4103/0974-6781.202160

RESENDE, M. C. R. A.; DEKON, S. F. C; GRANDINI, C. R.; BERTOZ, A. P. M.; CLARO, A. P. R. A. Tratamento de superfície de implantes dentários: SBF. *Revista Odontológica de Araçatuba*, v. 32, n. 2, p. 35-45, Julho/Dezembro, 2011. Disponível:
<http://apcdaracatuba.com.br/revista/v322jd2011/v322jd2011.htm>. Acessado 05-05-2015.

ROCHA, R. S.; CRACEL, J. L.; CAMPOS, A. N.; GARRIDO, N. M.; VELASCO, E.; PATO, J. Superfície de implantes, nanoestruturas e osseointegração. *Journal Dentistry*, v. 2, n. 3, p. 22-28. Novembro de 2013. Disponível em <http://www.clinicasantabarbara.pt/doc.php?co=142>. Acessado em 05/05/2015.

ROCHA, S. S.; ADABO, G. L.; HENRIQUES, G. E. P.; NÓBILO, M. A. A. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments. *Brazilian Dental Journal*, v. 17, i. 2, p. 126-129, January 2006. doi.org/10.1590/S0103-64402006000200008

RONG, M.; LU, H.; WAN, L.; ZHANG, X.; LIN, X.; LI, S.; ZHOU, L.; LU, Y.; SU, Y. Comparison of early osseointegration between laser-treated/acid-etched and sandblasted/acid-etched titanium implant surfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 29, i. 43, p. 2018. doi.org/10.1007/s10856-018-6049-1

ROSSI, T. L. Superfície dos implantes: vantagens e verdades, sobre o processo de reparo. Monografia apresentada para obtenção de título de especialista em Implantodontia na FOP. UNICAMP, Piracicaba, 2013.

SAKAGUSHI, R. L.; POWERS, J. M. (Ed.). Replicating materials - impression and casting. In *Craig's Restorative Dental Materials*, Elsevier, 13th Edition,

2012, chap. 12, p. 277-235.

SILVA, E. S .C. Avaliação da superfície tratada de implantes dentais por meio de cultura de células osteoblásticas. Tese de Mestrado da Universidade de Santo Amaro, São Paulo, 2008.

SILVA, J. C.; FURUKITA, S. K.; OLIVEIRA, T. V. Análise comparativa de superfície de cinco implantes de ósseo-integração. In: Anais do 13º Congresso Internacional de Odontologia de Ponta Grossa, p. 27, Setembro 2000.

SOSALE, G.; HACKING, S. A.; VENGALLATORE, S. Topography analysis of grit-blasted and grit-blasted-acid-etched titanium implant surfaces using multi-scale measurements and multi-parameter statistics. *Journal Materials Research*, v. 23, i. 10, p. 2704-2713, 2008. doi.org/10.1557/JMR.2008.0341.

STRAUMANN - SLActive . Evidências Científicas. Quinta Edição (2011).

Disponível em

http://www.straumann.com.br/content/dam/internet/xy/resources/summary/pt/159.911_low.pdf. Acessado em 05-05-2015.

TONDELA, J. P. S. Filmes finos de titânio-zircônio nanoestruturados para osteointegração. Tese de Doutorado em Ciências da Saúde, apresentada a Universidade de Coimbra, 2014.

VIGNOLETTI, F.; JOHANSSON, C.; ALBREKTSSON, T.; DE SANCTIS, M.; SAN ROMAN, F.; SANZ, M. Early healing of implants placed into fresh extraction sockets: an experimental study in the beagle dog. De novo bone formation. *Journal Clinical Periodontology*, v. 36, n. 3, p. 265-77, 2009.

WENNERBERG, A. The role of surface roughness for implant incorporation in bone. *Cells and Materials*, v.9, i. 1, Article 1, p. 1-19, 1999. Disponível: <https://digitalcommons.usu.edu/cellsandmaterials/vol9/iss1/1>. Acessado 05-05-2015.

WORLD DENTAL FEDERATION. Disponível em

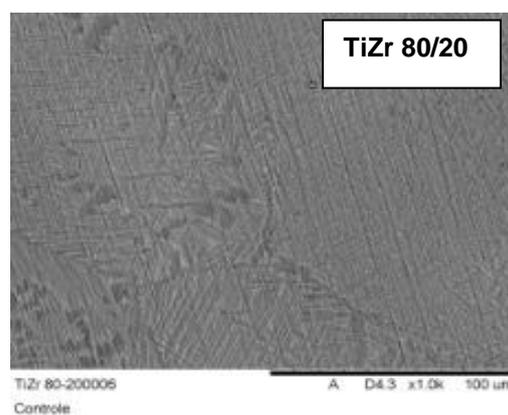
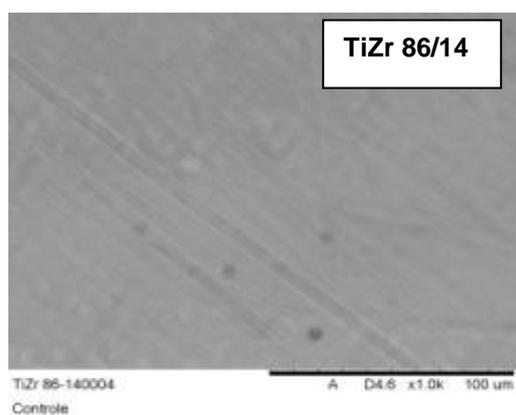
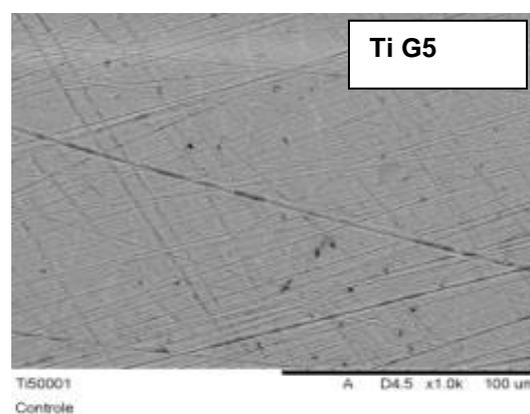
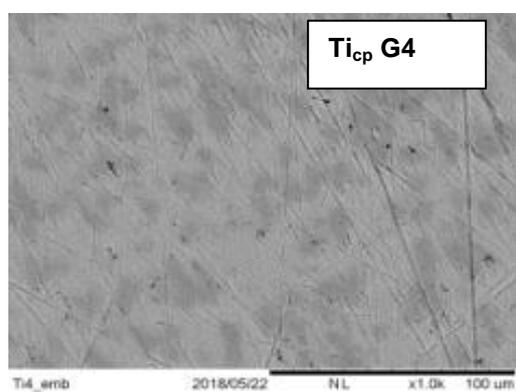
<http://www.fdiworldental.org/home.aspx>. Acessado em 05/05/2015.

YOO, D. B. S; MARIN, C.; FREITAS, G.; TOVAR, N.; BONFANTE, E. A.; TEIXEIRA, H. S.; JANAL, M. N.; COELHO, P. G. Surface characterization and In Vivo evaluation of dual acid-etched and grit-blasted/acid-etched implants in sheep. *Implant Dentistry*. v. 24, i.3, p. 256-262, 2015. doi.org/10.1097/ID.0000000000000248

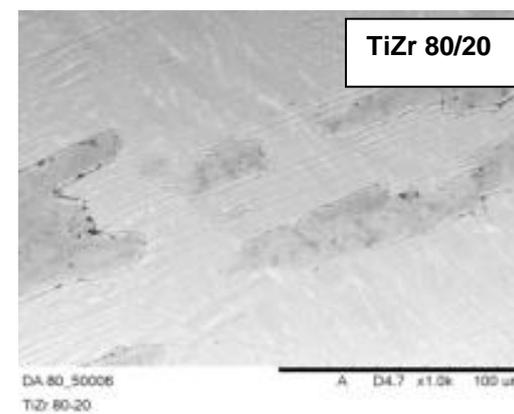
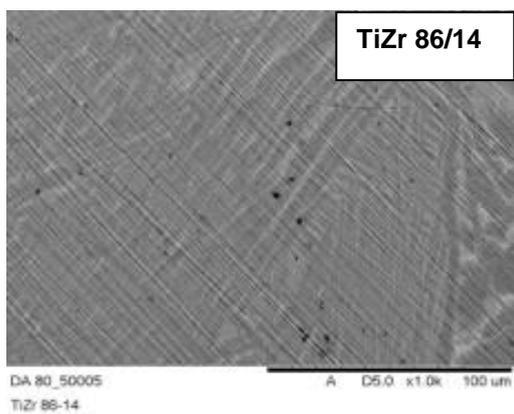
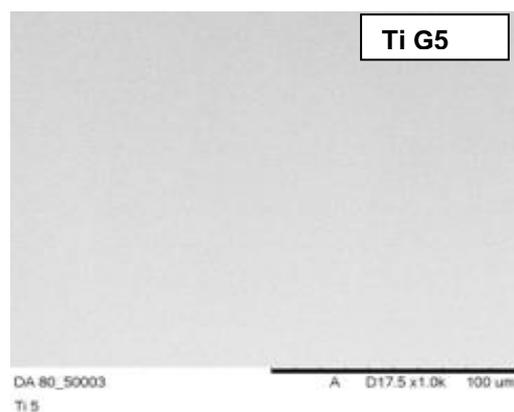
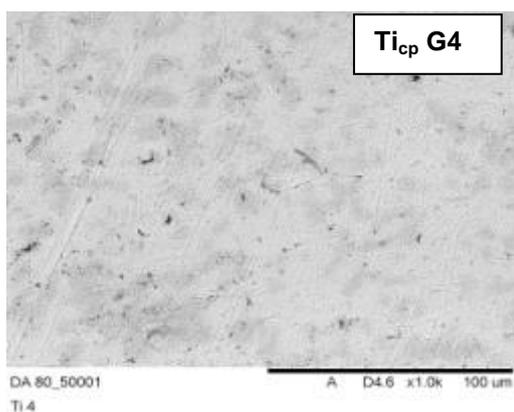
ANEXO A

Figura 1: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando elétrons retroespalhados das amostras de Ti_{cp} G4, Ti G5, TiZr 86/14 e TiZr 80/20 na forma de quadro comparativo.

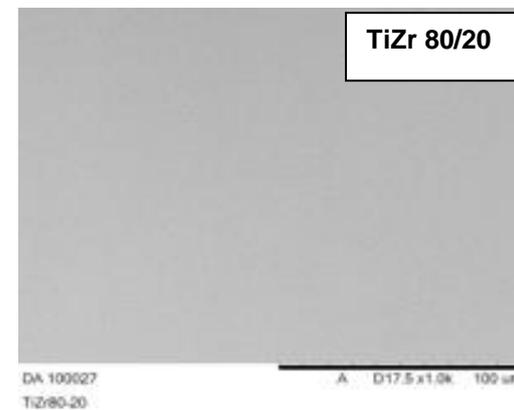
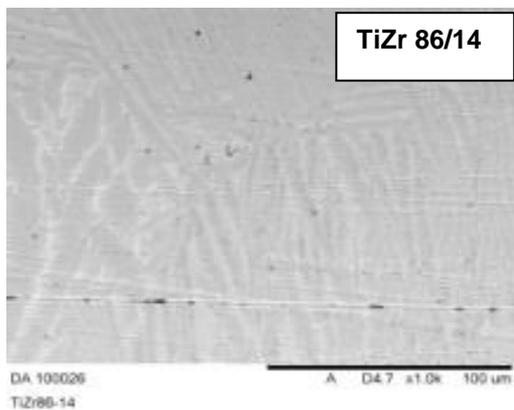
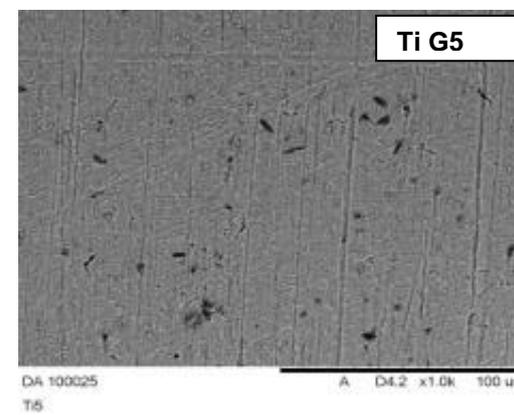
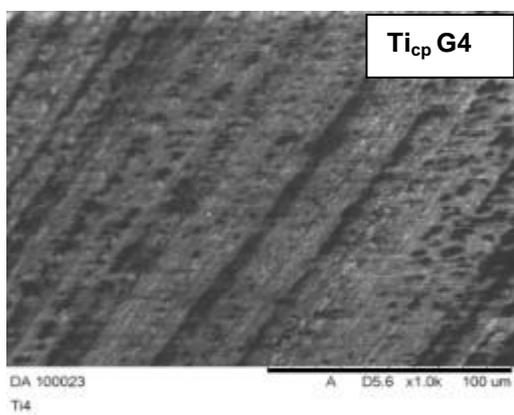
Grupo controle



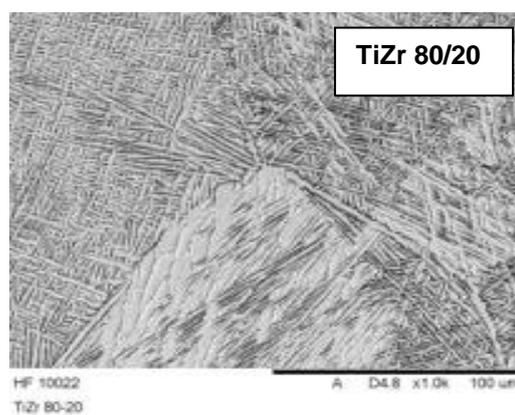
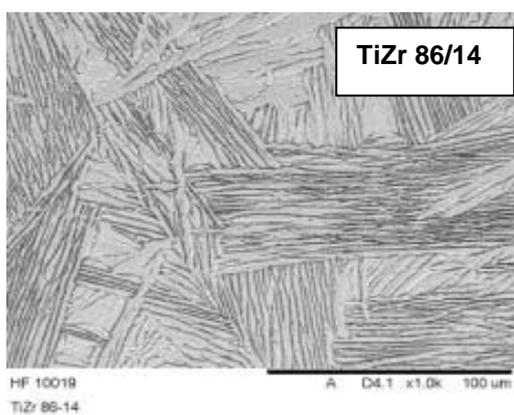
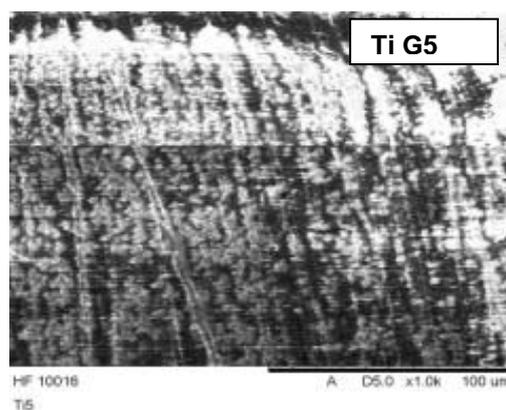
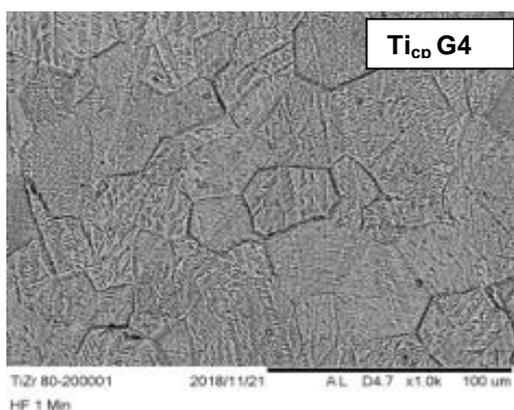
Grupo DA 80/05



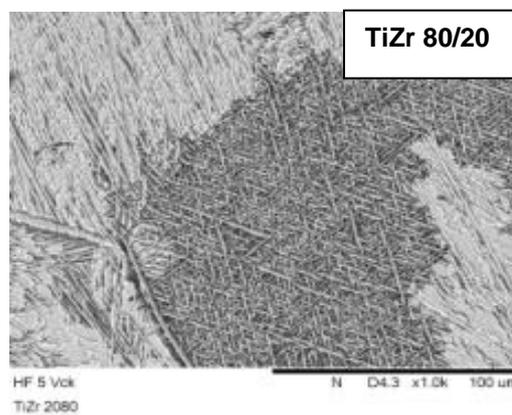
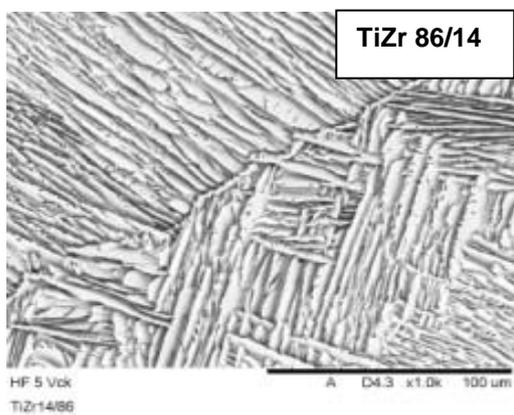
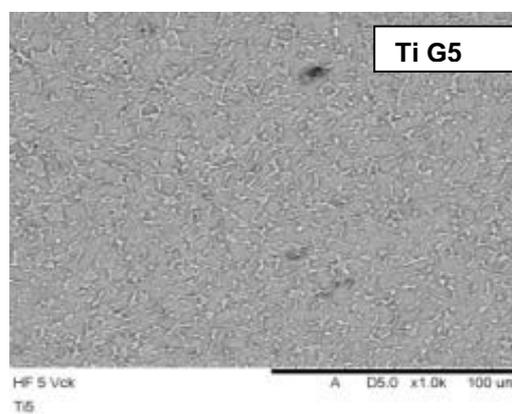
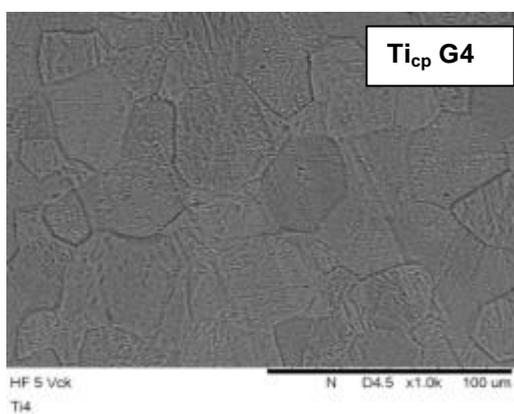
Grupo DA 80/10



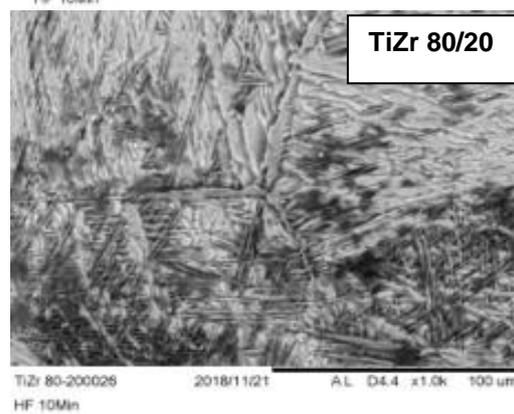
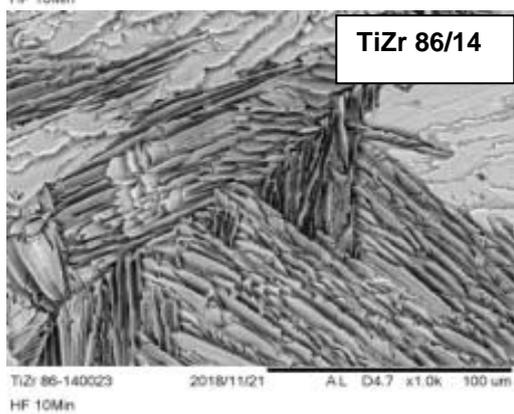
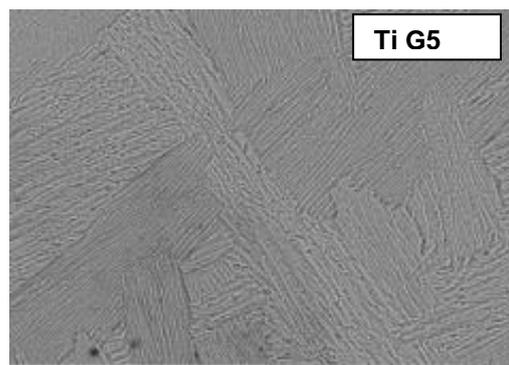
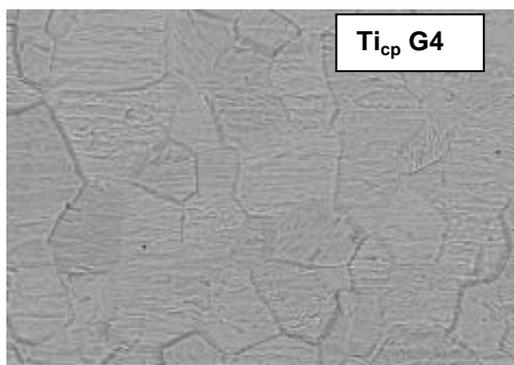
Grupo HF1



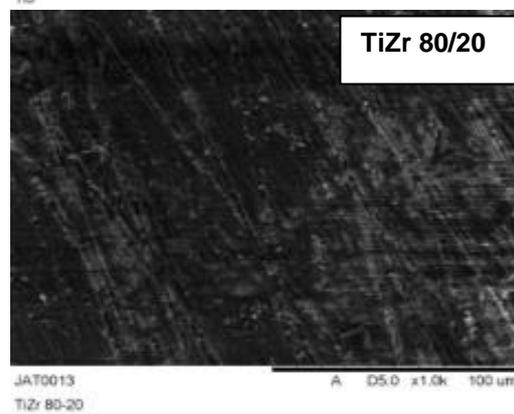
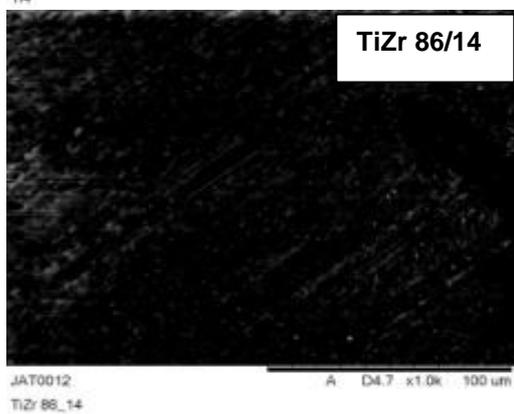
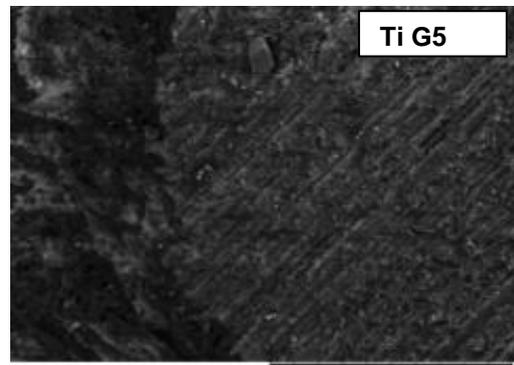
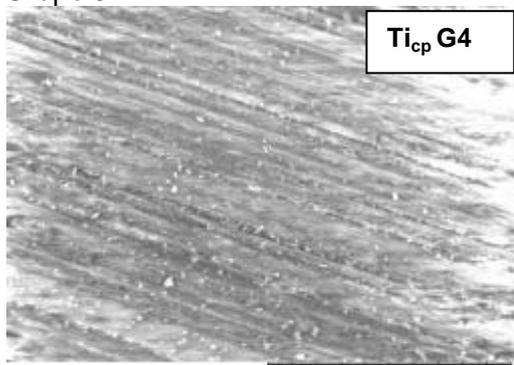
Grupo HF 5



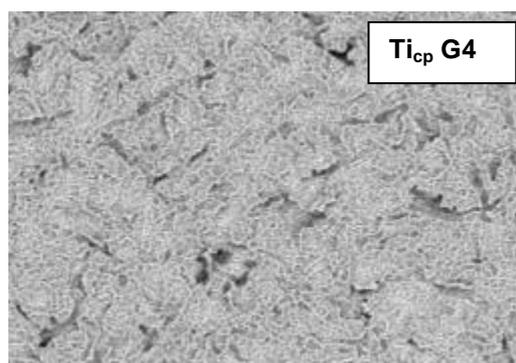
Grupo HF10



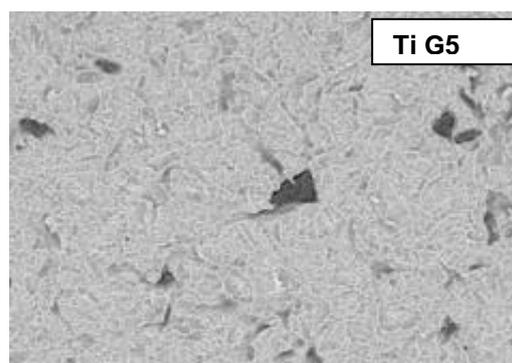
Grupo JAT



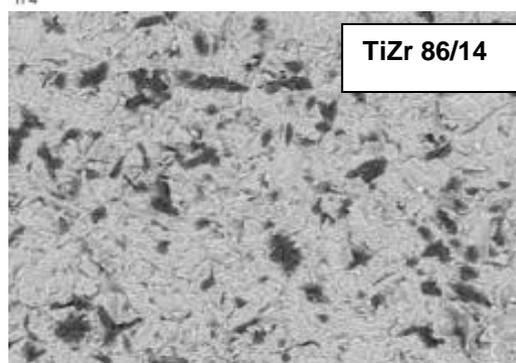
Grupo JAT 98/10



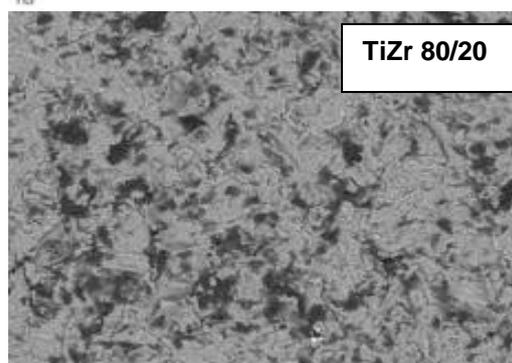
SLA 10_98 A D5.2 x1.0k 100 μm
Ti 4



SLA 10_98 A D5.1 x1.0k 100 μm
Ti 5

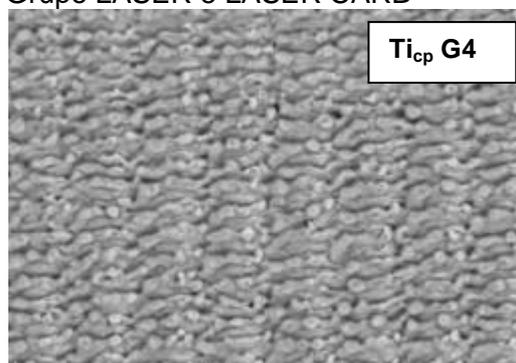


SLA 10_98 A D4.9 x1.0k 100 μm
TiZr_14/86

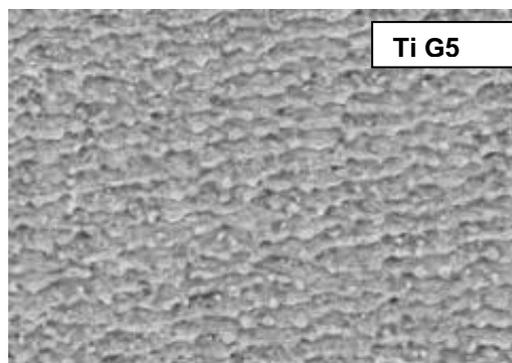


SLA 10_98 A D4.9 x1.0k 100 μm
TiZr_20/80

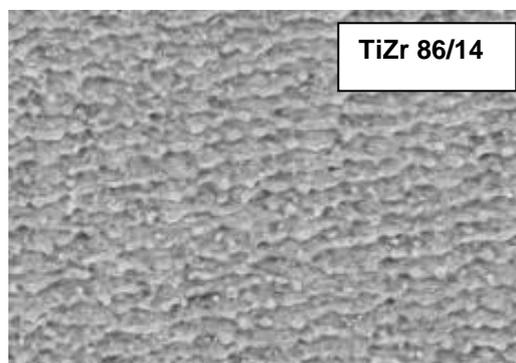
Grupo LASER e LASER CARB



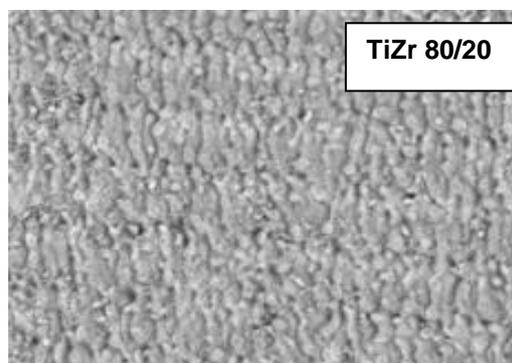
Ti4_emb 2018/05/22 NL x1.0k 100 μm



TiZr14_emb 2018/05/22 NL x1.0k 100 μm



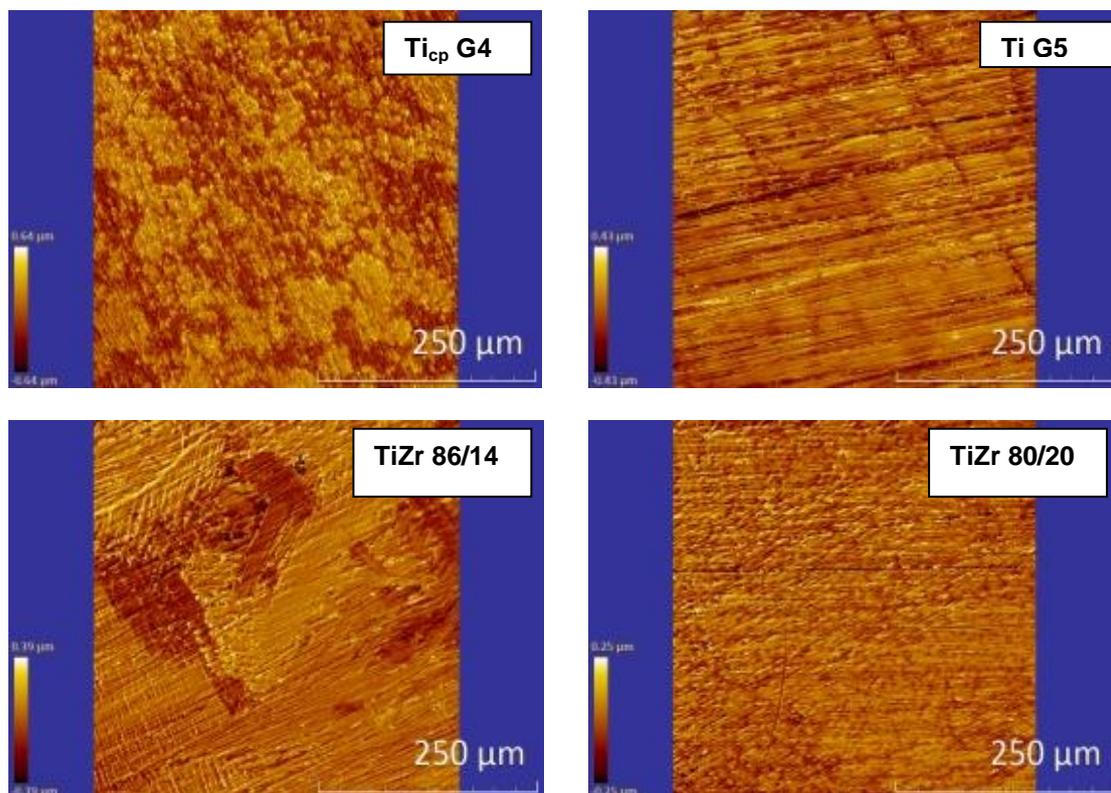
TiZr14_emb 2018/05/22 NL x1.0k 100 μm



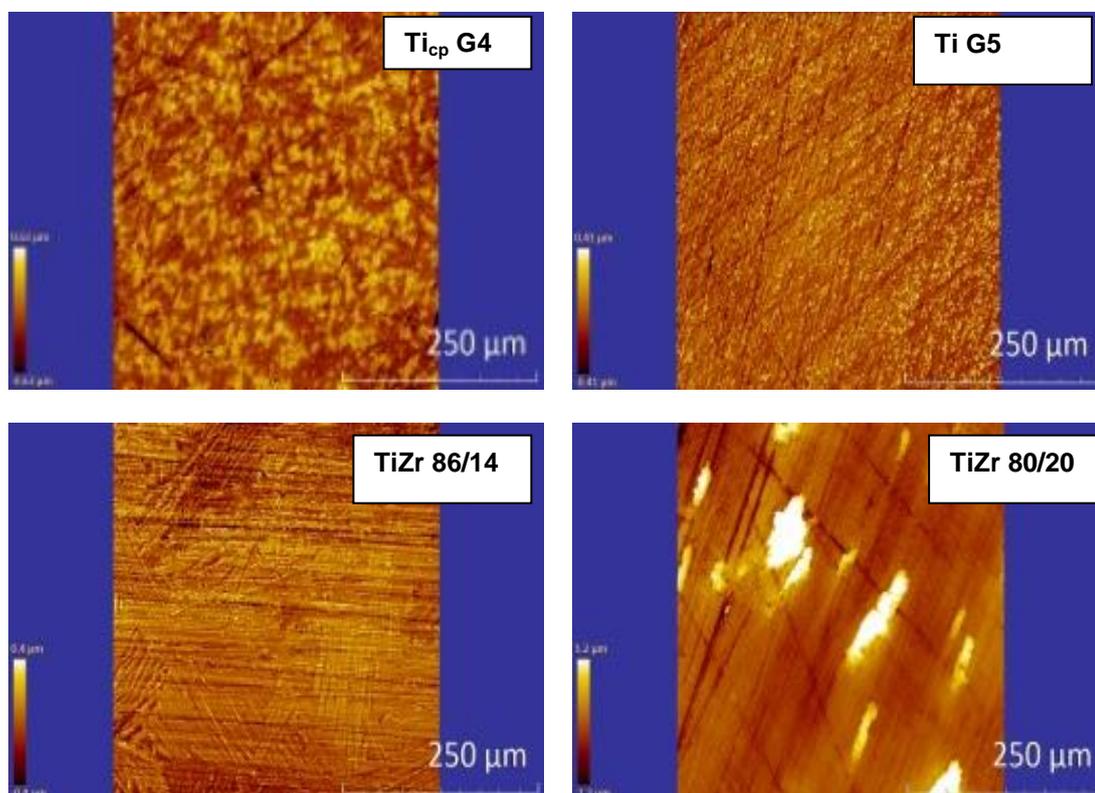
TiZr20_emb 2018/05/22 NL x1.0k 100 μm

ANEXO B

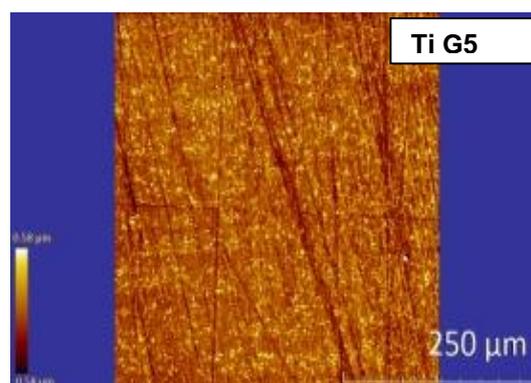
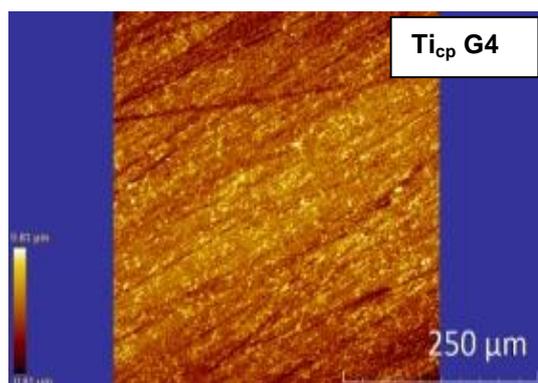
Grupo controle



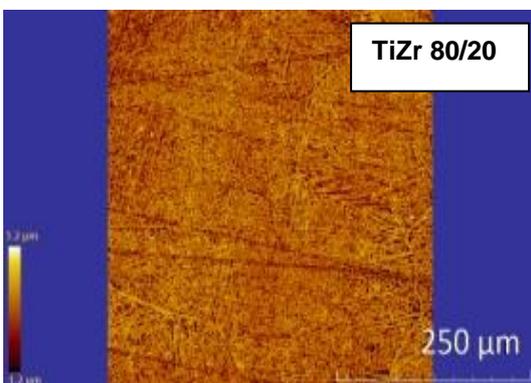
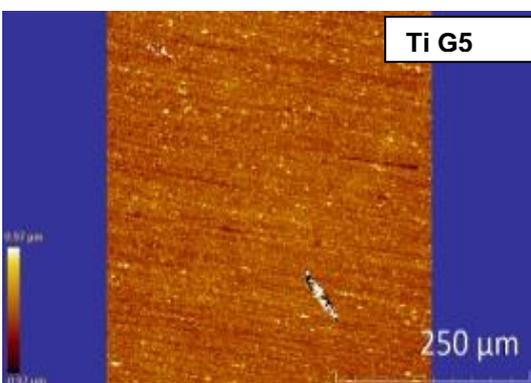
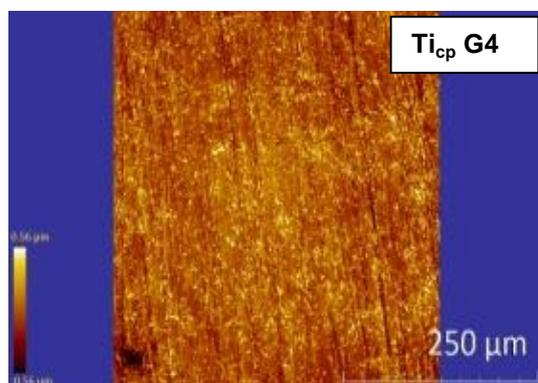
Grupo DA 80/5



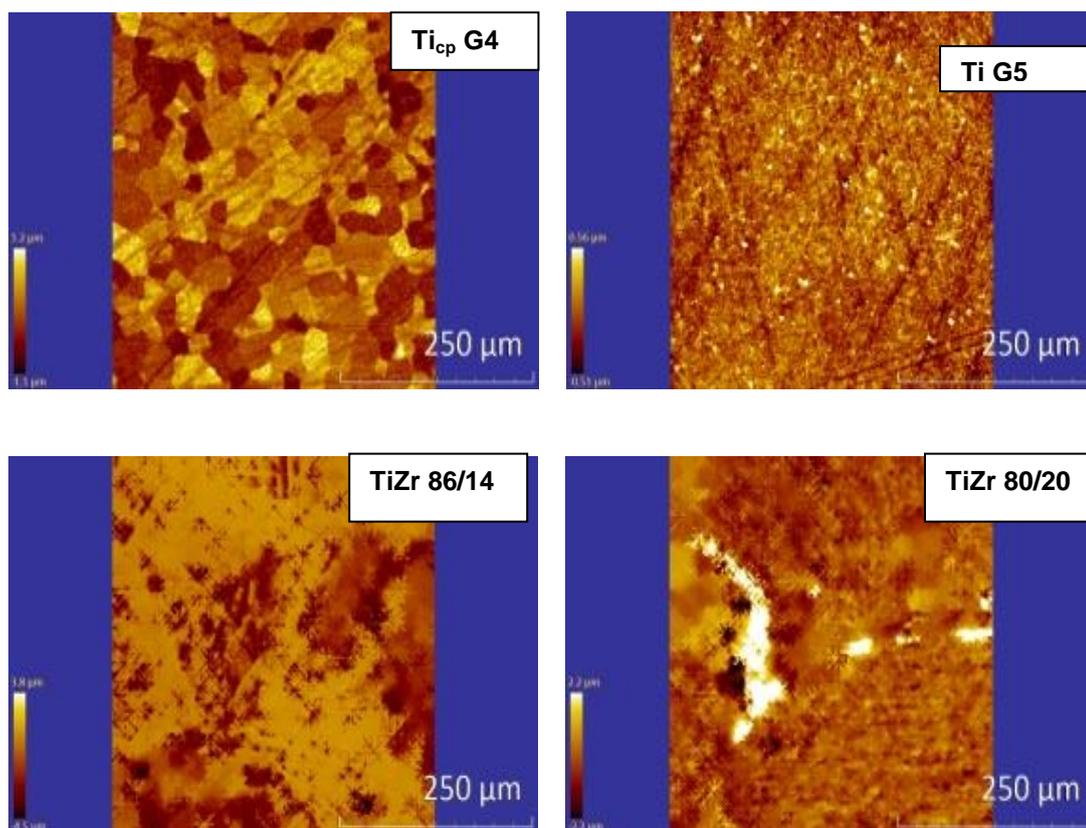
DA 80/10



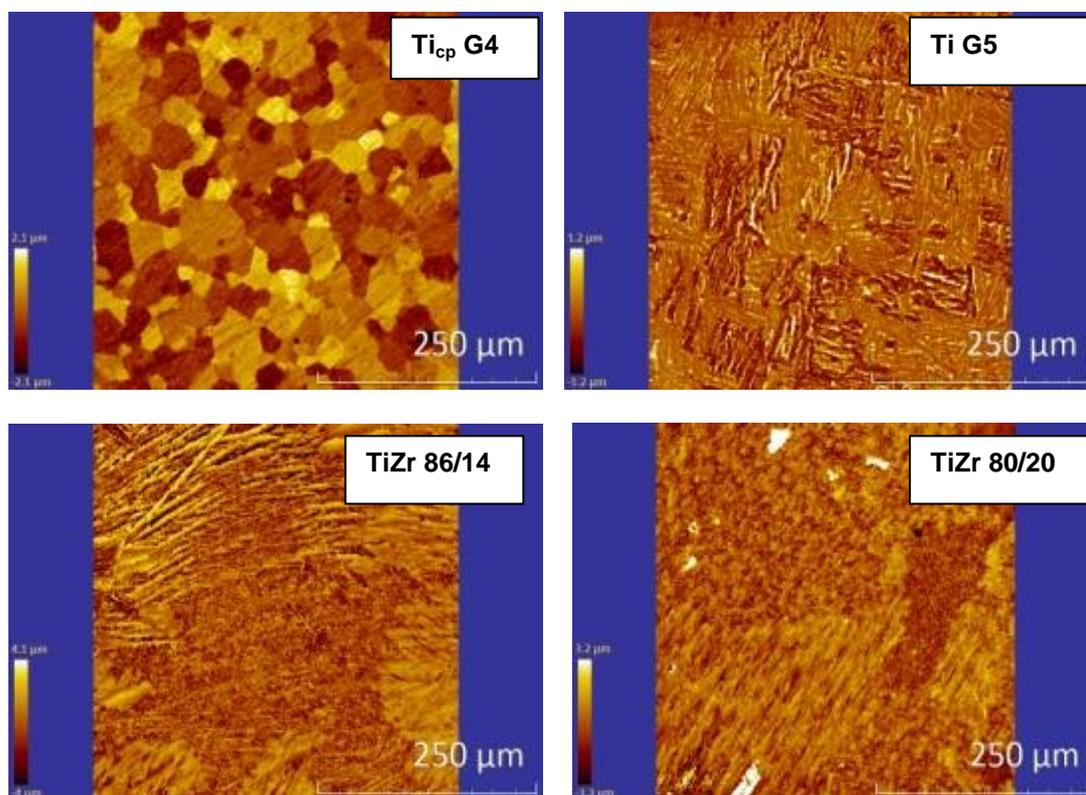
Grupo HF 1



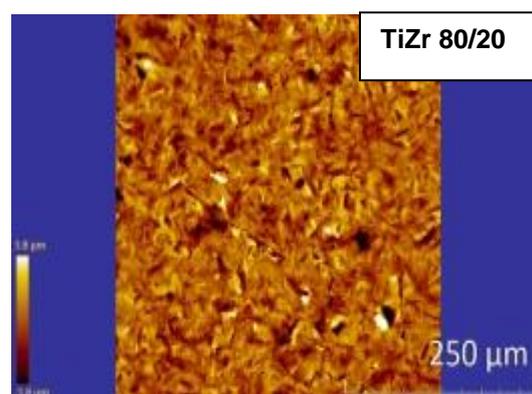
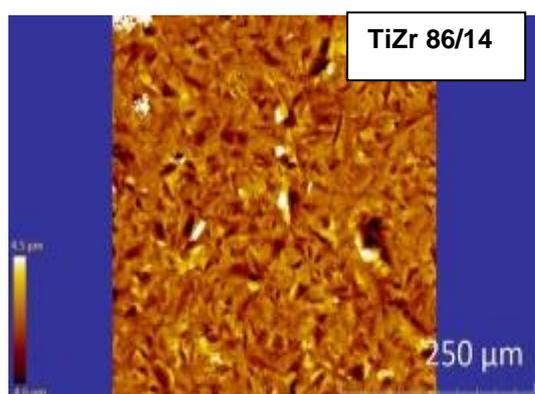
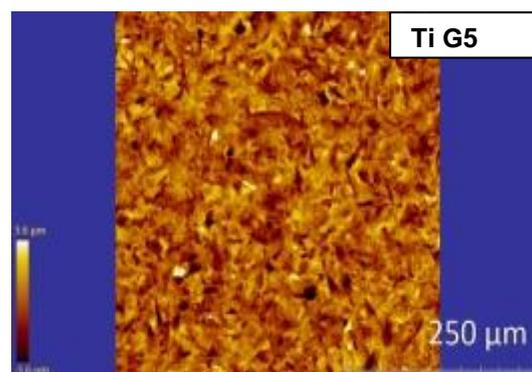
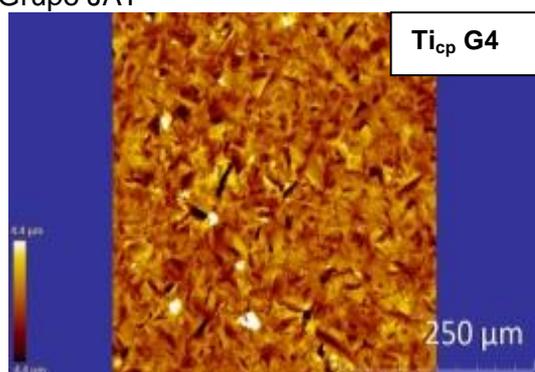
Grupo HF 5



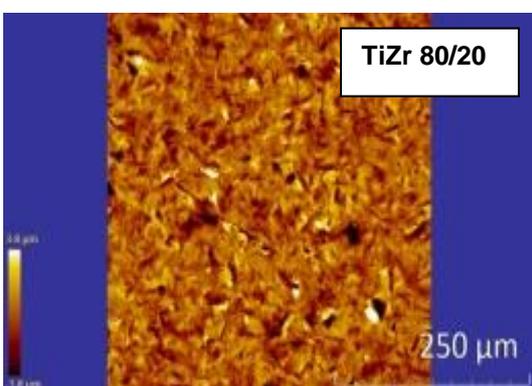
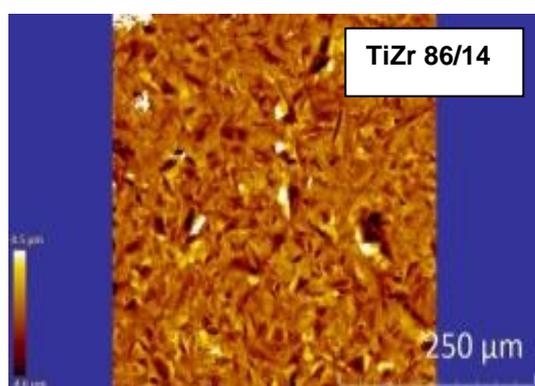
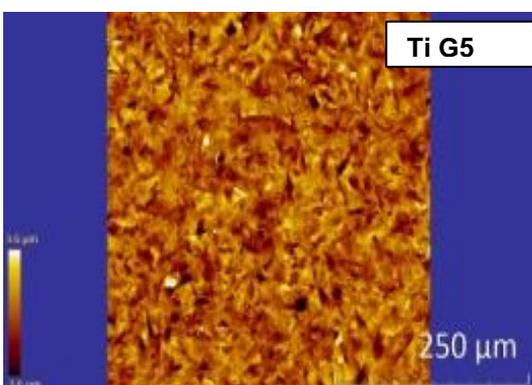
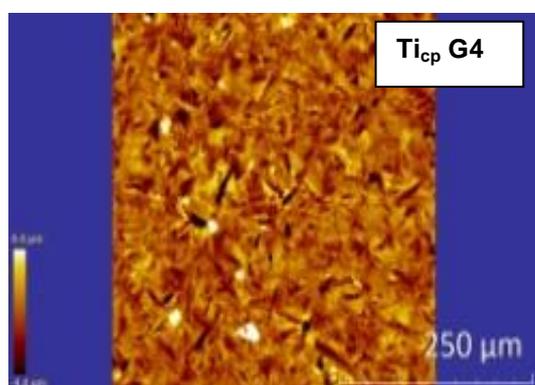
Grupo HF 10



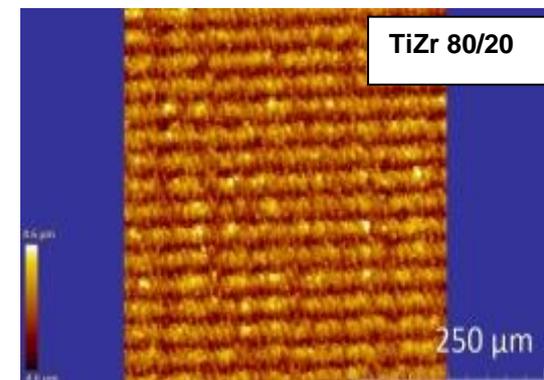
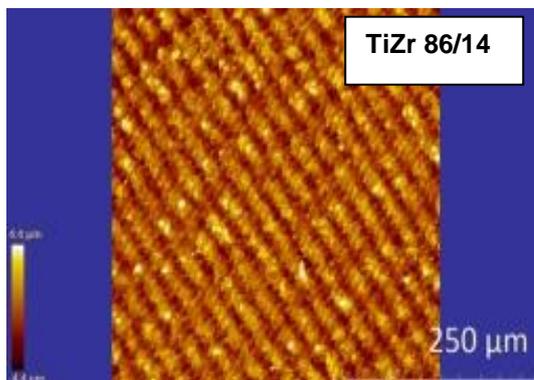
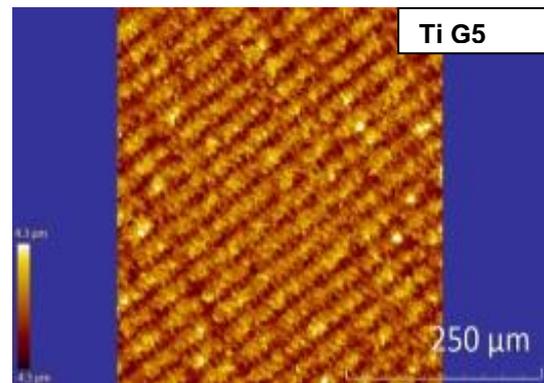
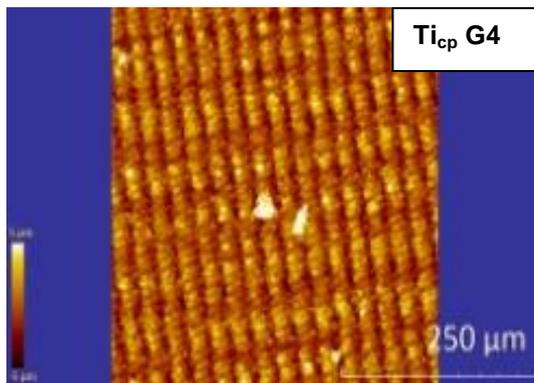
Grupo JAT



Grupo JAD 98/10



Grupo LASER



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
