

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA - PPGEM**

**CARLOS AUGUSTO HENNING LAURINDO**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES  
FÍSICAS, QUÍMICAS E DE BIOATIVIDADE DA CAMADA DE ÓXIDO DE  
TITÂNIO ENRIQUECIDA COM CÁLCIO E FÓSFORO**

**CURITIBA**

**2014**

**CARLOS AUGUSTO HENNING LAURINDO**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES  
FÍSICAS, QUÍMICAS E DE BIOATIVIDADE DA CAMADA DE ÓXIDO DE  
TITÂNIO ENRIQUECIDA COM CÁLCIO E FÓSFORO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Eng. Mecânica da Pontifícia  
Universidade Católica do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Soares Jr.

**CURITIBA**

**2014**

**CARLOS AUGUSTO HENNING LAURINDO**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE OXIDAÇÃO NAS PROPRIEDADES  
FÍSICAS, QUÍMICAS E DE BIOATIVIDADE DA CAMADA DE ÓXIDO DE  
TITÂNIO ENRIQUECIDA COM CÁLCIO E FÓSFORO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Eng. Mecânica da Pontifícia  
Universidade Católica do Paraná

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Neide Kazue Kuromoto  
Departamento de Física  
Universidade Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Paulo Cesar Borges  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza  
Departamento de Física  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

---

Prof. Dr. Ricardo Diego Torres  
Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Mecânica  
Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR

---

Prof. Dr. Paulo César Soares Jr. - *Orientador*  
Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Mecânica  
Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR

Curitiba, 17 de Dezembro 2014.

Ao meu avô de coração, Prof. Dr.  
Gregório Bussyguin, (*in memoriam*),  
dedico a minha tese.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Elizete e José Carlos, pelo apoio total e irrestrito durante toda a minha vida.

A minha amada esposa, Suelin por sempre me incentivar e me apoiar.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo César Soares Jr., pelo apoio, dedicação, e amizade.

Ao Prof. Dr. Ricardo Diego Torres, pela amizade e incentivo.

Aos professores e funcionários do PPGEM-PUCPR, em especial ao Prof. Dr. Fred Lacerda Amorim pela confiança, apoio, incentivo e principalmente, pela amizade.

A Pontifícia Universidade Católica do Paraná, pela oportunidade de trabalho e pela bolsa de estudos concedida.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelo uso do MEV.

Ao LORXI do Departamento de Física da UFPR pelo uso do DRX.

Ao Professor Dr. Jeremy L. Gilbert e Sachin Mali da Syracuse University pela a orientação durante o meu período de doutoramento sanduiche nesta instituição

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos

Aos meus colegas Professores, Key Fonseca de Lima, Cezar Neitzke, Stephan Hennings Och, Luiz Turco, Renato Machnievsz, Denise Weiss e demais professores do curso de engenharia mecânica da PUCPR pelo companheirismo e amizade.

Aos alunos Leticia Bembem, João Gabriel, Sergio Formenti e demais alunos de iniciação científica do LACEM, o meu agradecimento pelo apoio.

Aos meus familiares, em especial a minha irmã Ellen e meu avô Juvenal Henning.

A família Bussyguin, minha família do coração.

A família Nogarolli, em especial ao meu amigo Rafael Luiz Nogarolli

Aos meus alunos

Aos meus amigos

## RESUMO

O titânio e as suas ligas são bastante utilizados em implantes dentários e ortopédicos devido à sua boa resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade. Nos implantes, as propriedades da superfície têm um papel essencial na interação entre o material e o tecido ósseo. Esta interação depende da topografia superficial (rugosidade, porosidade e textura), molhabilidade, energia de superfície, composição química, estrutura cristalina, resistência à corrosão e ao desgaste e das propriedades mecânicas. O tratamento de oxidação por plasma eletrolítico (PEO) possui diversas variáveis de processos que podem ser modificadas dependendo das características desejadas da camada oxidada. O objetivo desta tese foi avaliar a influência do método e dos parâmetros de PEO, e do tratamento térmico nas propriedades morfológicas, químicas, tribológicas e de resistência à corrosão e tribocorrosão da camada de óxido titânio. Amostras de titânio comercialmente puro (grau 2) foram oxidadas no método galvanostático (corrente constante) e potenciostático (tensão constante) utilizando um eletrólito aquoso contendo Ca e P. As superfícies modificadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, perfilometria, molhabilidade, tribologia, ensaios de corrosão e tribocorrosão. Foi observado que o método influencia as propriedades da superfície do titânio, sendo que a tensão de oxidação é o parâmetro que mais afeta as propriedades. Os resultados de topografia, molhabilidade e resistência ao desgaste e à corrosão dependem da formação de uma camada de óxido compacta entre o titânio e a camada porosa de óxido. As condições de oxidação com maior energia produziram uma camada interna compacta mais espessa que refletiu nas melhores propriedades. O tratamento térmico também afeta as propriedades alterando a cristalinidade da camada, e conseqüentemente promovendo uma melhora na resistência à corrosão e ao desgaste.

## **ABSTRACT**

Titanium and its alloys are widely used in dental and orthopedic implants due to its good resistance to corrosion, good mechanical properties and biocompatibility. For implants, the surface properties present a critical role in the interaction between the material and the osseous tissue. This interaction depends on the superficial topography (roughness, porosity and texture), wettability, surface energy, chemical composition, crystalline structure, resistance to corrosion and to wear, and also to the mechanical properties. Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment presents several process variables that can be modified so that the desired features of the oxide layer can be achieved. The aim of this work was to evaluate the influence of the method and the PEO parameters, in addition to the thermal treatment on the morphologic, chemical, tribological, corrosion resistance and tribocorrosion properties of the titanium oxide layer. Commercially pure titanium (grade 2) samples were oxidized through the galvanostatic method (constant current) and the potentiostatic method (constant voltage) using an aqueous electrolyte containing Ca and P. The modified surfaces were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, profilometry, wettability, tribology, corrosion and tribocorrosion essays. It was observed that the method influences the titanium surface properties; the oxidation voltage being the parameter that causes the most influence. Topography, wettability, wear and corrosion resistance depend on the formation of a compact oxide layer between the titanium and the oxide porous layer. Oxidation conditions with higher energy produce a thicker internal compact layer that reflected the best properties. The thermal treatment also affects the layer crystallinity, and consequently, improves the resistance to corrosion and wear.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	2
1.2 OBJETIVOS.....	3
<b>1.2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>3</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
2.1 EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS NA INTEGRAÇÃO ÓSSEA .....	4
<b>2.1.1 Rugosidade dos Implantes .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.2 Molhabilidade .....</b>	<b>9</b>
2.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS .....	11
2.3 OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO) .....	13
<b>2.3.1 Fenomenologia .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.2 Características de Tensão – Corrente.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.3 Controle do Processo de Oxidação por Plasma Eletrolítico .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.4 Reações Químicas no Plasma.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.5 Bioatividade da Camada de TiO<sub>2</sub> obtida por Oxidação por Plasma Eletrolítico .</b>	<b>21</b>
<b>2.3.6 Composição dos Eletrólitos .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.7 Tratamentos térmicos.....</b>	<b>27</b>
2.4 PROPRIEDADES DE CORROSÃO .....	28
2.5 PROPRIEDADES DE DESGASTE .....	29
2.6 PROPRIEDADES DE TRIBOCORROSÃO .....	31
<b>2.6.1 Tribocorrosão aplicada a implantes dentários.....</b>	<b>32</b>
<b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>35</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	35
3.2 TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO .....	35
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO .....	38
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	38
<b>3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) .....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.2 Ensaio de difração de raios-X (DRX).....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.3 Ensaio de Rugosidade.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.4 Ensaio de molhabilidade .....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.5 Ensaio de Tribologia.....</b>	<b>40</b>



<b>3.4.6</b>	<b>Ensaio de corrosão</b>	<b>41</b>
<b>3.4.7</b>	<b>Ensaio de tribocorrosão</b>	<b>41</b>
<b>3.4.8</b>	<b>Ensaio de Bioatividade</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>45</b>
4.1	ESTUDO 1: EFEITO DA ALTA DENSIDADE DE CORRENTE NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE TiO <sub>2</sub> OBTIDA POR PEO	45
4.1.1	Morfologia, composição química e microestrutura da camada oxidada	45
4.1.2	Propriedades de Resistência à Corrosão	52
4.1.3	Ensaio de Bioatividade in vitro	57
4.1.4	Conclusões do estudo	58
4.2	ESTUDO 2: INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO NA OBTENÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO	59
4.2.1	Morfologia das camadas oxidadas	59
4.2.2	Conclusões do estudo	65
4.3	ESTUDO 3: EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DA CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO CONTENDO CA E P OBTIDO POR OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO	66
4.3.1	Morfologia e microestrutura das camadas oxidadas	66
4.3.2	Ensaio de corrosão	77
4.3.3	Ensaio Tribológico	84
4.3.4	Conclusões do estudo	90
4.4	ESTUDO 4: AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRIBOCORROSÃO EM AMOSTRAS DE TITÂNIO SUBMETIDAS AO PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO	91
4.5.1	Morfologia e microestrutura das camadas oxidadas	91
4.5.2	Ensaio de Tribocorrosão	93
4.5.2.1	Efeito da tensão e tempo de oxidação	93
4.5.2.2	Efeito do tratamento térmico após a oxidação	101
4.5.3	Conclusões do estudo	108
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>109</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>112</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação entre estabilidade primária (Mecânica) e secundária (Biológica). (A) Superfície de implante convencional e (B) Superfície de implante bioativa. (Adaptado de Raghavendra et al., 2005).....	6
Figura 2 – Método de avaliação estática da molhabilidade da superfície de um material. (Hiemenz, 1997).....	9
Figura 3 – Variação do ângulo de contato $\theta$ em superfícies de titânio submetidas a tratamento de oxidação por plasma eletrolítico em diversas condições (Si et al., 2009).....	10
Figura 4 – Diagrama da célula eletroquímica utilizada para realizar o PEO. ....	13
Figura 5 - Curvas de tensão x corrente elétrica aplicada na célula eletroquímica. A curva (a) mostra um sistema de liberação de gás (eletrólise) e a curva (b) mostra um sistema no qual ocorre a oxidação da superfície do anodo (Adaptado de Yerokhin et al. 1999).....	15
Figura 6 - Perfil da superfície oxidada do titânio imersa em eletrólitos. (A) interface metal-óxido. (B-C) camada defeituosa de elétrons. (C) interface óxido-eletrólito. (D) linha da distribuição do gradiente de concentração. (D-E) concentração excessiva de ânions (Adaptado de Sul et al., 2001).....	20
Figura 7 - Mudanças superficiais que ocorrem no titânio quando imerso em SBF (Adaptado de Liu et al. 2004).....	22
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de osseocondução induzido através de um revestimento enriquecido com cálcio e fósforo. (Adaptado de Rahbek et al. 2000).....	25
Figura 9 - Áreas possivelmente afetadas por tribocorrosão. (Adaptado de Mathew et al., 2009).....	32
Figura 10 - Aparato experimental utilizado para realizar a oxidação por plasma eletrolítico..	35
Figura 11 - Cuba eletrolítica utilizada para a realização do tratamento PEO.....	37
Figura 12 - Goniômetro Kruss do LACEM – PUCPR. ....	39
Figura 13 - Tribômetro CSM do Laboratório de Tribologia da PUCPR.....	40
Figura 14 - Imagem indicando o conjunto para ensaio de tribocorrosão. A) Cuba. B) Porta amostra com anel de vedação. C) Suporte de latão e fio de conexão elétrica. D) Elementos de fixação da cuba na plataforma do tribômetro. ....	42
Figura 15 - Imagem indicando o conjunto para ensaio de tribocorrosão devidamente montado na plataforma do tribômetro. ....	43
Figura 16 - Imagem indicando o conjunto completo para ensaio de tribocorrosão. ....	43

Figura 17 - Superfícies oxidadas por PEO com densidades de corrente de: a) 400 mA/cm <sup>2</sup> , b) 700mA/cm <sup>2</sup> , c) 1000 mA/cm <sup>2</sup> e d) 1200 mA/cm <sup>2</sup> .....	46
Figura 18 - Seções transversais das camadas oxidadas por PEO com densidade de corrente (direita) de: a) 400 mA/cm <sup>2</sup> , b) 700 mA/cm <sup>2</sup> , c) 1000 mA/cm <sup>2</sup> e d) 1200 mA/cm <sup>2</sup> e espessura média da camada oxidada (direita).....	47
Figura 19 - Gráfico indicando a variação da rugosidade média (Ra) em relação a densidade de corrente aplicada.....	48
Figura 20 - Gráfico indicando a variação do ângulo de contato relação a densidade de corrente aplicada.....	49
Figura 21 - Gráfico indicando a razão Cálcio / Fósforo presente na camada oxidada. A região hachurada indica a faixa de variação da relação Ca/P presente nos tecidos ósseos. ....	50
Figura 22 - Difrátogramas obtidos das amostras oxidadas com 400, 700, 1000 e 1200 mA/cm <sup>2</sup> .....	51
Figura 23 - Gráfico indicando a variação do potencial de circuito aberto (OCP) vs Ag/AgCl das amostras oxidadas e do titânio polido. ....	52
Figura 24 - Gráfico indicando as curvas potenciodinâmicas das amostras oxidadas e do titânio polido.....	53
Figura 25 - Diagrama de Nyquist obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas por PEO.....	54
Figura 26 - Diagrama de Bode do módulo da impedância obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas por PEO.....	54
Figura 27 - Diagrama de Bode do ângulo de fase obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas por PEO.....	55
Figura 28 - Circuito equivalente utilizada para realizar a análise dos dados de EIS.....	56
Figura 29 - Imagens de MEV obtidas após 15 dias de imersão em SBF: a) 400 mA/cm <sup>2</sup> , b) 700 mA/cm <sup>2</sup> , c) 1000 mA/cm <sup>2</sup> , d) 1200 mA/cm <sup>2</sup> ) Curvas de EDS dos precipitados.....	57
Figura 30 - Superfícies oxidadas em método galvanostático (coluna da esquerda) e potencioestático (coluna da direita).....	60
Figura 31 - Variação da porosidade aparente (azul) e ângulo de contato (vermelho) das amostras oxidadas em método Galvanostático (A) e Potencioestático (B). Ângulo de contato medido após 5 segundos.....	61
Figura 32 - Variação da rugosidade em função da tensão de oxidação (Potencioestáticas) e da densidade de corrente (Galvanostáticas). ....	62

Figura 33 - Difractogramas das amostras oxidadas em método Galvanostático (A) e Potenciostático (B). .....	64
Figura 34 - Imagens da superfície das amostras oxidadas. A coluna da esquerda mostra as amostras tratadas com 250 V (A), 300 V (C), 350 V (E) e 400 V (G) antes do tratamento térmico e a coluna da direita mostra as amostras tratadas com 250 V (B), 300 V (D), 350 V (F) e 400 V (H) depois do tratamento térmico. ....	67
Figura 35 - Imagens das seções transversais das amostras oxidadas. A coluna da esquerda apresenta as amostras tratadas com 250 V (A), 300 V (C), 350 V (E) e 400 V (G) antes do tratamento térmico e a coluna da direita mostra as amostras tratadas com 250 V (B), 300 V (D), 350 V (F) e 400 V (H) depois do tratamento térmico. ....	69
Figura 36 - Espessura média da camada de óxido de titânio produzida com diferentes tensões, com e sem tratamento térmico.....	70
Figura 37 - Razão Ca/P presente na superfície da camada oxidada nas diferentes tensões aplicadas, com e sem tratamento térmico. A região hachurada indica a faixa de variação da relação Ca/P presente nos tecidos ósseos. ....	70
Figura 38 - Análise química, obtida por EDS, da seção transversal das camadas oxidas com 250 V (A), 300 V (B), 350 V (C) e 400 V (D) antes do tratamento térmico. ....	72
Figura 39 - Análise química, obtida por EDS, da seção transversal das camadas oxidas com 250 V (A), 300 V (B), 350 V (C) e 400 V (D) depois do tratamento térmico. ....	73
Figura 40 - Espectros de DRX para as amostras oxidadas antes (a) e depois (b) do tratamento térmico. As letras A, R e T se referem às fases Anatase, Rutilo e Titânio respectivamente. ....	74
Figura 41 - Variação da rugosidade em função da tensão de oxidação e do tratamento térmico posterior. ....	75
Figura 42 - Variação do ângulo de contato com o tempo e tensão de oxidação não submetidas (A) e submetidas ao tratamento térmico (B). ....	77
Figura 43 - Valores médios do potencial de circuito aberto para as amostras oxidadas com e sem tratamento térmico. ....	78
Figura 44 - Curvas de polarização para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).....	79
Figura 45 - Diagrama de Nyquist obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B). ....	81
Figura 46 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância, obtido por EIS, para o titânio puro e para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).....	82
Figura 47 - Diagrama de Bode para o ângulo de fase, obtido por EIS, para o titânio puro e para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).....	83
Figura 48 - Circuitos utilizados para análise de EIS .....	84

Figura 49 - Variação do coeficiente de atrito em função da distância desligada para as amostras sem (A) e com tratamento térmico (B).....	86
Figura 50 - Imagens de MEV das trilhas de desgaste. As imagens da coluna da esquerda são as trilhas das amostras oxidadas com 250 V (A), 300 V (C), 350 V (E) e 400 V (G) antes do tratamento térmico e a imagens da coluna da direita mostra as trilhas das amostras.....	87
Figura 51 - Coeficiente de atrito médio das amostras ensaiadas. ....	88
Figura 52 - Taxa de desgaste médio das amostras oxidadas. ....	89
Figura 53 - Imagens da superfície e da seção transversal das amostras oxidadas com tensões de: (A) 250 V 60 s, (B) 250 V 180 s, (C) 300V 60 s, (D) 300V 180 s, (E) 350V 60 s, (F) 350 V 180 s, (G) 400V 60 s, (H) 400 V 180 s.....	92
Figura 54 - Espessura média da camada oxidada em relação à tensão e o tempo de oxidação. ....	93
Figura 55 - Curvas de tribocorrosão para as amostras de titânio. ....	94
Figura 56 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 1 N. (A) 250V, (B) 300V, (C) 350V e (D) 400V.....	95
Figura 57 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 3 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.....	96
Figura 58 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 5 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.....	97
Figura 60 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 1N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 180 s. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 180 s. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 180 s. (G) 400 V 60 s. (F) 400 V 180 s.....	98
Figura 61 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 3N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 180 s. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 180 s. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 180 s. (G) 400 V 60 s. (F) 400 V 180 s.....	99
Figura 62 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 5N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 180 s. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 180 s. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 180 s. (G) 400 V 60 s. (F) 400 V 180 s.....	100
Figura 63 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 1 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.....	101
Figura 64 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 3 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.....	102
Figura 65 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 5 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.....	103

Figura 66 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 1N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 60 s T.T. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 60 s T.T. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 60 s T.T. (G) 400 V 60 s. (F) 400 V 60 s T.T. ....	104
Figura 67 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 3 N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 60 s T.T. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 60 s T.T. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 60 s T.T. (G) 400 V 60 s. (F) 400 V 60 s T.T. ....	105
Figura 68 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 5N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 60 s T.T. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 60 s T.T. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 60 s T.T. (G) 400 V 60 s. (F) 400 V 60 s T.T. ....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de tratamento PEO.....	36
Tabela 2 - Parâmetros dos ensaios de tribologia .....	40
Tabela 3- Parâmetros obtidos das curvas potenciodinâmicas.....	53
Tabela 4 - Valores de ajuste dos circuitos equivalentes .....	56
Tabela 5 - Parâmetros obtidos das curvas potenciodinâmicas. ....	80
Tabela 6 - Valores de ajuste dos circuitos equivalentes. ....	84

## LISTA DE PUBLICAÇÕES

Os seguintes trabalhos foram publicados / apresentados:

- Paulo Soares, Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Neide K. Kuromoto, Oscar Peitl, Edgar D. Zanotto, Effect of a bioactive glass-ceramic on the apatite nucleation on titanium surface modified by micro-arc oxidation, *Surface and Coatings Technology* 2012; 206 (22), 4601-4605.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Sachin A. Mali, Jeremy L. Gilbert, Paulo Soares, Incorporation of Ca and P on anodized titanium surface: Effect of high current density, *Materials Science and Engineering: C* 2014; 37, 223-231.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Paulo Soares, Studies on the wear behavior of the Ca/P doped titanium oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation (2014) submetido à *Surface & Coatings Technology*.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Sachin Mali, Jeremy L. Gilbert, P. Soares, Effects of the plasma electrolytic oxidation method in the CaP enriched titanium oxide layer: Physicochemical and Corrosion properties, 41<sup>st</sup> ICMCTF - International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (2014) San Diego – CA, USA.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, P. Soares, Jeremy L. Gilbert, Sachin Mali, Improvement of titanium wear and corrosion resistance by plasma electrolytic oxidation: Effects of applied voltage and annealing treatment, 41<sup>st</sup> ICMCTF - International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (2014) San Diego – CA, USA.
- Paulo Soares, Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Bioactive coatings on titanium obtained by the combination of micro-arc oxidation and electrophoretic deposition, *Innovations in Biomedical Materials* (2012) Raleigh – NC, USA.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Paulo Soares, Effect of post heat treatment on the mechanical and tribological properties of TiO<sub>2</sub> enriched with Ca and P obtained by micro arc oxidation, *Innovations in Biomedical Materials* (2012) Raleigh – NC, USA.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Neide K. Kuromoto, Paulo Soares, Effect of heat treatment on the Ca-P doped TiO<sub>2</sub> layer obtained by micro-arc oxidation (*in Portuguese*), 7<sup>th</sup> COLAOB - Latin American Congress on Artificial Organs and Biomateriais (2012) Natal – RN, Brazil.
- Paulo Soares, Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Bioactive coatings on titanium obtained by combination of anodic oxidation and electrophoretic deposition,



7<sup>th</sup> COLAOB - Latin American Congress on Artificial Organs and Biomateriais (2012)  
Natal – RN, Brazil.

- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Neide K. Kuromoto, Paulo Soares, Influence of the anodic oxidation method on the titanium oxide formation, XX IMRC - International Materials Research Congress (2011) Cancun, MX.
- Renato B. Pessoa, Peterson R. Souza, Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Neide K. Kuromoto, Paulo Soares, Titanium surface modification by double anodic oxidation, 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering (2011) Natal – RN, Brazil.
- Carlos A. H. Laurindo, Ricardo D. Torres, Neide K. Kuromoto, Paulo Soares, Effect of current density on the Ca-P doped TiO<sub>2</sub> properties obtained by MAO, 6<sup>th</sup> COLAOB - Latin American Congress on Artificial Organs and Biomateriais (2010) Gramado – RS, Brazil.

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das maiores descobertas científicas na odontologia clínica foi à introdução dos implantes osseointegráveis para fixação de pontes fixas na década de 1970. Atualmente, esta técnica é bem estabelecida e com resultados amplamente previsíveis. Antes do advento dos implantes dentários as únicas maneiras de substituir um dente perdido eram através de coroas fixadas sobre os dentes ou através do uso de dentaduras removíveis (Trulsson et al. 2002).

Baseado no conceito básico da osseointegração, diversos sistemas de implante foram desenvolvidos e uma grande variedade de materiais e protocolos de tratamento foram introduzidos no mercado. O protocolo de implantação original para implantes osseointegráveis prescrevia um período de cicatrização, variando de 3 a 6 meses, no qual o implante não poderia ser submetido a cargas funcionais. Após este período de cicatrização a prótese era fixada no topo do implante e este então poderia receber cargas funcionais do processo mastigatório (Brånemark et al. 1969, Albrektsson et al. 1981).

Embora a maioria dos tratamentos ainda necessite do período de cicatrização, nos últimos anos diversas pesquisas foram desenvolvidas na área de modificação da superfície dos implantes com o objetivo de melhorar o processo de osseointegração e, conseqüentemente diminuir o tempo de cicatrização.

As propriedades de superfície de um implante dentário de titânio têm grande influência nos mecanismos e no período de osseointegração. Em particular, a topografia superficial e a composição química podem afetar, de forma significativa, este processo. Implantes dentários de titânio submetidos a tratamentos superficiais que promoveram modificações na topografia demonstraram um menor tempo de cicatrização e maior velocidade de integração com o tecido vivo do paciente (Elias, et al., 2008a).

Diversas técnicas de modificação superficial são utilizadas para todas as classes de implantes dentários, com o objetivo de modular a resposta biológica do organismo e melhorar a resposta de osseointegração e estabilidade do implante. Dentre estes tratamentos destacam-se os tratamentos de deposição de revestimentos a base de fosfato de cálcio por “*Plasma Spray*”, tratamentos à base de ácidos, tratamentos à base de jateamento com partículas abrasivas seguidos ou não de tratamento ácido, deposição de partículas através de métodos químicos ou físicos e tratamentos eletroquímicos como a oxidação anódica ou oxidação por plasma eletrolítico (Elias, 2008b).

A Oxidação por Plasma Eletrolítico (do inglês *Plasma Electrolytic Oxidation* - PEO) também chamada na literatura por “Oxidação Anódica” ou “Oxidação a Micro-Arco”

(Yerokin, 1999), é uma técnica tradicional que pode facilmente ser usada para controlar as propriedades da superfície, como a cristalinidade, composição química, espessura de camada oxidada, tamanho de poros e rugosidade. A oxidação anódica pode produzir camadas de óxidos sobre superfícies de geometria complexa como as de implantes ortopédicos e dentários (Kung, 2010).

Estas camadas de óxido produzidas são afetadas diretamente pela composição e concentração do eletrólito, pelo potencial elétrico aplicado entre o ânodo e o cátodo e pela densidade de corrente elétrica (Diamanti e Pedferri, 2007).

A adição de íons de cálcio e fósforo no eletrólito durante o processo de oxidação promove a incorporação destes íons na camada de óxido formada, o que promove uma melhora sensível na precipitação da hidroxiapatita sobre o titânio (Ishizawa e Ogino, 1995; Deng et al. 2010).

Além da melhora na osteointegração, o tratamento PEO promove um aumento na resistência à corrosão e desgaste do implante devido à capacidade de aumentar a espessura da camada de óxido na superfície do titânio, conforme resultados apresentados por Shokouhfar et al. (2011) e Yerokhin et al. (2000). São diversas as variáveis de processo associadas ao processo PEO, dentre as principais destacam-se a tensão de oxidação e a densidade de corrente de oxidação assim como o tempo de oxidação. Quando o processo é realizado em um valor de tensão elétrica constante, denomina-se o processo de potenciostático e quando a densidade de corrente (corrente elétrica dividida pela área da amostra exposta ao eletrólito) é limitada a um valor denomina-se o processo galvanostático (Liu, 2006).

Dentro deste contexto, o objetivo desta tese é determinar de maneira sistemática, a influência das diferentes condições de oxidação através da variação da tensão e da densidade de corrente aplicada usando os dois métodos diferentes (potenciostático e galvanostático) nas propriedades de superfície das camadas de óxido de titânio obtidas por oxidação por plasma eletrolítico.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

O tratamento de oxidação por plasma eletrolítico possui diversas variáveis de processos que podem ser modificadas dependendo das características desejadas da camada oxidada.

Diversos trabalhos concentram-se em modificações na composição química e na concentração dos eletrólitos utilizados, diferentes valores de tensão ou densidades de corrente aplicados, entre outros (Zhu et al. 2001; Abbasi et al. 2011).

Contudo, são escassos os trabalhos de caracterização comparativa entre superfícies submetidas ao processo de oxidação por plasma eletrolítico em modo potenciostático e galvanostático e submetidas a tratamento térmico posterior.

A justificativa deste trabalho é comparar as propriedades morfológicas, químicas, tribológicas e de resistência à corrosão e tribocorrosão das superfícies de óxido de titânio obtidas por PEO em método potenciostático e galvanostático, submetidas ou não a tratamento térmico posterior, e poder avaliar o processo mais indicado para produzir uma superfície de implante com melhores propriedades para a osseointegração.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência das condições de oxidação por plasma eletrolítico (PEO) e do pós-tratamento térmico nas propriedades morfológicas, químicas, tribológicas e de resistência à corrosão e tribocorrosão da camada de óxido titânio.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Avaliar o efeito da densidade de corrente e da tensão e do pós-tratamento térmico nas propriedades morfológicas da camada de óxido de titânio;
- b) Avaliar o efeito do método de PEO e do pós-tratamento térmico nas propriedades de corrosão das camadas oxidadas.
- c) Avaliar o efeito da tensão de oxidação e do pós-tratamento térmico nas propriedades tribológicas das camadas oxidadas.
- d) Avaliar o efeito da tensão de oxidação e do pós-tratamento térmico nas propriedades de tribocorrosão das camadas oxidadas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Os implantes dentários surgiram, no início da década de 1970, como uma maneira de melhorar o mecanismo de mastigação dos pacientes edêntulos. Atualmente, os implantes dentários servem mais do que simplesmente melhorar a função mastigatória, pois são adotados também por questões estéticas. O reduzido tempo de tratamento e confiabilidade do procedimento de implante são, entre outros, alguns dos motivos que levam os pacientes a optar pelo implante dentário (Elias et al., 2008a).

O protocolo convencional de colocação de implantes dentários, proposto por Branemark em 1969, e ainda utilizado atualmente, é realizado em duas etapas. Na primeira etapa, chamada de etapa cirúrgica, é realizada a preparação da mandíbula, através de um processo de furação especial, e em seguida o implante metálico é instalado, através do rosqueamento. A segunda etapa, chamada de etapa protética, a prótese dentária é moldada e instalada no implante metálico. Apenas após a finalização destas duas etapas, o implante estará apto a receber as cargas referentes ao processo de mastigação. De acordo com este procedimento, existe um período, que varia de quatro a seis meses, entre a etapa cirúrgica e a etapa protética. Este é o período necessário para ocorrer à correta cicatrização dos tecidos danificados durante a instalação do implante metálico (Brånemark et al., 1969).

Atualmente, alguns protocolos indicam a colocação imediata da prótese definitiva sobre o implante metálico submetendo o mesmo ao carregamento imediatamente após o procedimento cirúrgico, fazendo com que o paciente tenha a sua função mastigatória restabelecida em menor tempo. Esta mudança nos protocolos pode ser realizada devido a uma maior compreensão da biomecânica do implante, modificação do formato dos implantes e principalmente pelo desenvolvimento de novos tratamentos superficiais para melhorar a osseointegração do titânio (Elias et al., 2008).

### 2.1 EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS NA INTEGRAÇÃO ÓSSEA

O conceito de biocompatibilidade sofreu diversas alterações nas últimas décadas. No início, considerava-se biocompatível o material inerte ao organismo humano, ou seja, não ocorreria nenhuma resposta do organismo à presença do implante. Dessa maneira a recepção do organismo seria tão perfeita que não haveria uma diferenciação entre o tecido vivo e o implante (Oréfice et al., 2006).

Entretanto, este conceito de inerticidade do biomaterial foi deixado de lado a partir do momento que se constatou que qualquer tipo de material implantado sempre provoca uma reação do tecido circundante ao implante. Além disso, observou-se que, em determinados casos, faz-se necessária a reação do tecido circundante ao implante para permitir a integração entre o este e organismo. Contudo, além de se classificar um material como biocompatível ou não, percebeu-se que um material poderia ser considerado compatível para uma aplicação ou para um tipo de paciente e incompatível para outra aplicação biomédica ou para outros pacientes.

Desta maneira, ficou claro que a biocompatibilidade de um determinado material só poderia ser definida através de um entendimento global sobre as várias formas de interação do organismo com o material, dando-se ênfase especial à interface tecido-material. Podem-se citar quatro aspectos mais importantes com relação às interações entre biomateriais e tecidos que definem assim a biocompatibilidade:

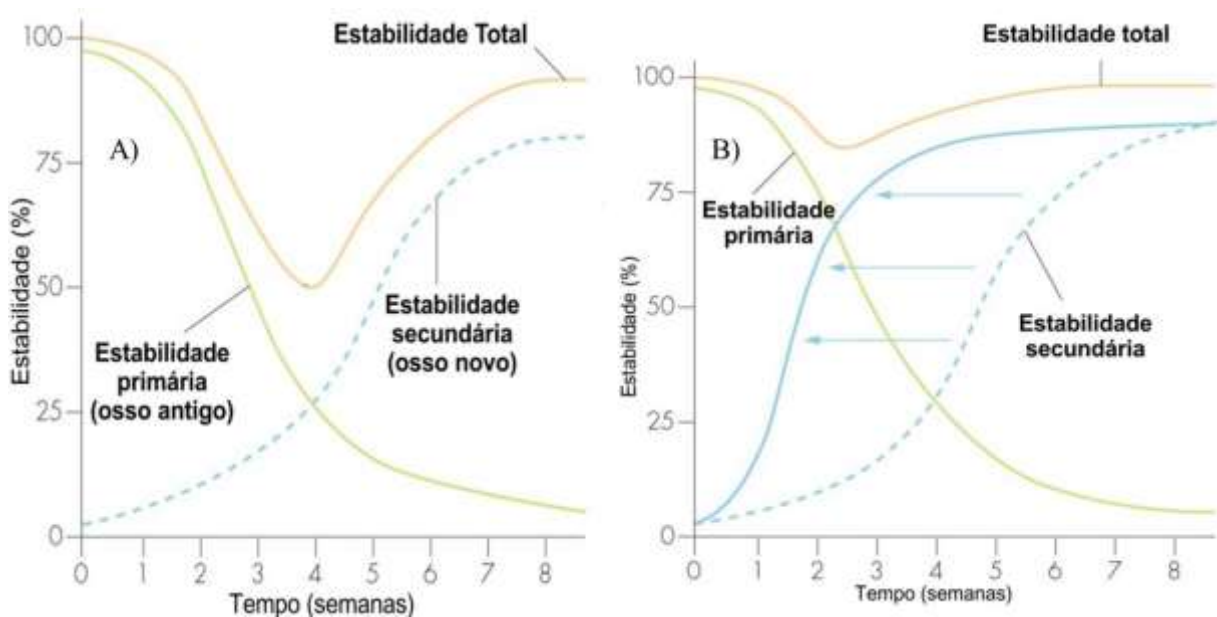
1. Fenômenos físico-químicos de interface relacionados com os primeiros instantes de contato entre o biomaterial, tecido e ambiente de implantação;
2. Resposta dos tecidos à presença do material;
3. Mudanças ocorridas nos materiais como resultado da ação do meio biológico (tecido, fluidos orgânicos) sobre o material, os quais podem promover a corrosão e degradação do material;
4. Reação de alguma parte do organismo, não diretamente em contato com o implante.

Dentre estes aspectos citados, a interação dos tecidos vivos e meio corpóreo, associada ao tipo de resposta do organismo à presença do material, é um dos pontos mais desafiadores no desenvolvimento dos biomateriais (Oréfice et al. 2006).

O mecanismo de coagulação sanguínea é uma reação automática e natural do organismo e tem como principal objetivo reduzir o processo de hemorragia. De forma concomitante, ocorrem reações inflamatórias que atuam na reparação dos tecidos lesionados. A ocorrência destes eventos é de primordial importância para que se possa entender o processo de integração entre o tecido ósseo e o implante dentário, uma vez que, imediatamente, após a implantação, ocorre uma interação entre a superfície do implante com os fluidos biológicos. Durante esta primeira fase de contato, chamada de estabilidade

primária, é que as propriedades físicas do implante tais como a rugosidade, molhabilidade e composição química da superfície têm importância fundamental. (Elias et al., 2008b).

O processo de osteointegração pode ser dividido em duas etapas: a etapa primária e a etapa secundária (Fig. 1). A osteointegração primária está associada ao inter-travamento mecânico do implante ao tecido ósseo circundante logo após o procedimento de implante (estabilidade primária) e a secundária está relacionada à regeneração e remodelamento ósseo (estabilidade secundária ou biológica) (Javed e Romanos, 2010; Raghavendra et al., 2005).



**Figura 1 – Relação entre estabilidade primária (Mecânica) e secundária (Biológica). (A) Superfície de implante convencional e (B) Superfície de implante bioativa. (Adaptado de Raghavendra et al., 2005)**

Em outras palavras, a estabilidade primária consiste na máxima redução de movimento relativo entre o implante e o tecido ósseo circundante após o procedimento de implantação. Esta ausência de movimento relativo é necessária, pois mesmo quando há a ocorrência de movimentos de baixa amplitude (50 a 150  $\mu\text{m}$ ) influenciam negativamente no processo de osteointegração e remodelamento ósseo devido a tendência de formação de um tecido fibroso na interface implante – osso, devido ao carregamento de tração – compressão sofridas pelas células durante à micromovimentação (Javed e Romanos, 2010; Elias, 2011).

A baixa estabilidade primária é uma das principais causas de falhas de procedimentos de implantação (Romanos, 2004). Outras causas relacionadas à falha de implantes são associadas a processos inflamatórios, perda de massa óssea e sobrecarga biomecânica (Javed, e Romanos, 2009; Javed e Almas, 2010).

A boa estabilidade primária é influenciada também pela densidade óssea no local do implante, o formato do implante, a técnica cirúrgica utilizada, o torque de instalação do implante e a instrumentação utilizada (Busquim, 2012; Javed e Romanos, 2009).

Observa-se aqui que as propriedades de superfície como a rugosidade e energia livre de superfície influenciam diretamente nos fenômenos iniciais do processo de cicatrização e da osseointegração do implante no tecido ósseo. A adsorção das proteínas na superfície dos biomateriais é motivada pelo fato de que as proteínas contidas nos fluidos corporais possuem normalmente grupos polares e apolares, favorecendo uma concentração destas proteínas numa interface que as separa em duas fases distintas (Oréfice et al. 2006).

No trabalho de Cooper (2006) foi demonstrado que implantes de titânio puro com maior rugosidade superficial obtiveram melhor integração óssea ou osseointegração, no que se diz respeito à quantidade de tecido ósseo formado na interface implante-osso. Foram analisados implantes com superfícies obtidas por diferentes processos de usinagem, gerando assim a diferença de rugosidade entre os implantes.

Le Guéhennec et al. (2007), concluíram em seu estudo de revisão sobre tratamentos superficiais, que o aumento da rugosidade e a composição química melhoram a osseointegração.

Nos últimos anos, diversos processos de modificação superficial vêm sendo desenvolvidos e muitos estudos publicados tratam de análises comparativas entre as superfícies usinadas convencionas e as superfícies rugosas obtidas através dos diferentes tratamentos. Entretanto, existe uma dificuldade em se avaliar grande parte destes trabalhos, pois apesar de apresentarem muitas vezes, tratamentos superficiais que produzem valores de rugosidade similares, muitos tratamentos acabam por gerar diferenças topográficas que acabam não sendo detectadas pela simples medida de rugosidade média (Ra) e por outras vezes também, modificam a composição química e cristalina da superfície do material (Albrektsson e Wennerberg, 2009).

### **2.1.1 Rugosidade dos Implantes**

Apesar da importância da rugosidade da superfície dos implantes dentais na osseointegração, não existem normas para quantificar a rugosidade dos implantes. O procedimento adotado tem sido o emprego dos mesmos parâmetros usados na engenharia. Além disso, os trabalhos disponíveis na literatura analisam apenas alguns parâmetros da



rugosidade e inexistem explicações conclusivas da influência de cada um destes parâmetros na osseointegração. (Busquim, 2012)

Apesar de alguns trabalhos utilizarem outros parâmetros, a grande maioria utiliza a rugosidade média (Ra) para caracterizar a superfície dos implantes. (Albrektsson e Wennerberg, 2009)

Albrektsson e Wennerberg (2004) sugeriram alguns valores de rugosidade média (Ra) para classificar os diversos tratamentos superficiais aplicados a implantes de titânio. Os autores classificaram as superfícies como lisas: aquelas que possuíam valores de  $Ra < 0,5 \mu\text{m}$ , superfícies minimamente rugosas aquelas que possuíam Ra entre 0,5 e  $1,0 \mu\text{m}$ , superfícies moderadamente rugosas com Ra variando entre 1 e  $2 \mu\text{m}$  e superfícies rugosas quando o valor de Ra for maior que  $2 \mu\text{m}$ .

Muitos estudos em relação à rugosidade de uma superfície de implante têm sido explorados por mais de uma década. O implante com forma de parafuso idealizado por Brånemark era um dispositivo torneado com rugosidade mínima de superfície aceitável, variando entre 0,5 e  $1,0 \mu\text{m}$  quantificada pelo parâmetro Ra. Por muitos anos este implante foi um padrão adotado pela maioria dos cirurgiões, principalmente devido à taxa de sucesso clínica relatada de 95% em cinco anos (Eckert et al., 1997).

Entretanto, a partir dos anos 90 a maioria dos trabalhos científicos indicou uma mudança nos valores das rugosidades produzidas nos tratamentos de superfície. Os implantes com rugosidade intermediária (Ra em torno de  $1,5 \mu\text{m}$ ) apresentavam uma melhor resposta óssea frente aos implantes com superfícies usinadas e também aos implantes rugosidade muito elevadas ( $Ra > 2 \mu\text{m}$ ) (Wennerberg e Albrektsson, 2009).

Em seu trabalho, Davies (2003) sugere que a topografia da superfície do implante exerce grande influência nos primeiros estágios de cicatrização comparada ao papel desempenhado pela composição química da superfície dos implantes de titânio. A rugosidade da superfície promoveu, segundo o autor, uma resposta de cicatrização melhorada, pois os picos e vales presentes na superfície auxiliam na retenção das fibrinas do coágulo em formação durante os estágios iniciais da cicatrização. Durante esses estágios, podem ocorrer as migrações de células mesenquimais indiferenciadas, células osteoprogenitoras e células osteogênicas remanescentes da parede óssea, as quais, durante a sua movimentação, promovem tensões de tração sobre a rede de fibrina. O tipo de rugosidade pode então estabelecer precocemente uma matriz tridimensional de fibrina cujo travamento mecânico na superfície pode ser mais resistente à tração comparado às superfícies mais lisas. Uma vez que a matriz do coágulo tenha sido estabelecida nesse padrão de superfície, ela fornece pontes

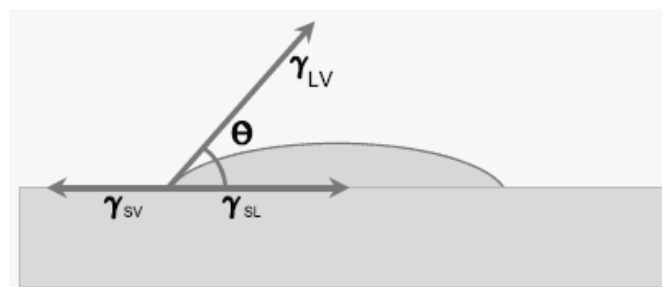
seguras através das quais as células osteoprogenitoras podem migrar da margem óssea remanescente e atingir a superfície do implante.

### 2.1.2 Molhabilidade

A molhabilidade pode ser definida como a capacidade de um líquido se espalhar sobre uma superfície sólida. O líquido, quando depositado sobre uma superfície, tende a se espalhar devido à ação da força da gravidade até que as forças de coesão entre as moléculas do líquido, a força gravitacional e a capilaridade ou tensão superficial estejam em equilíbrio. Ao atingir este equilíbrio, um ângulo de contato  $\theta_A$ , é formado entre a superfície e o líquido. Este ângulo pode ser medido e representa o estado de mínima energia livre entre as três fases da interface (Fig. 2). (Chow, 1998)

Este estado de equilíbrio é definido pela equação de Young, dada por:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad \text{Eq. 4.1}$$

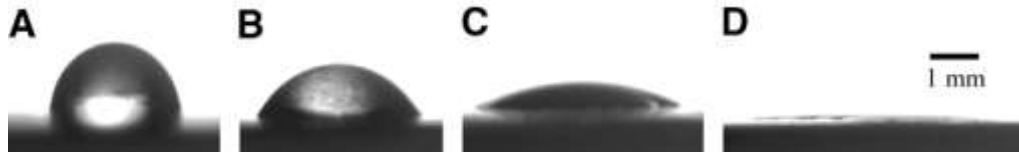


**Figura 2 – Método de avaliação estática da molhabilidade da superfície de um material. (Hiemenz, 1997).**

Onde  $\gamma$  representa os coeficientes de tensão superficial das interfaces sólido e vapor (SV), sólido e líquido (SL) e líquido e vapor (LV) (Hiemenz, 1997).

A molhabilidade de uma superfície está associada ao valor do ângulo de contato do um líquido com a superfície. Quando o ângulo de contato  $\theta$  é maior que 90 graus a superfície apresenta baixa molhabilidade, sendo chamada de hidrofóbica. Se o ângulo de contato for menor do que 90 graus a superfície apresenta alta molhabilidade e é chamada de hidrofílica (Elias et al., 2008a).

A figura 3 demonstra diversos tipos de interações entre líquidos e uma superfície sólida.



**Figura 3 – Variação do ângulo de contato  $\theta$  em superfícies de titânio submetidas a tratamento de oxidação anódica com tensões de : 10 V (A), 20 V (B), 30 V (C) e 40 V (D) (Si et al., 2009).**

Hallab et al. (2001) demonstraram em seu trabalho que a energia livre de superfície, no que se diz respeito à força de adesão e proliferação celular, é mais importante que a rugosidade da superfície. Os autores ensaiaram diversos materiais com diversas energias livres de superfície e relacionaram com a força de adesão celular.

No trabalho de Webb et al. (1998) foi demonstrado que a adesão e proliferação celular foi significativamente maior em superfícies hidrofílicas do que em superfícies hidrofóbicas, entretanto as superfícies moderadamente hidrofílicas foram as que obtiveram melhor adesão celular sobre a sua superfície.

Ponsonnet et al. (2003) avaliaram a relação entre a rugosidade e molhabilidade do titânio com o comportamento celular. Através da medição dinâmica do ângulo de contato e através de ensaios de cultura celular, os autores concluíram que apesar dos diversos parâmetros que afetam o processo de adesão celular, a energia livre de superfície aparece como um fator dominante no processo de adesão, entretanto a rugosidade pode modificar as relações entre a energia livre e o processo de adesão celular.

Elias et al. (2008a) investigaram a relação entre as propriedades superficiais (rugosidade, molhabilidade e morfologia) do titânio com o valor do torque de remoção de implantes dentários. Os resultados indicaram que as amostras submetidas à oxidação por plasma eletrolítico foram as mais hidrofílicas (menor valor de  $\theta$ ) para todos os fluidos analisados. Estas amostras também indicaram um maior valor de torque de remoção quando implantadas em tíbias de coelhos, o que indica uma maior osseointegração.

Rosales-Leal et al. (2010) estudaram o efeito da rugosidade, molhabilidade e morfologia de diversas superfícies modificadas de titânio no crescimento e proliferação celular. Neste estudo foram preparadas amostras de titânio polido (grupo controle), amostras atacadas com ácido fluorídrico, amostras jateadas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e amostras jateadas e atacadas com ácido. A molhabilidade da superfície foi avaliada medindo, de forma estática, o ângulo

de contato. Foi observado que o ângulo de contato foi maior para a amostra polida ( $63^\circ \pm 6^\circ$ ) e o menor ângulo de contato foi encontrado na amostra jateada ( $50^\circ \pm 10^\circ$ ). Os resultados do ensaio de cultura de células mostraram uma maior proliferação celular nas amostras submetidas ao ataque ácido, quando comparadas com os outros tratamentos. As características morfológicas e a ausência de elementos contaminantes, tais como o alumínio e o silício, foram considerados os responsáveis pelo melhor desempenho deste tratamento.

## 2.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS

A aplicação de tratamentos superficiais em implantes de titânio tem como principais objetivos: acelerar o crescimento e a maturação óssea para permitir o carregamento imediato, aumentar a estabilidade primária do implante, obter o crescimento ósseo diretamente na superfície do implante, promover o contato direto entre o osso e o implante sem a interposição de camadas amorfas, atrair proteínas de ligação específicas para células osteogênicas (fibronectina) e por consequência, atrair células osteoblásticas, pré-osteoblásticas e mesenquimais (Busquim, 2012).

Tratando especificamente de implantes feitos de titânio, os procedimentos convencionais de manufatura normalmente formam na superfície do material uma camada oxidada e contaminada com resíduos do processo de fabricação. Esta superfície chamada de “nativa” claramente não é apropriada para aplicações biomédicas. Sendo assim para permitir a utilização destes dispositivos é necessária a realização de tratamentos superficiais para remover esta camada e criar outra camada, a qual pode ser modificada e apresentar propriedades distintas ao material base (Liu et al., 2004).

Diversos estudos demonstram que modificações na superfície do titânio podem induzir diferentes tipos de interação celular na interface entre o tecido ósseo e o implante, resultando em um maior grau de aposição óssea (Guéhenec et al., 2007; Ellingsen, 1995; Park et al., 2000).

Diversos processos de modificação superficial têm sido empregados com o objetivo de modificar estas características de superfície. Dentre estes, pode-se citar: tratamentos por imersão em soluções ácidas, jateamentos com óxidos, filmes obtidos por técnicas sol-gel, tratamentos alcalinos com condensação térmica, tratamentos térmicos, oxidação eletroquímica ou anodização, deposições química e física por vapor, deposições por feixe iônico e implantação de íons, revestimento por *plasma spray*, deposição de fosfato de cálcio e de hidroxiapatita (Bagno e Bello, 2004).

A melhor estabilidade mecânica apresentada pelos implantes com superfícies tratadas, segundo justificativa usada pela indústria, possibilita a ativação precoce do implante com maior segurança durante as etapas iniciais do processo de cicatrização óssea (Wennerberg e Albrektsson, 2003).

Segundo Espósito et al. (1998), uma grande parcela dos implantes com superfície usinada e sem tratamento é perdida nos períodos iniciais de cicatrização. De todas as falhas, 47% acontecem no período prévio à instalação das próteses e 70% ocorrem durante o seu primeiro ano de uso.

O processo de cicatrização na região do implante apenas usinado ocorre através de um processo de mineralização gradual do osso sobre implante (Sul et al., 2002). As células em contato com os filetes de rosca permitem a mineralização óssea, entretanto, o titânio não age como indutor. O tempo de cicatrização para implantes odontológicos sem tratamento superficial é maior do que os implantes submetidos a tratamentos superficiais. Em superfícies lisas, os processos biológicos na interface osso/implante são mais lentos, e as propriedades da camada de óxido naturais demandam mais tempo para serem modificadas. Nas superfícies submetidas a tratamento, ocorre uma aceleração do processo devido à ativação dos micro-mecanismos de adesão celular entre o implante e o osso (Deligianni et al., 2001).

Existem diversas técnicas empregadas para modificar a rugosidade da superfície de um implante. Le Guéhennec et al. (2007) realizaram um trabalho de revisão dos diferentes métodos usados para modificar a rugosidade da superfície e também dos revestimentos osteocondutivos aplicados sobre a superfície de implantes dentários. Tal estudo se faz relevante, uma vez que, a taxa de osseointegração dos implantes dentários de titânio está relacionada com sua composição e rugosidade superficial. Indicando assim, que os implantes com superfície rugosa favoreceram a ancoragem óssea e a estabilidade biomecânica, assim como os recobrimentos osteocondutivos de fosfato de cálcio propiciam a cicatrização e promovem aposição e cicatrização óssea, permitindo uma rápida fixação biológica dos implantes.

Também foram analisadas as morfologias dos implantes submetidos a tratamentos superficiais, tais como a *plasma-spray* de titânio, jateamento com sílica, ataque ácido, revestimentos com fosfato de cálcio e oxidados anodicamente. A maioria destas superfícies está disponível comercialmente e apresentaram bom prognóstico clínico (95% de sucesso em 5 anos). (Le Guéhennec et al. (2007) revisaram as superfícies citadas e concluíram que a composição química da superfície e a topografia no estágio inicial de osseointegração em

implantes dentários ainda não são amplamente conhecidas. Além disso, sugerem a realização de mais estudos clínicos comparativos com diferentes superfícies do implante.

### 2.3 OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO)

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) é empregada para promover modificação superficial em metais como o alumínio, magnésio e titânio. Estas modificações superficiais vão desde tratamentos de materiais para fins decorativos, para a indústria aeroespacial e para a fabricação de implantes (Jin et al., 2008).

Especificamente para a aplicação em implantes tem-se como objetivo formar uma camada de óxido bioativa e com rugosidade e morfologia adequada para permitir que o tecido do organismo consiga se desenvolver sobre a superfície do material. (Yang et al., 2004)

O processo de PEO é composto de uma célula eletroquímica simples mostrada na figura 4. Esta é composta por dois eletrodos, o eletrólito e a fonte de energia elétrica. O eletrodo conectado ao polo negativo da fonte é chamado de anodo e o eletrodo ligado ao polo positivo é chamado de cátodo. A fonte de energia elétrica realiza o trabalho removendo elétrons do anodo e os injeta no catodo. Este processo faz com que o anodo sofra uma oxidação e o cátodo sofra uma redução (Santos Jr., 2005).

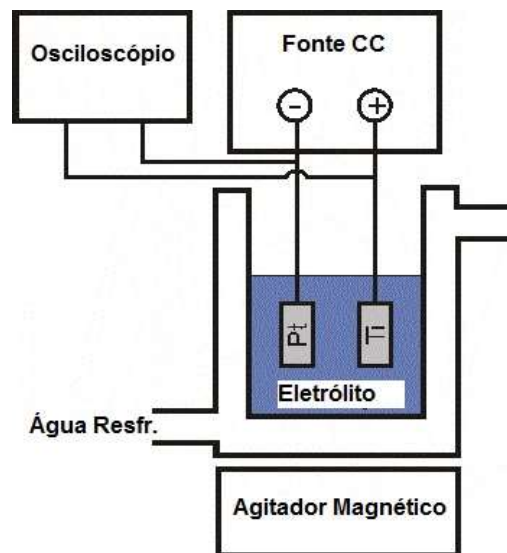


Figura 4 – Diagrama da célula eletroquímica utilizada para realizar o PEO.

### 2.3.1 Fenomenologia

Yerokhin et al. (1999) descreveu detalhadamente a fenomenologia do processo de oxidação por plasma eletrolítico. Durante o processo de eletrólise de um meio aquoso, os eletrodos são envolvidos por diversos processos. Em particular a liberação do oxigênio e ou oxidação do metal ocorrem na superfície do anodo. Dependendo da composição química do eletrodo e do metal do anodo, o processo de oxidação pode promover a dissolução da superfície ou formação de uma camada oxidada sobre a superfície do anodo. A liberação do hidrogênio ou redução da superfície pode ocorrer no cátodo.

Quando se estuda o processo eletrolítico convencional pode-se considerar a interface eletrodo-eletrólito de forma simplificada, como sendo um sistema de duas fases (ex. metal-eletrólito ou óxido-eletrólito). Entretanto esta simplificação não pode ser justificada em algumas ocasiões, pois os resultados do tratamento de oxidação por plasma eletrolítico podem ser influenciados consideravelmente pelo ambiente gasoso formado na região da superfície do eletrodo ou em sua camada superficial modificada.

### 2.3.2 Características de Tensão – Corrente

Os processos citados anteriormente afetam as características do perfil de tensão-corrente elétrica do sistema eletroquímico. A figura 5 mostra a variação da corrente elétrica (A) em relação à aplicação da tensão (V). A curva “a” representa uma célula eletroquímica na qual ocorre somente a liberação dos gases nos eletrodos e a curva “b” mostra um sistema no qual ocorre a formação de uma camada de óxido na superfície.

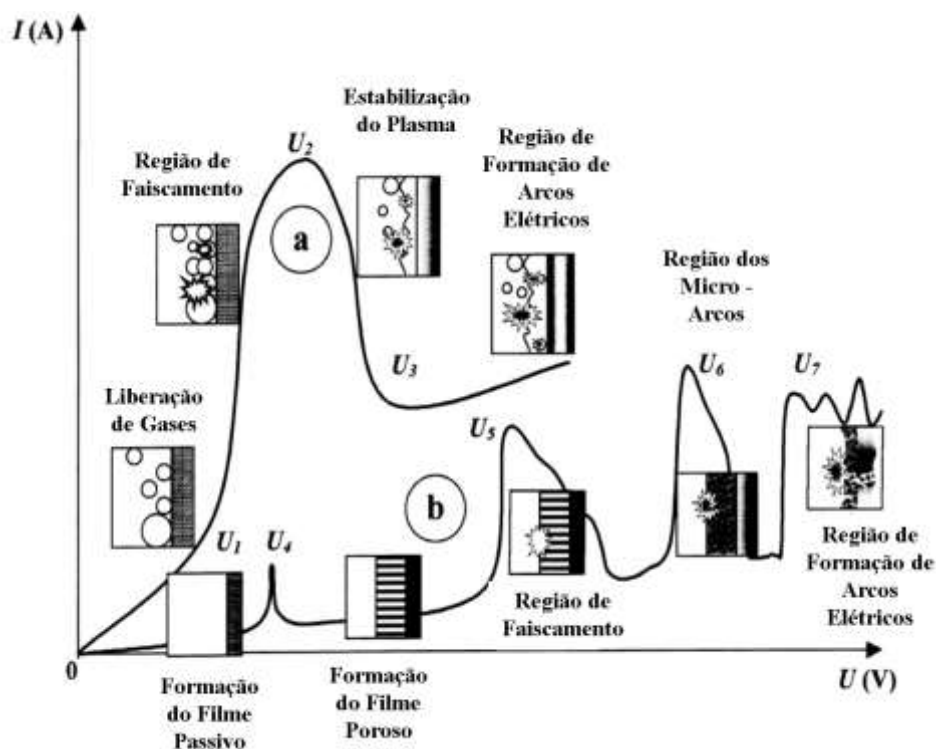
Quando tensões elétricas relativamente baixas são aplicadas, a cinética dos processos realizados nos eletrodos se comporta conforme as leis de Faraday e a curva de tensão-corrente da célula varia de acordo com a lei de Ohm. Portanto, com o aumento da tensão ocorre o aumento proporcional da corrente elétrica (região 0 –  $U_1$  na curva “a” e região 0 –  $U_4$  na curva “b”). Entretanto, após ultrapassar um valor de tensão crítica, o comportamento dos sistemas pode se alterar significativamente.

Analisando o sistema “a”, na região  $U_1 - U_2$ , o aumento da tensão leva a uma oscilação da corrente elétrica acompanhada por luminescência (abertura de arcos elétricos). O aumento da corrente elétrica é limitado pelo isolamento parcial do eletrodo devido à formação das bolhas de gás ( $O_2$  ou  $H_2$ ) sob a superfície dos eletrodos. Nas regiões em que o eletrólito permanece em contato com o eletrodo, a densidade de corrente “J” continua a aumentar,

causando a ebulição do eletrólito na região adjacente ao eletrodo. Seguindo a progressão até o ponto  $U_2$ , em determinado ponto o eletrodo será totalmente encoberto por uma camada de vapor de baixa condutividade elétrica. Quase toda a tensão aplicada na célula é concentrada nesta fina camada de vapor, com isso o campo elétrico nesta região aumenta e atinge valores entre  $10^6$  a  $10^8$  V/m, o que é suficiente para iniciar a ionização da camada de vapor.

O fenômeno de ionização da camada de vapor se inicia com o aparecimento de arcs elétricos ou “*sparks*” de curta duração e em bolhas de vapor esparsas sobre a superfície e em seguida se transformam em uma camada de faíscas uniformes ou “*glow*” em toda a camada de vapor.

Devido à estabilização hidrodinâmica da camada de vapor, entre a região  $U_2 - U_3$  ocorre uma queda no valor da corrente elétrica e após o ponto  $U_3$  a camada uniforme de arcs elétricos aumenta de intensidade acompanhada por um ruído de baixa frequência característico.



**Figura 5 - Curvas de tensão x corrente elétrica aplicada na célula eletroquímica. A curva (a) mostra um sistema de liberação de gás (eletrólise) e a curva (b) mostra um sistema no qual ocorre a oxidação da superfície do anodo (Adaptado de Yerokhin et al. 1999).**

O sistema “b” é mais complexo. Primeiramente, o filme de óxido passivo previamente formado na superfície do material começa a se dissolver ao atingir o ponto  $U_4$ , o que, na prática, corresponde ao potencial de corrosão do material. Então, na região de repassivação,



$U_4 - U_5$ , uma camada porosa de óxido é formada sobre a superfície, ocorrendo concomitantemente a queda da corrente elétrica.

No ponto  $U_5$ , a intensidade do campo elétrico aumenta sobre a camada de óxido até atingir um ponto de ruptura dielétrica devido à ionização de impacto. Neste caso, arcos elétricos de pequena intensidade são observados se movimentando sobre a superfície da camada oxidada.

A partir do ponto  $U_6$ , o mecanismo de ionização de impacto é facilitado pela ionização térmica, aumentando a intensidade e diminuindo a velocidade dos arcos elétricos. Na região  $U_6 - U_7$ , o mecanismo de ionização térmica é parcialmente bloqueado pelas cargas negativas criadas no interior da camada de óxido em crescimento. Este efeito determina a relativamente baixa potência e duração dos arcos elétricos, os quais passam a ser conhecidos como micro-descargas ou micro-arcos.

Neste regime, os micro-arcos realizam a fusão da camada de óxido formada na superfície e durante o processo de solidificação ocorre a absorção de elementos presentes no eletrólito. Acima do ponto  $U_7$ , os micro-arcos aumentam de intensidade e atravessam a camada de óxido, penetram diretamente no substrato anulando o efeito do bloqueio das cargas negativas exercido pela camada oxidada. Estes micro-arcos se transformam em arcos de alta potência que podem causar efeitos destrutivos, como o trincamento por dano térmico da camada oxidada.

Na prática, os processos descritos anteriormente podem ocorrer de forma simultânea sobre a superfície do eletrodo, sendo assim, o sistema simplificado, contendo apenas duas fases (eletrodo – eletrólito) e normalmente encontrado nos sistemas de eletrólise convencional, deve ser substituído por um sistema de quatro fases (metal – dielétrico – gás – eletrólito) mais complexo. Estes sistemas tornam-se ainda mais complexos quando trabalham acima das tensões críticas ( $U_1$  ou  $U_5$ ).

### **2.3.3 Controle do Processo de Oxidação por Plasma Eletrolítico**

Existem duas maneiras diferentes de se realizar a oxidação por plasma eletrolítico no que se refere à fonte de energia. Se o fornecimento de energia for realizado com a tensão ajustada em um valor constante, denomina-se o processo de potenciostático. E se o valor de densidade de corrente elétrica  $J$ , definida por uma relação entre a área do material a ser oxidado e a corrente elétrica aplicada, for constante durante todo o processo chama-se o processo de galvanostático.

Segundo Yerokhin et al. (1999), a densidade de corrente é o parâmetro principal a ser controlado durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico. Os valores de densidade de corrente utilizados para a realização do processo variam entre 0,01 a 0,3 A/cm<sup>2</sup>.

De acordo com a primeira lei de Faraday, o valor da densidade de corrente define a taxa de crescimento da camada oxidada. Quando a espessura da camada oxidada aumenta a tensão aumenta rapidamente no início do processo e, após a estabilização dos canais de plasma, a tensão aumenta com menor velocidade.

O ponto de mudança na taxa de aumento de tensão é o ponto de início de formação dos micro-arcos ou *sparks* na superfície do eletrodo, região U<sub>5</sub> do gráfico da figura 2.5. Este valor está relacionado à combinação do material do eletrodo e do eletrólito utilizado e os valores normalmente encontram-se na faixa dos 120 a 350 V, dependendo do eletrólito utilizado. (Yerokhin et al. 1999)

No início da região de formação dos *sparks*, observa-se que estes estão distribuídos uniformemente pela superfície do eletrodo, emitindo uma luz branca. Com o crescimento da camada oxidada, as faíscas tornam-se mais esparsas, emitem luz amarela e se movimentam rapidamente pela superfície do eletrodo, região U<sub>6</sub> do gráfico. Finalmente, estas faíscas mudam de cor, tornando-se vermelhas e movimentam-se lentamente na superfície, região U<sub>7</sub>. Nesta fase há a ocorrência de arcos de alta intensidade que ocasionam oscilações no valor da corrente elétrica e podem ocasionar danos à camada oxidada. Normalmente, quando um arco de alta intensidade é detectado o processo de oxidação é terminado.

A literatura é extensa quanto a processos de oxidação por plasma eletrolítico com tensão constante ou com corrente elétrica constante. Entretanto, estudos comparativos entre os dois métodos de oxidação são escassos. Observa-se então a necessidade de estudos mais aprofundados nesta área.

#### **2.3.4 Reações Químicas no Plasma**

Durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico com formação de micro-arcos, os canais de plasma formados durante o processo permitem a formação de estruturas específicas como estruturas metaestáveis formadas apenas em altas temperaturas, soluções sólidas não equilibradas, compostos mistos, fases amorfas, etc.

Estas substâncias são formadas devido às reações termoquímicas induzidas pelo plasma que ocorrem na superfície do eletrodo. Dependendo das condições na região próxima

ao eletrodo, as reações termoquímicas podem acontecer na atmosfera de vapor, onde ocorrem as descargas de plasma ou podem ocorrer também diretamente na superfície do material.

Devido à maior flexibilidade do ambiente gasoso, as reações nesta região normalmente ocorrem sob pressões e temperaturas instantâneas relativamente baixas ( $p = 0,15$  a  $0,2$  GPa,  $T = 1000$  a  $1500$  °C). Ao atingirem valores de temperatura e pressão mais altos ( $p = 10^2$  GPa e  $T = 2 \times 10^4$  °C) as reações passam a ocorrer sobre a superfície do material. (Yerokhin et al. 1999)

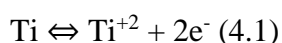
A dinâmica do processo de descarga do plasma pode ser dividida em duas etapas: a ionização e a condensação. Na primeira etapa, a ionização térmica ou de impacto ocorre na região de descarga, gerando, principalmente, a dissociação de componentes. Este processo progride de forma acelerada com considerável liberação de calor e expansão de volume.

Os canais de plasma formados na região de descarga atingem altas temperaturas e pressões em um período de tempo muito curto, da ordem de  $10^{-6}$  s. O campo elétrico formado nestes canais separa as partículas eletricamente carregadas presentes no plasma. Partículas com cargas positivas (ânions) são liberadas no eletrólito e as partículas negativas (íons) participam do processo na superfície do eletrodo.

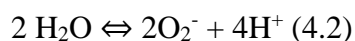
Na segunda etapa do processo, ocorre a extinção do canal de plasma e por consequência ocorre uma rápida queda da temperatura na região. A taxa de resfriamento atinge valores próximos a  $10^8$  K/s. Devido a este resfriamento extremamente rápido que algumas fases cristalinas existentes apenas em alta temperatura, soluções supersaturadas e compostos fora de equilíbrio tornam-se presentes na região da superfície em temperatura ambiente. Devido a estes fenômenos é possível a formação de óxidos com diferentes fases cristalinas (Yerokhin et al. 1999).

Durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico realizado no titânio, algumas reações químicas ocorrem simultaneamente na superfície do anodo. Elas podem ser distinguidas em reações parciais conforme a seguir:

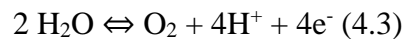
1 - Na interface titânio / óxido de titânio ocorre à formação de íons titânio segundo a semi-reação de oxidação abaixo;



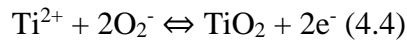
2 - Na interface óxido de titânio / eletrólito ocorre à dissociação da água e a posterior reação do oxigênio com o titânio para a formação do óxido segundo a semi-reação abaixo;



2.1 - Na interface óxido de titânio / eletrólito também ocorre a decomposição da água e a liberação de gás oxigênio, segundo a equação abaixo;

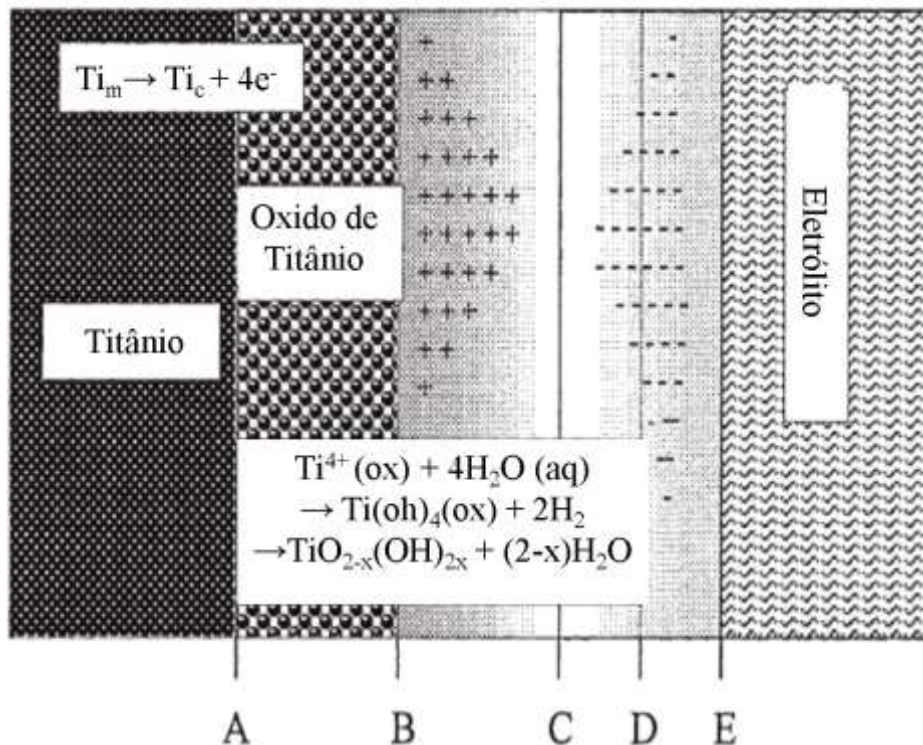


3 - Em ambas as interfaces ocorre a reação completa como na equação abaixo;



Os íons de titânio e oxigênio, formados pelas reações de oxi-redução acima, se movimentam através do óxido pela aplicação de um campo elétrico externo, levando ao crescimento da camada do óxido na superfície. Os íons metálicos ( $\text{Ti}^+$ ) difundem da interface metal-óxido em direção à interface óxido-eletrólito, enquanto os íons oxigênio difundem na direção oposta. Ao mesmo tempo em que ocorre a difusão iônica acontece a difusão eletrônica promovida pelo campo elétrico externo e pela diferença do potencial entre o eletrodo catódico e o eletrodo anódico (Liu et al. 2004).

A figura 6 mostra esquematicamente a estrutura da dupla camada eletroquímica formada na interface óxido-eletrólito. Observa-se também que pelo modelo sugerido ocorre o processo de oxidação conforme descrito pelas semi-reações representativas do processo de formação do óxido. Há formação de hidroxilas e posteriormente ocorrerá dissociação na superfície do titânio (Sul et al., 2001).



**Figura 6 - Perfil da superfície oxidada do titânio imersa em eletrólitos. (A) interface metal-óxido. (B-C) camada defeituosa de elétrons. (C) interface óxido-eletrólito. (D) linha da distribuição do gradiente de concentração. (D-E) concentração excessiva de ânions (Adaptado de Sul et al., 2001)**

Os processos de formação e crescimento da camada de óxido formada por oxidação por plasma eletrolítico tem sido bastante estudados, mas não estão completamente estabelecidos, por tratarem-se de processos de elevada complexidade. Fatores como a composição e concentração química do eletrólito, temperatura, tensão e densidade de corrente aplicada, influenciam diretamente no processo (Sul et al., 2001).

As mudanças microestruturais na camada oxidada estão relacionadas com a tensão elétrica aplicada durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico. Com o aumento da tensão, ocorre um aumento da rugosidade e do tamanho dos poros, assim como há um aumento da espessura da camada. Durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico, com o aumento da espessura da camada oxidada ocorre a formação dos micro-arcos sobre a superfície do substrato. Com a formação dos micro-arcos, a espessura da camada aumenta de forma mais rápida devido ao aumento das reações eletroquímicas. Com o aumento da espessura da camada oxidada, ocorre um aumento no valor de quebra da barreira dielétrica. Com isso é necessário aumentar o potencial elétrico para se romper esta barreira. Como resultado desta série de reações, o tamanho dos poros, a rugosidade e a espessura da camada oxidada aumentam rapidamente (Li et al., 2004).

O processo de oxidação por plasma eletrolítico também desencadeará outras reações que poderão promover o crescimento do óxido de titânio. Este processo é complexo e não envolve apenas o estudo do titânio e da natureza do eletrólito, mas outros parâmetros como a temperatura, densidade de corrente aplicada e velocidade de agitação da solução (Sul et al., 2001, Velten et al., 2002).

Os óxidos formados apresentam variadas modificações cristalinas e são estequiométricos ou não, por exemplo, o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$  e  $\text{TiO}_5$ . Em atmosfera normal o óxido termodinamicamente estável é  $\text{TiO}_2$ , o qual existe em três modificações alotrópicas: rutilo, bruquita e anatase (Velten et al., 2002).

O rutilo é a forma alotrópica termodinamicamente mais estável nas condições normais de pressão e temperatura (Holleman e Wiberg, 1976) e tem a constante dielétrica mais alta ( $\epsilon = 110$ ) contra ( $\epsilon = 85$ ) da anatase (Fukushima et al., 1985).

Em geral, a estrutura anatase é obtida por oxidação por plasma eletrolítico, mas é possível obter a estrutura rutilo com condição mais severa de oxidação ou através de um pós-tratamento térmico (Yang et al., 2004).

Com relação à bioatividade dos óxidos de titânio, os resultados da literatura são controversos. Segundo os trabalhos de Mändl et al. (2001), Leng, (2002) e Lutz et al. (2007), a camada oxidada que apresenta o óxido rutilo irá apresentar os melhores resultados de biocompatibilidade do que as que possuem o óxido de titânio na forma anatase. Os fatores que determinam qual o tipo de óxido irá se formar na superfície são: temperatura, energia iônica e fluência. Maiores temperaturas de tratamento favorecem a formação de rutilo, em contrapartida menores temperaturas induzem a formação de anatase.

Segundo Palmieri et al. (2007) o óxido de titânio anatase é mais vantajoso para aplicações médicas que o óxido rutilo. O anatase apresenta uma ligação mais forte com o substrato e este óxido consegue absorver mais íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  que o óxido rutilo quando exposto a um fluido corporal simulado (*Simulated Body Fluid - SBF*), o que claramente favorece a deposição de apatita sobre a superfície.

Segundo o trabalho de Uchida et al. (2003), a capacidade de formação de apatita de uma superfície de óxido de titânio está associada a quantidade de anatase presente na camada oxidada, que devido ao seu arranjo cristalino específico, a anatase permite o crescimento epitaxial de cristais de apatita na superfície.

### **2.3.5 Bioatividade da Camada de $\text{TiO}_2$ obtida por Oxidação por Plasma Eletrolítico**

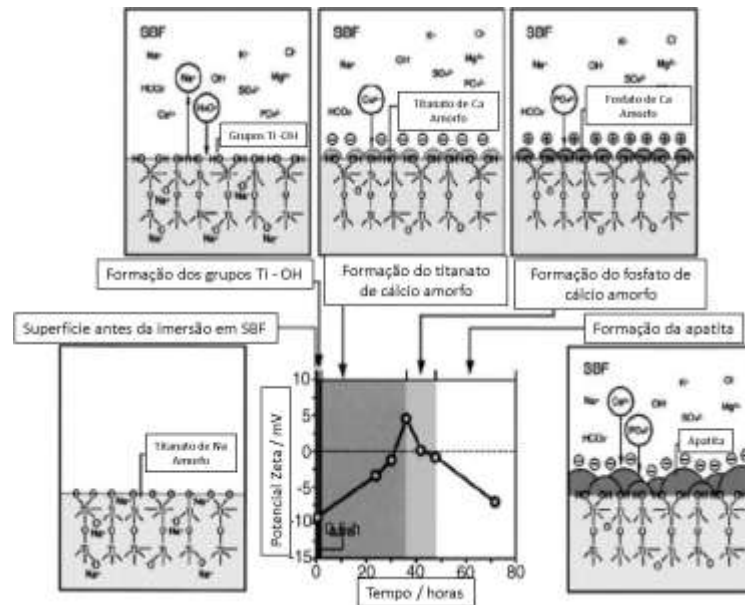
Quando implantados diretamente no tecido ósseo, os materiais bioativos têm a capacidade de induzir a formação de uma camada de apatita biologicamente ativa sobre sua superfície. Esta camada formada faz a ligação do material implantado e o tecido vivo circundante. Este é o principal mecanismo de ligação entre um material artificial bioativo e o tecido ósseo (Kokubo, 1991).

A apatita biológica formada possui uma composição e estrutura muito semelhante aos minerais presentes no tecido ósseo. A proliferação e diferenciação das células osteoblásticas sobre esta camada induz a produção de colágeno e apatita, conseqüentemente, o tecido ósseo circundante pode estar em contato direto com a camada de apatita formada. Através deste contato direto entre o tecido vivo e a camada de apatita, uma forte ligação química é desencadeada entre o mineral ósseo e a superfície de apatita, reduzindo a energia de interface entre eles (Kokubo et al., 2004).

A bioatividade da camada de  $\text{TiO}_2$  obtida por oxidação está associada às diferentes características tais como a rugosidade e porosidade. Entretanto a bioatividade da camada oxidada é associada à abundância de grupos hidroxilas ( $\text{Ti-OH}$ ) presentes na camada. A presença destes grupos induz a formação da hidroxiapatita quando em contato com o fluido corpóreo (Liu et al., 2004, Yang et al., 2004, Soares et al. 2012).

Quando imerso em (SBF), os grupos  $\text{Ti-OH}$  na superfície são dissociados em unidades de  $\text{Ti-O}^-$ . Estas moléculas carregadas negativamente se combinam com os íons de cálcio disponíveis no fluido. A união destas moléculas e íons formam o titanato de cálcio. Na sequência o titanato de cálcio se combina com os íons de fosfato de carga negativa, formando fosfato de cálcio amorfo. Esta substância amorfa ao se cristalizar torna-se a hidroxiapatita que acaba incorporando íons de sódio, magnésio e carbonatos disponíveis no fluido (Liu et al., 2004).

A figura 7 mostra esquematicamente as relações entre as mudanças na estrutura da superfície e o potencial de formação do titanato de cálcio na superfície do titânio, tratado através de tratamento alcalino e imerso em SBF.



**Figura 7 - Mudanças superficiais que ocorrem no titânio quando imerso em SBF (Adaptado de Liu et al. 2004).**

Zhu et al. (2004) realizaram um estudo sobre a influência da composição química e características dos óxidos da superfície de titânio no comportamento celular dos osteoblastos. A camada oxidada superficial foi modificada quanto à composição e topografia através do processo de oxidação por plasma eletrolítico com dois tipos de eletrólitos. Os ensaios de cultura de células demonstraram que a superfície não possui citotoxicidade e observaram um

aumento na adesão de osteoblastos e na proliferação dos mesmos sobre as amostras oxidadas. As células cultivadas nas superfícies oxidadas mostraram crescimento irregular e poligonal e com mais lamelopodos, enquanto as células cultivadas nas superfícies de controle com óxidos produzidos em baixas tensões de oxidação mostraram mais fibras de tensão e contatos locais intensos. Os autores concluíram que a atividade da fosfatase alcalina (ALP) das células, a qual é um marcador de formação óssea, não apresentou nenhuma correlação com as características das superfícies tratadas por oxidação por plasma eletrolítico.

Ainda investigando o mesmo tratamento de superfície que Zhu et al. (2004), Li et al. (2004) realizaram um estudo para avaliar a camada porosa formada na superfície do implante após o tratamento de oxidação por plasma eletrolítico. A composição química e a morfologia da camada oxidada dependiam da tensão aplicada durante o tratamento. Com o aumento da tensão elétrica aplicada na formação da camada oxidada, observou-se um aumento na atividade da ALP, enquanto que a taxa da proliferação celular diminuiu. Nos testes preliminares *in vivo* realizados em coelhos, as amostras submetidas à oxidação demonstraram uma melhoria considerável em sua osseointegração, em comparação ao implante de titânio não tratado. Observou-se também a existência de uma relação linear entre o aumento da tensão de oxidação e a espessura da camada oxidada formada na superfície do implante.

Sul (2003) comparou o torque de remoção de parafusos de titânio implantados no fêmur de coelhos. Os parafusos foram submetidos ao tratamento de oxidação por plasma eletrolítico com diferentes eletrólitos contendo íons de cálcio, fósforo e enxofre. Os implantes oxidados obtiveram maiores valores de torque de remoção quando comparados com os parafusos apenas usinados. Os parafusos oxidados com eletrólito contendo íons de cálcio apresentaram maior torque de remoção entre os parafusos tratados por oxidação por plasma eletrolítico, seguido pelos que continham enxofre.

No mesmo trabalho, foram realizadas análises histomorfométricas nas regiões de contato entre o implante e osso após seis semanas. Os resultados indicaram um aumento de 272% na área de contato entre o implante e osso quando comparado com os implantes usinados. Este aumento da área de contato indica a possibilidade de uma interação química entre o implante e o tecido ósseo. O aumento do valor do torque de remoção também corrobora com esta afirmação.



### 2.3.6 Composição dos Eletrólitos

Conforme citado anteriormente, elementos químicos contidos no eletrólito podem ser facilmente incorporados na camada oxidada durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico acima da tensão de ruptura dielétrica, região  $U_5$  do gráfico da figura 5.

Song et al. (2009) realizaram um estudo comparando as características superficiais e de bioatividade do titânio submetido a oxidação por plasma eletrolítico com três eletrólitos distintos. Os eletrólitos utilizados eram compostos soluções de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e ácido acético ( $CH_3COOH$ ) todas com concentração de 1 M. A caracterização das camadas oxidadas mostrou diferenças significativas na rugosidade, estrutura cristalina e composição química. Observou-se a incorporação de fósforo e enxofre nas amostras oxidadas em eletrólito de  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ , respectivamente. O ensaio de bioatividade foi realizado através da imersão das amostras em Meio Mínimo Essencial (MEM) e os resultados de concentração de cálcio sobre as superfícies indicaram maior presença deste elemento sobre as superfícies tratadas em comparação às amostras sem tratamento, contudo não foram observadas diferenças entre as amostras oxidadas com os diferentes eletrólitos.

Diamanti e Pedferri (2007) avaliaram as características cristalinas da camada de óxido obtida por oxidação por plasma eletrolítico utilizando eletrólitos compostos de  $H_2SO_4$  em concentrações variando de 0.25 a 2 M. Foi observado que a oxidação realizada com ácido sulfúrico forma preferencialmente o  $TiO_2$  anatase, sendo a concentração ideal para a formação da anatase foi 0,5 M.

A utilização de eletrólitos contendo íons de cálcio e fósforo vem sendo utilizados como uma técnica para enriquecer a camada de óxido obtida durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico. Esta camada enriquecida com cálcio e fósforo apresenta melhor adesão ao tecido ósseo quando implantado (Zhu et al., 2001).

A figura 8 indica, de maneira esquemática, os processos que ocorrem na interface entre a superfície enriquecida com cálcio e fósforo de um implante e o tecido ósseo. Inicialmente, observa-se uma redução no pH na região, levando à uma dissolução parcial do revestimento e por consequência, ocorre a liberação dos íons de cálcio e fósforo. Estes íons acabam se precipitando novamente na forma de cristais de apatita envoltos em uma matriz de colágeno. O aumento na concentração dos íons de Ca e P estimulam a movimentação das células em direção a superfície do implante, sendo este fenômeno chamado de quimiotaxia (Rabek et al., 2000; Cunningham et al. 2009).

Ishizawa e Ogino (1995) foram os pioneiros na produção de camadas de  $\text{TiO}_2$  enriquecidas com cálcio e fósforo. O eletrólito utilizado no processo de oxidação por plasma eletrolítico era composto de glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio. Posteriormente, a precipitação de hidroxiapatita foi obtida através de um tratamento hidrotérmico.

Zhu et al. (2004), estudaram o efeito da composição química e da topografia do titânio oxidado por plasma eletrolítico na resposta celular de osteoblastos. Neste estudo amostras de titânio foram submetidas a tratamento de oxidação por plasma eletrolítico potencioestática utilizando um eletrólito contendo 0,2 M de ácido fosfórico e outro eletrólito composto de 0,03 M de Glicerofosfato de cálcio e 0,15 M de acetato de cálcio. Os resultados indicaram que as camadas oxidadas formadas com os dois eletrólitos possuem porosidade, rugosidade e molhabilidade dependentes da tensão aplicada durante o processo de oxidação.

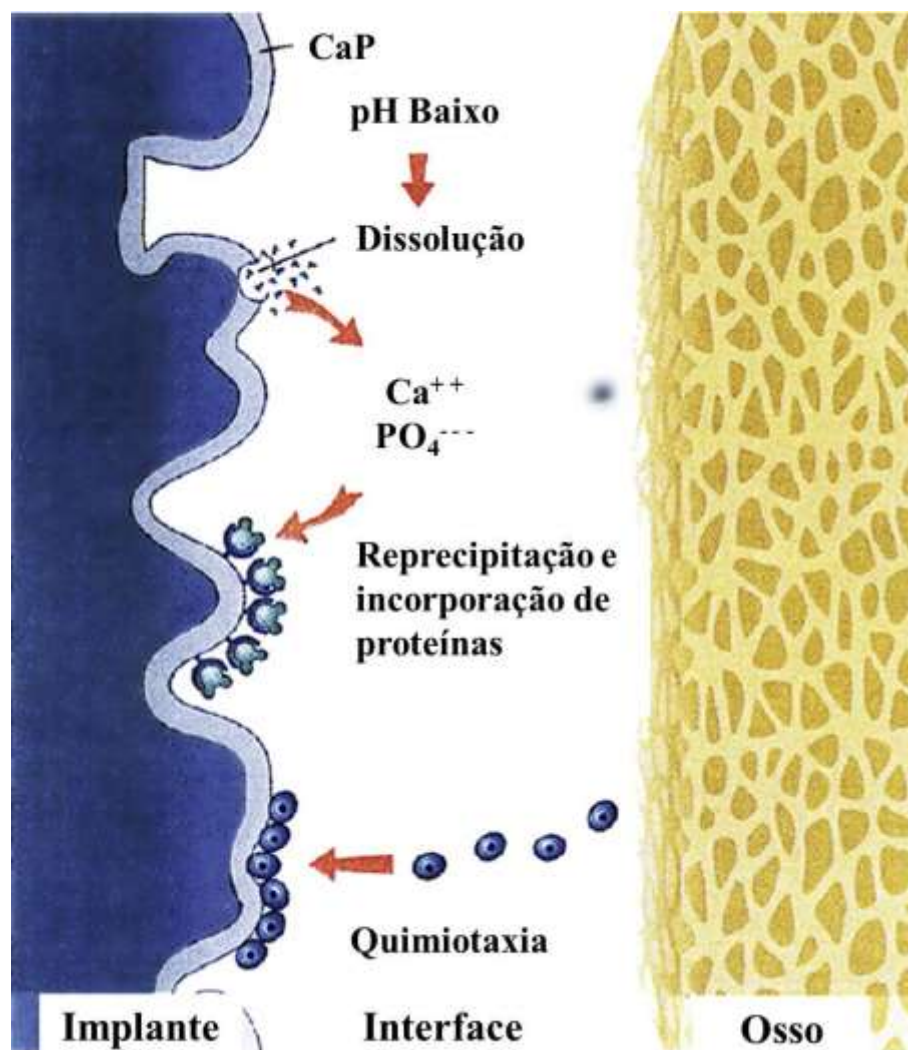


Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de osse condução induzido através de um revestimento enriquecido com cálcio e fósforo. (Adaptado de Rahbek et al. 2000)

Os baixos valores dos ângulos de contato estão associados à morfologia e rugosidade da superfície como também a presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  na camada oxidada. Segundo os autores, estes íons atuam como elementos hidrofílicos, aumentando a capacidade de molhamento da superfície, entretanto os mesmos não foram capazes de identificar separadamente a influência da morfologia e da rugosidade e a influência da composição química.

Park et al. (2007) realizaram um estudo de caracterização superficial de titânio submetido a tratamento de oxidação por plasma eletrolítico com quatro eletrólitos contendo íons de cálcio e fósforo distintos. Os resultados indicaram que, independentemente do eletrólito utilizado, obteve-se uma camada oxidada com poros menores que 5  $\mu\text{m}$  uniformemente distribuídos sobre a superfície. Os resultados de difração de raios-X mostraram que a estrutura cristalina dos óxidos era composta basicamente pelo óxido anatase e uma menor quantidade do óxido rutilo. Após o processo de oxidação houve um aumento do potencial de corrosão e redução na corrente de corrosão, indicando o aumento da resistência à corrosão após o tratamento.

As propriedades de superfície de um biomaterial, tais como a composição química da superfície, energia de superfície e topografia, influenciam diretamente na adsorção das proteínas presentes no ambiente biológico e, por consequência, alteram a resposta celular. A adsorção das proteínas na superfície do implante é considerada, por diversos pesquisadores, como um fator de fundamental importância, principalmente nos primeiros minutos após o implante (Lee et al. 2013).

A adesão de proteínas como a fibronectina, vitronectina, fibrinogênio e colágeno, são responsáveis pela modulação da resposta celular através das ligações de integrina, a qual é responsável pela ligação entre as células e a matriz extracelular, e influenciando, assim, todo o processo de adesão, proliferação e diferenciação celular (von der Mark e Park, 2013; Pisarek et al., 2011).

De maneira geral, um aumento na proporção entre o cálcio e o fósforo (razão Ca/P) melhora a taxa de adsorção das moléculas de proteínas em uma superfície dopada com cálcio e fósforo, entretanto, os resultados podem variar dependendo do tipo de proteína avaliada (Sumerenev et al., 2014).

### 2.3.7 Tratamentos térmicos

O dióxido de titânio possui dois estados polimórficos importantes, o óxido estável, chamado de rutilo e o óxido metaestável, chamado de anatase. Estes óxidos exibem diferentes propriedades, tais como a densidade, dureza, módulo de elasticidade e solubilidade em meios específicos como a água e ácido fluorídrico (Hanaor e Sorrel, 2011).

A camada natural de óxido, formada na superfície do titânio pode ser modificada através do aquecimento do material a temperaturas entre 450 – 800 °C por tempos que variam de minutos a horas (Bloyce et al. 1998; Siva Rama et al., 2007).

A anatase é transformada, de maneira irreversível, em rutilo em elevadas temperaturas, entretanto, a temperatura onde ocorre esta transformação não é única e os processos que levam a esta transformação são de grande complexidade (Hanaor e Sorrel, 2011).

A oxidação térmica é capaz de aumentar a espessura da camada de óxido naturalmente formada na superfície e transformar óxido amorfo em cristalino, (preferencialmente rutilo). Entretanto, se a temperatura de tratamento for elevada, acima de 800 °C por um tempo muito longo e a taxa de resfriamento for muito alta podem ocorrer deslocamentos da camada de óxido cristalina (Siva Rama et al. 2007).

Jin et al. (2008), avaliaram a estabilidade térmica de amostras de titânio submetidas a tratamento de oxidação por plasma eletrolítico com método galvanostático e submetidas ao tratamento térmico a 600 e 800 °C por uma hora e resfriadas ao ar. Os resultados mostraram uma redução da fase anatase e aumento da fase rutilo na camada oxidada. Nas amostras tratadas a 800 °C houve o surgimento de trincas na camada oxidada. A resistência ao desgaste e a dureza aumentaram nas amostras submetidas ao tratamento térmico posterior.

Yang et al. (2004) realizaram o tratamento de oxidação por plasma eletrolítico em amostras de titânio utilizando eletrólito contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentrações 0,5 / 1,0 / e 3,0 M e com tensões de oxidação de 90 V, 155 V e 180 V. As amostras oxidadas com tensões de 155 V e 180 V promoveram a precipitação de apatita sobre sua superfície após 3 e 6 dias em solução de fluido corporal simulado (SBF). As amostras oxidadas com tensão de 90 V induziram a precipitação da apatita apenas quando estas amostras foram submetidas a um pós-tratamento térmico a 600 °C por uma hora. Após seis dias de imersão em solução SBF uma quantidade maior de apatita foi observada em todas as amostras submetidas ao tratamento térmico.

Wei et al. (2007) estudaram a influência do pós-tratamento em temperaturas de 400, 600, 700 e 800 °C por uma hora e com taxa de aquecimento de 10 °C/min em amostras de

TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub> submetidas à oxidação por plasma eletrolítico com eletrólito contendo cálcio e fósforo. Observou-se que a cristalinidade da camada oxidada aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Em contrapartida, ocorreu uma diminuição da capacidade de liberação de íons de cálcio e fósforo da camada oxidada com o aumento da temperatura do tratamento térmico, dificultando a supersaturação do SBF e, por consequência, reduzindo a capacidade de nucleação e precipitação da apatita sobre a superfície. Também foi observada a presença de trincas na camada de óxido nas amostras submetidas a pós-tratamento térmico com temperaturas acima de 400 °C.

## 2.4 PROPRIEDADES DE CORROSÃO

A degradação de um material devido a um ataque eletroquímico, fenômeno conhecido como corrosão, é um efeito adverso e indesejável, especialmente quando tratamos de um material metálico envolvido em um meio extremamente agressivo, como o encontrado no corpo humano. Os implantes enfrentam um ambiente extremamente agressivo, incluindo o sangue e outros fluidos biológicos compostos por água, sódio, cloro, proteínas, plasma aminoácidos entre outros. (Geetha et al., 2010)

A degradação de um implante metálico é indesejável por duas razões: o processo de degradação pode prejudicar a integridade estrutural do implante e a liberação de produtos de corrosão pode provocar uma reação biológica adversa do organismo (Jacobs et al. 1998).

Esta degradação pode ocorrer devido ao fenômeno de dissolução eletroquímica, desgaste ou uma combinação sinérgica de ambas. Os fenômenos eletroquímicos podem incluir a corrosão generalizada, a qual afeta de maneira uniforme toda a superfície do implante, e a corrosão localizada, afetando áreas recobertas parcialmente pelo tecido biológico, promovendo a corrosão por frestas, ou podem se manifestar de maneira pontual e randômica sobre a superfície (corrosão por pites) (Jacobs et al., 1998).

A importância clínica da degradação de um implante metálico é evidenciada pela liberação de partículas metálicas pelo processo de corrosão e também através do desgaste. Este material, quando liberado no tecido biológico presente na proximidade do implante, pode resultar em uma série de eventos que levam a perda de massa óssea nesta região.

Além disso, diversos trabalhos reportam a contaminação localizada ou sistêmica por metais em pacientes que receberam implantes metálicos, sejam estes confeccionados em ligas de titânio, aço inoxidável ou ligas de Cr-Co. Existe também um número menor, mas

significativo de implantes que falharam de forma catastrófica devido à fratura associada a processos de corrosão (Jacobs et al., 1998).

A liberação de íons metálicos podem causar diversos fenômenos no organismo, tais como o transporte destes íons pelo organismo, acumulação destes em órgãos, reações alérgicas e imunológicas, podendo evoluir para a formação de carcinomas (Hanawa, 2004).

Esta liberação de íons do implante, além de afetar funções biológicas importantes, pode levar a erosão do implante, podendo levar o mesmo a fratura por fragilização ou fadiga mecânica. Uma vez fraturando o implante, o processo de corrosão é acelerado devido ao aumento da área do material exposto ao meio corrosivo. Se os fragmentos do implante metálico não forem retirados do local, através de procedimento cirúrgico, os processos de dissolução e fragmentação poderão continuar ocorrendo, podendo resultar em processos inflamatórios dos tecidos circundantes (Geetha et al., 2010).

Existem diversos metais e ligas metálicas utilizadas como implantes. As três ligas mais utilizadas hoje em dia são as com base no titânio, nas ligas cobalto–cromo–molibdênio e as ligas de aço inoxidável. Estas ligas metálicas possuem superfícies complexas em termos de propriedades físicas e químicas, associadas à formação de uma camada de óxido de baixa espessura formada, chamada comumente de camada passiva. (Gilbert, 2006.)

Apesar de ser comumente chamada de camada passiva, esta camada de óxido formada sobre a superfície destas ligas é muito dinâmica, podendo sofrer modificações químicas, de espessura, na densidade de defeitos e na resistência à corrosão dependendo das condições do ambiente biológico. (Gilbert, 2006)

## 2.5 PROPRIEDADES DE DESGASTE

Apesar das excelentes propriedades do titânio e suas ligas no que diz respeito a sua aplicação como biomaterial, estes materiais apresentam um baixo desempenho quando colocados em situações de contato e deslizamento contra outro material. Este baixo desempenho tribológico é evidenciado pelos altos coeficientes de fricção, altas taxas de desgaste e baixa resistência à abrasão (Cheng et al. 2012).

Associado a isto e devido ao potencial do titânio ser muito negativo (-1.63V) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), se houver a ruptura da camada passiva do material, reações de corrosão de grande intensidade ocorrerão, levando à liberação de íons tóxicos no organismo (Cheng et al. 2012).

Diversos tratamentos de superfície são aplicados ao titânio e suas ligas, tais como os processos de deposição física ou química e os processos de implantação iônica, com o objetivo de melhorar as propriedades tribológicas do material. Entretanto, o custo destes processamentos é relativamente alto e ainda existem problemas relativos à adesão destes revestimentos sobre a superfície do titânio (Yerokhin et al. 2000).

A liberação de partículas de metal, devido ao desgaste, é um dos principais problemas associados aos implantes ortopédicos, pois a liberação destes pode ocasionar reações do tecido biológico e perda de massa óssea na região próxima ao implante, levando a problemas de fixação do implante (McGee et al., 2000).

Apesar de todos os tratamentos aplicados ao titânio para melhorar sua capacidade de osteointegração do titânio, ainda não existe um tratamento que permita uma adesão perfeita entre a superfície do metal e o tecido ósseo. O que leva a ocorrência de movimentação de pequena amplitude par metal – osso, dependendo da sollicitação mecânica a qual está sujeito o sistema. Por esta razão, o estudo do atrito e resistência ao desgaste do titânio e de seus respectivos tratamentos superficiais é de fundamental importância para a determinação do desempenho dos biomateriais (Ramos – Saenz et al., 2010).

A camada de óxido produzida por PEO, além de melhorar as propriedades de bioatividade da superfície do titânio e melhorar a resistência à corrosão do mesmo, devido à sua excelente aderência ao substrato e alta dureza, também promove uma melhora nas propriedades tribológicas do titânio (Durdu e Usta, 2014).

Fei et al. (2009), avaliaram o comportamento tribológico, através do ensaio de deslizamento recíproco, da liga de  $TiAl_6V_4$  submetido a oxidação por plasma eletrolítico utilizando eletrólito contendo Na, P e Si e com tempo de oxidação de 3, 20 e 60 minutos. Os resultados indicam que o coeficiente de fricção apresentou um aumento quando comparado com a amostra sem tratamento. A análise das trilhas de desgaste indicou que nas amostras oxidadas com 3 e 20 minutos houve a remoção completa da camada oxidada e por consequência, houve um desgaste alto. Na amostra oxidada por 60 minutos, entretanto houve remoção da camada sem exposição do substrato, e por consequência, esta condição apresentou menor valor de desgaste.

No trabalho de Durdu e Usta (2014), o tratamento PEO foi realizado em amostras de  $TiAl_6V_4$  utilizando método potenciostático com densidade de corrente máxima de 0,123 mA/cm<sup>2</sup>, eletrólito contendo Ca e P e por tempos de 20, 40, 60 e 90 min. As propriedades tribológicas foram determinadas através de ensaios de deslizamento recíproco a seco. Uma esfera de alumina foi utilizada como contra corpo e com uma carga normal aplicada de 1 N.

Os resultados indicaram que o tratamento PEO promoveu um aumento significativo na resistência ao desgaste. Este aumento de resistência acompanhou o aumento do tempo de oxidação, exceto para a amostra tratada por 90 minutos que apresentou uma resistência menor que a amostra oxidada por 60 min. Segundo os autores esta redução na resistência ao desgaste está associada a uma maior porosidade da camada oxidada obtida no tratamento de 90 min.

## 2.6 PROPRIEDADES DE TRIBOCORROSÃO

A tribocorrosão é definida como a deterioração ou transformação de um material através de uma ação simultânea de desgaste e corrosão. As consequências da união destes dois fenômenos são bastante complexas, tendo em vista que o comportamento do desgaste do material fora do ambiente corrosivo e o comportamento eletroquímico do mesmo na ausência do processo de desgaste não são suficientes para prever o comportamento do processo de tribocorrosão (Mischler, 2008).

O atrito e o desgaste alteram e modificam a sensibilidade à corrosão do material da mesma maneira que o processo corrosivo também modifica as condições de atrito e de desgaste, existindo assim uma sinergia entre o processo de desgaste e o processo de corrosão (Mischler, 2008). Este sinergismo pode ter um efeito positivo no sistema, no caso de camadas auto-lubrificantes e camadas que se recompõem naturalmente, ou podem gerar um efeito negativo, agravando o processo de degradação do material, aumentando assim a taxa de remoção do material (Mathew et al., 2009).

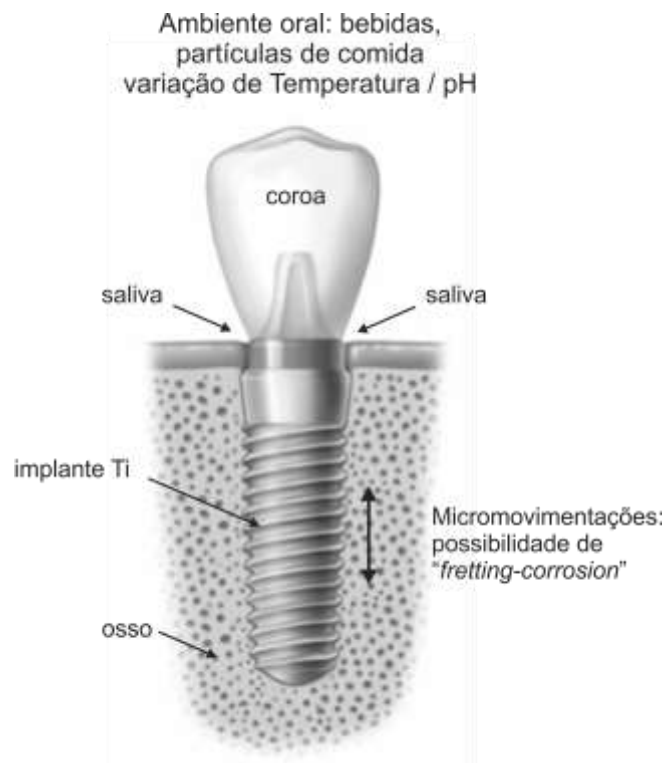
Apesar da importância do estudo do processo de tribocorrosão em aplicações industriais e biomédicas, os processos químicos e mecânicos existentes são extremamente complexos e ainda não foram completamente entendidos. Uma compreensão maior do processo de tribocorrosão é limitada pela dificuldade em se caracterizar os fenômenos que ocorrem nos contatos tribológicos. Uma grande quantidade de reações ocorre de forma simultânea com os contatos e a quantidade de produtos liberados pela reação tende a ser muito pequena, tornando a sua detecção e análise muito difícil. Ainda pode-se levar em consideração a formação e o aparecimento de fases metaestáveis geradas na região do contato e que podem se transformar em fases estáveis quando retirados da região do contato (Wood, 2007).



### 2.6.1 Tribocorrosão aplicada a implantes dentários

Quando implantados no organismo vivo, os implantes metálicos estão constantemente expostos aos fluidos biológicos. Células vivas dos tecidos distribuem oxigênio que se dissolve nos fluidos, causando uma alteração do pH, criando assim um ambiente corrosivo ao implante. A corrosão do material do implante é uma das principais causas de insucesso dos mesmos devido à liberação de íons do metal no organismo gerando, conseqüentemente, infecção localizada e rejeição do implante (Song et al., 2007; Dearnley et al., 2004).

Os implantes dentários são submetidos a um carregamento cíclico devido ao ato de mastigar, ocorrendo micro-movimentações na interface osso-implante, caracterizando um sistema de tribocorrosão, chamado de corrosão por micro-movimentação ou “*fretting corrosion*”. A figura 9 mostra as possíveis condições e áreas onde o processo de tribocorrosão pode ocorrer em um implante dentário.



**Figura 9 - Áreas possivelmente afetadas por tribocorrosão. (Adaptado de Mathew et al., 2009)**

A camada de óxido, produzida por oxidação por plasma eletrolítico, melhora a resistência à corrosão dos implantes de titânio (Song et al., 2007). Entretanto, não há estudos detalhados de como esta camada oxidada se comportará sobre ação de corrosão por micro-

movimentação em um meio corrosivo, tampouco do efeito das condições de oxidação por plasma eletrolítico nos processos de tribocorrosão.

Kumar et al. (2010) realizaram um estudo comparativo da resistência à corrosão por micro-movimentação de titânio submetido a um processo de oxidação térmica e a um processo de oxidação por plasma eletrolítico abaixo da tensão de ruptura dielétrica, ou seja, sem ocorrência de micro-arcos. Os resultados mostraram diferenças relevantes entre as amostras de titânio sem tratamento e com tratamento de oxidação. A espessura da camada oxidada (100 nm para as amostras submetidas à oxidação por plasma eletrolítico e 20-25 µm para as amostras oxidadas termicamente) promoveram a mudança no potencial de corrosão antes, durante e após o ensaio de micro-movimentação em meio corrosivo. Estas modificações no potencial estão relacionadas à remoção periódica da camada passivada de óxido na superfície (depassivação) e da recuperação desta camada (repassivação) na zona de micro-movimentação.

Vieira et al. (2006) realizaram um estudo de tribocorrosão em condições de micro-movimentação (*fretting*) de titânio puro grau 2 em um meio composto por saliva artificial com diversas composições. O método de avaliação eletroquímica do processo de tribocorrosão, assim como os processos de depassivação e repassivação da camada de óxido superficial, foi utilizado o método de ruído eletroquímico (*Electrochemical Noise Technique – ENT*). A amplitude de deslocamento utilizada foi de 200 µm, carga aplicada foi de 10 N e com frequência de ensaio de 1 Hz. Os ensaios de micro-movimentação foram realizados com 5000 e 10000 ciclos. As soluções utilizadas foram a saliva artificial, saliva artificial com ácido cítrico, saliva artificial com nitrito de sódio, atuando como inibidor anódico, saliva artificial com carbonato de sódio como inibidor catódico e a saliva artificial com benzotriazol como inibidor orgânico.

Os resultados indicaram que a saliva artificial não afetou de forma negativa as características superficiais do titânio puro. Esta solução promoveu a formação de uma camada de óxido protetora com melhores propriedades que a camada naturalmente formada através do contato com o ar. Como consequência, os efeitos combinados de corrosão e micro-movimentação indicaram uma maior capacidade de passivação do material. Em contrapartida as amostras submetidas aos ensaios com saliva artificial com inibidores catódicos e orgânicos, observaram uma redução na capacidade de passivação das camadas, resultando em maiores taxas de remoção de material.

Em resumo, são vários os fatores que afetam as propriedades dos implantes e sua osseointegração e resistência à degradação pelo meio, e esses fatores podem ser controlados através da variação dos parâmetros de oxidação.

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras circulares com diâmetro de 12,7 mm (½ pol.) de titânio ASTM F67 – Grau 2 (TiBrasil) foram cortadas com espessura de 2 mm por processo de eletroerosão a fio. Em seguida as amostras foram lixadas utilizando lixas de SiC com granulometria de #320 e #600.

Após o lixamento, as amostras foram submetidas ao tratamento de limpeza por ultrassom em acetona, etanol e água destilada, por 10 minutos em cada banho. Após a limpeza, as amostras foram secas com ar quente e armazenadas em estufa a 40 °C.

#### 3.2 TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO

Para a realização do tratamento de oxidação por plasma eletrolítico (PEO), as amostras foram divididas em dois grupos principais, o grupo de amostras oxidadas com método potencioestático e as amostras oxidadas com método galvanostático.

O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa composta por 0,02 M (3,88 g/L) de Glicerofosfato de Cálcio (Reagen) e 0,15 M (26,424 g/L) de Acetato de Cálcio (Ermex).

A figura 10 mostra o aparato experimental utilizado para realizar o processo de oxidação por plasma eletrolítico.

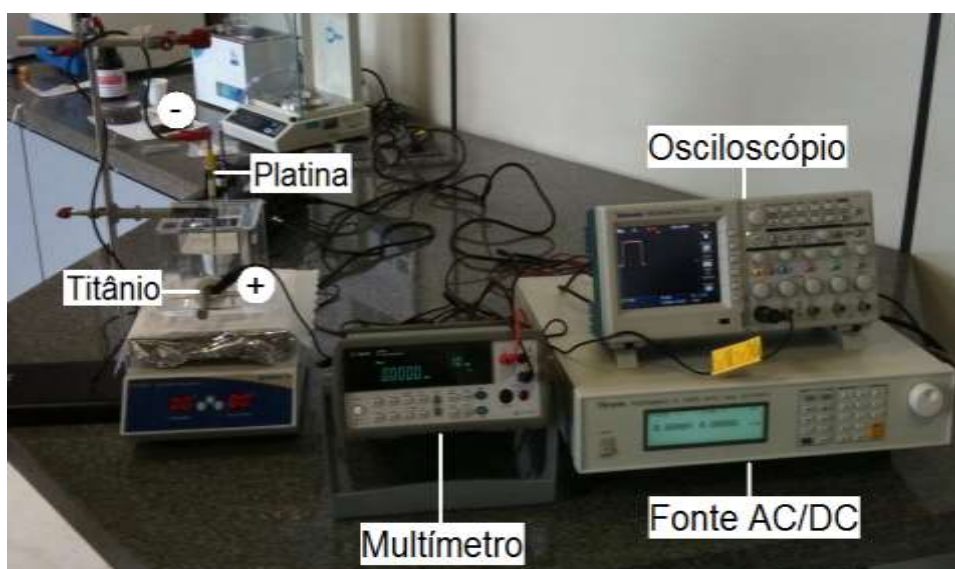


Figura 10 - Aparato experimental utilizado para realizar a oxidação por plasma eletrolítico.

O aparato montado para realizar o processo de oxidação é composto por uma fonte de corrente contínua programável (Chroma). Esta fonte permite ajustes de tensão até 600 Volts e corrente elétrica de até 8 Amperes. A programação da fonte permite ajustar o valor da tensão elétrica assim como permite limitar o valor da corrente elétrica consumida pela célula eletroquímica. O tempo que a fonte permanece fornecendo energia também pode ser ajustado na programação. As condições de oxidação realizadas são descritas na tabela 1.

**Tabela 1 - Condições de tratamento PEO**

	Tensão (Volts)	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tempo (s)
<b>Método Galvanostático</b>	600	400	15
	600	700	15
	600	1000	15
	600	1200	15
	380	400	60
	380	550	60
	380	700	60
	380	1000	60
<b>Método Potenciostático</b>	250	N/A	60
	300	N/A	60
	350	N/A	60
	400	N/A	60
	250	N/A	180
	300	N/A	180
	350	N/A	180
	400	N/A	180

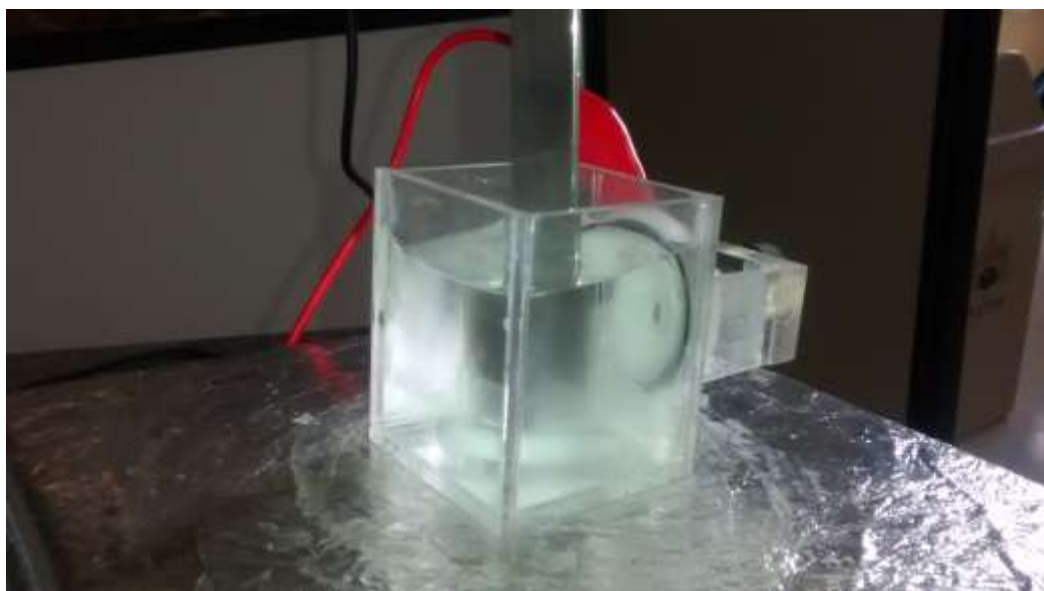
Para as amostras potenciostáticas apenas o valor de tensão máxima era ajustado (p. ex. 350 V) e o tempo de tratamento (p. ex. 180 s). O valor de corrente elétrica era limitado em 2 A para proteger o sistema em caso de um curto circuito.

A oxidação por método galvanostático exige que a área exposta da amostra seja conhecida para que o valor de corrente máxima possa ser ajustado. Como a área exposta da amostra é limitada por um anel circular de elastômero fluorado (Viton®) com 9 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, é possível determinar o valor de corrente máxima fornecida para a célula eletroquímica para manter o valor da densidade de corrente (J) limitada ao valor desejado.

Para monitorar a variação de tensão e de corrente elétrica foram utilizados um osciloscópio digital (Tektronix), utilizado para registrar a variação de tensão elétrica durante o

processo de oxidação e um multímetro digital de bancada (Agilent) utilizado para registrar a variação da corrente elétrica durante o processo.

A cuba utilizada para a realização do processo de oxidação foi confeccionada em acrílico. A região onde a amostra é fixada foi confeccionada em politetrafluoretileno (Teflon®) e esta peça é montada externamente a cuba e é vedada por um anel de borracha. A cuba é montada sobre um agitador magnético (Tecnal). O agitador magnético tem a função primária remover as bolhas de gás formadas sobre a superfície da amostra durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico. A outra função é de homogeneizar o eletrólito durante o processo. A figura 11 mostra a cuba construída para a realização dos tratamentos.



**Figura 11 - Cuba eletrolítica utilizada para a realização do tratamento PEO.**

Como contra-eletródo utilizou-se uma chapa de titânio (20 x 200 x 1 mm). Antes do processo de oxidação o contra eletródo era lixado manualmente com lixa #600 e na sequência limpo com água destilada.

Após o tratamento de oxidação, as amostras foram lavadas com água destilada e secas através da aplicação de jato de ar quente. Em seguida as amostras foram armazenadas em estufa a 40 °C.

Todos os equipamentos utilizados para a realização dos processos de oxidação por plasma eletrolítico fazem parte do Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (LACEM – PUCPR).

### 3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Após o tratamento de oxidação por plasma eletrolítico, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico. O tratamento foi realizado em um forno tipo mufla (EDG). O tratamento térmico consistiu em aquecer as amostras com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto até a temperatura de 600 °C e mantida por 1 hora. Na sequência as amostras foram resfriadas lentamente dentro do próprio forno. Os tratamentos térmicos foram realizados no LACEM – PUCPR.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS)

A caracterização da superfície das amostras foi realizada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com sistema de microanálise acoplada. Os equipamentos utilizados foram os MEV/EDS Jeol – 6360 LV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, O MEV/EDS Jeol – 5600 do *Syracuse Biomaterials Institute* e o MEV/EDS Tescan Vega III LV do Laboratório de Microscopia Eletrônica da PUCPR. O objetivo desta análise é verificar a morfologia das superfícies oxidadas, quantificar o tamanho e distribuição dos poros na superfície oxidada, além de observar a existência de trincas ou lascamento da mesma. A análise por EDS tem como objetivo analisar a composição química da camada oxidada, verificando assim, se os elementos químicos presentes no eletrólito foram efetivamente incorporados na camada oxidada. A quantificação e medição do tamanho dos poros e da porosidade foram realizados através do software ImageTools (University of Texas Health Science Center, San Antonio, Texas).

Para analisar a seção transversal das amostras oxidadas por MEV, as amostras foram cortadas em disco diamantado, embutidas e baquelite, lixadas com lixas de SiC (#320, #600 e #1000) e polidas com diamante 6 µm e sílica coloidal.

#### 3.4.2 Ensaio de difração de raios-X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presente nos óxidos formados pelo processo de oxidação, utilizou-se um difratômetro de raios-X (Shimadzu, DRX-7000) do laboratório LORXI/UFPR. Foi utilizado a radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) com tensão de 40 kV e corrente

elétrica de 20 mA. A geometria utilizada foi a  $\Theta - 2\Theta$  com varredura variando de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ$  por minuto.

### 3.4.3 Ensaio de Rugosidade

As variações da topografia da superfície das amostras foram medidas utilizando um perfilômetro de bancada (Taylor Hobson, Series 2), pertencente ao laboratório de Metrologia da PUCPR. O parâmetro avaliado foi a Rugosidade Média ( $R_a$ ). O *cutoff* utilizado foi de 0,8 mm e o comprimento de medição foi de 4 mm. Foram realizadas 3 medições por amostra em 3 direções diferentes considerando-se o valor médio das três medições.

### 3.4.4 Ensaio de molhabilidade

A medição da molhabilidade foi realizado utilizando um goniômetro (Kruss Easydrop) do LACEM / PUCPR, mostrdo na figura 12. A medição do ângulo de contato foi realizada de forma estática em função do tempo de deposição, ou seja, através da medição continua do ângulo de contato da gota de soro fisiológico e com volume igual a  $10 \mu\text{L}$  sobre a superfície durante 180 segundos.

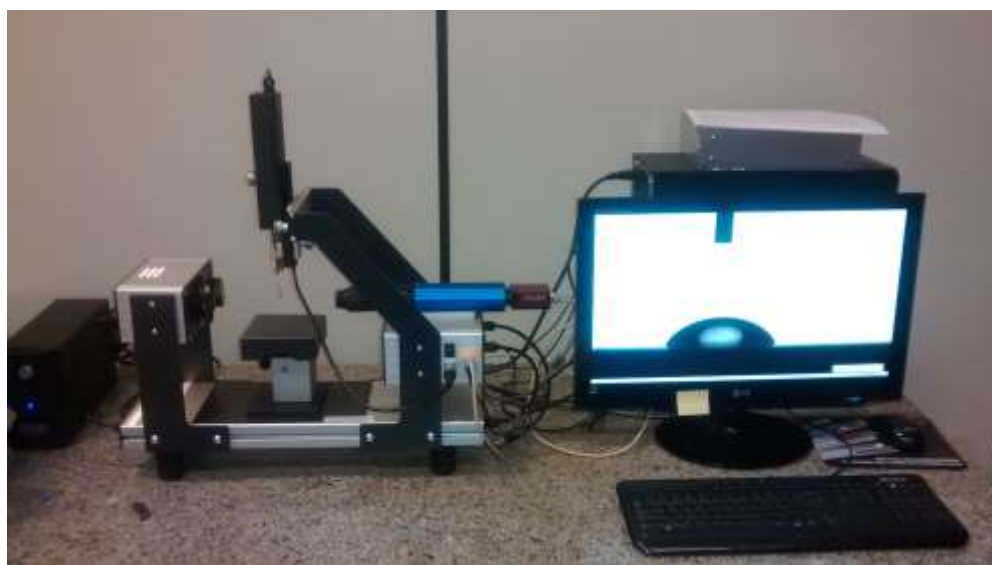


Figura 12 - Goniômetro Kruss do LACEM – PUCPR.



### 3.4.5 Ensaio de Tribologia

Os ensaios de desgaste por deslizamento recíproco a seco foram realizados no laboratório de Tribologia do LACEM / PUCPR. O equipamento utilizado foi um tribômetro universal (CSM Instruments). O contra corpo utilizado foi uma esfera de alumina ( $Al_2O_3$ ) de 6 mm de diâmetro. A figura 13 mostra o tribômetro utilizado nas avaliações tribológicas.



Figura 13 - Tribômetro CSM do Laboratório de Tribologia da PUCPR.

Os parâmetros do ensaio tribológicos são indicados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros dos ensaios de tribologia**

Parâmetro	Valor
Amplitude de movimento	2 mm
Velocidade máxima	1 cm/s
Distancia de ensaio	10 m
Carga normal	2N

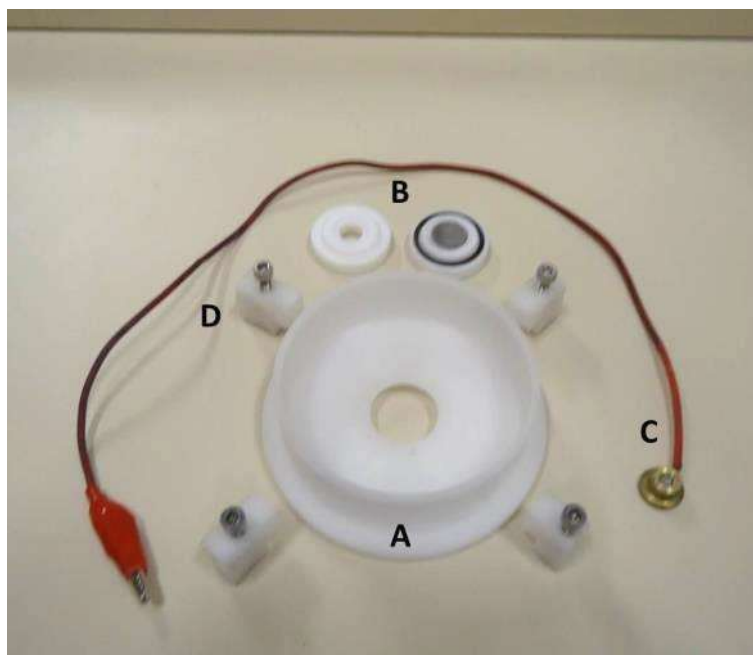
Para cada condição avaliada foram realizados três ensaios. Os dados da variação do coeficiente de atrito foram analisados pelo programa TriBox 4.4 (CSM Instruments). A taxa de desgaste específico foi determinada através da medição do perfil da trilha de desgaste após o ensaio. A medição do perfil foi realizada utilizando um perfilômetro (Taylor Hobson) acoplado ao tribômetro e o cálculo da taxa de desgaste específico pelo programa TriBox 4.4. Na sequência, as trilhas de desgaste foram observadas no microscópio eletrônico de varredura.

### 3.4.6 Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados no *Syracuse Biomaterials Institute (SBI)* da Universidade de Syracuse, NY – EUA e no LACEM / PUCPR em três amostras de cada condição. Foram realizados os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP), polarização dinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). O equipamento utilizado foi um potenciostato (Solartron 1080) acoplado a um analisador de frequências (SBI) e no LACEM foi utilizado potenciostato InviumStat (Invium). A célula eletroquímica utilizada era composta de 3 eletrodos sendo um eletrodo de Ag/AgCl (SBI) e Calomel (Hg/HgCl) (LACEM) como eletrodos de referência, uma barra de grafite (SBI) e Platina (LACEM) como contra eletrodo e a amostra em análise como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução tampão fosfato (PBS – Sigma-Aldrich) e o volume utilizado foi de 100 mL.

### 3.4.7 Ensaios de tribocorrosão

Para a realização dos ensaios de tribocorrosão foi confeccionado uma cuba e porta amostra específica para adaptação no tribômetro universal. A cuba foi confeccionada utilizando poliacetal (Delrin®). A mesma possui uma capacidade 100 mL de eletrólito. A figura 14 mostra a cuba para ensaio de tribocorrosão e o respectivo porta-amostra. A parte externa do porta-amostra foi confeccionada em PTFE (Teflon®), esta parte é responsável pela fixação da amostra. O contato elétrico entre a amostra e o potenciostato é realizado através de uma peça de latão montada na parte interna do porta-amostra. Esta peça de latão possui um furo com uma rosca M5, onde é colocado um parafuso sem cabeça de aço inoxidável. Este parafuso tem a função de realizar o contato entre a amostra, já fixada utilizando cola epóxi no porta-amostra e o a peça interna de latão. Na peça interna de latão, foi soldado um fio de cobre com uma garra na outra extremidade. Este fio é responsável pela conexão elétrica da amostra no potenciostato.



**Figura 14 - Imagem indicando o conjunto para ensaio de tribocorrosão. A) Cuba. B) Porta amostra com anel de vedação. C) Suporte de latão e fio de conexão elétrica. D) Elementos de fixação da cuba na plataforma do tribômetro.**

O porta-amostra é montado na parte central da cuba. Entre eles é colocado um anel de vedação de borracha, sendo este o responsável por não permitir o vazamento do eletrólito para a parte externa da cuba.

A montagem da cuba na plataforma do tribômetro é realizada através de quatro elementos de fixação em forma de “L” e 4 parafusos Allen de aço inoxidável. Ao realizar o aperto dos parafusos a cuba é pressionada contra o anel de vedação e contra o porta-amostra. Esta pressão acaba por deformar o anel garantido a estanqueidade do conjunto. Para evitar o contato elétrico entre a peça de latão do porta-amostra e a plataforma do tribômetro, são colocadas 2 camadas de plástico adesivo isolante na parte inferior da cuba. A fixação da amostra de titânio no porta-amostra é realizada utilizando uma cola a base de cianoacrilato e para limitar a área exposta ao eletrólito é realizada uma pintura utilizando tinta para pintura de unhas.

A figura 15 mostra a cuba e o eletrodo de referência e contra eletrodo devidamente montados no tribômetro.



**Figura 15 - Imagem indicando o conjunto para ensaio de tribocorrosão devidamente montado na plataforma do tribômetro.**

A figura 16 mostra o conjunto completo para ensaio de tribocorrosão, mostrando o microcomputador responsável pelo controle e aquisição dos dados provenientes do tribômetro e o microcomputador responsável pelo controle e aquisição de dados do potenciostato.



**Figura 16 - Imagem indicando o conjunto completo para ensaio de tribocorrosão.**

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados com cargas normais de 1, 3 e 5 N. A amplitude total de deslocamento foi igual a 1 mm. A frequência foi mantida em 1 Hz, sendo o

deslizamento finalizado após 350 ciclos. Como contra corpo foi utilizada uma esfera de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 6 mm de diâmetro.

O eletrólito utilizado foi o PBS (solução tampão fosfato) em um volume de 70 mL. Como eletrodo de referência foi utilizado o Calomel ( $\text{Hg}/\text{HgCl}$ ) e como contra eletrodo foi utilizado um arame de platina.

O procedimento de ensaio de tribocorrosão foi realizado em etapas. Na primeira etapa o potenciostato é programado para monitorar o potencial de circuito aberto (OCP) da amostra imersa durante 1 hora. Após este período o potencial final é registrado. Na sequência o potenciostato é programado para realizar a detecção amperométrica.

A detecção amperométrica consiste em aplicar um potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (amostra) e monitorar a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) que flui através do eletrodo de trabalho. O potencial aplicado durante os ensaios foi o valor do OCP do ensaio realizado anteriormente.

A detecção amperométrica é iniciada e após um tempo de 1 minuto é iniciado o ensaio tribológico e é mantida por 2 minutos após o termino da movimentação. Este procedimento é repetido para os outros ensaios realizados com outros carregamentos.

Após o término do ensaio a esfera é deslocada em aproximadamente 1 mm da região de contato do ensaio anterior e a nova carga é ajustada. Faz-se isto para permitir avaliar o efeito do aumento da carga em uma região íntegra da superfície das amostras.

Após o término dos ensaios, as amostras foram limpas e analisadas no microscópio eletrônico de varredura.

### **3.4.8 Ensaios de Bioatividade**

Os ensaios de bioatividade foram realizados nas amostras oxidadas utilizando o SBF, conforme descrito por Kokubo e Takadama (2006). Para a realização deste ensaio as amostras foram esterilizadas em autoclave em  $134\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos e em seguida imersas em 30 ml SBF por 15 dias em temperatura de  $36,5\text{ }^\circ\text{C}$ . O SBF foi preparado dissolvendo  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dissolvidos em água destilada e deionizada. A solução foi tamponada em pH 7.45 utilizando Tris-hidroxiaminometano  $[(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2]$  e ácido clorídrico com concentração de 1 M.

Após o término do período de imersão as amostras foram retiradas da solução e lavadas cuidadosamente com água destilada e na sequência foram avaliadas através de MEV / EDS.

## 4 RESULTADOS

As questões científicas gerais que foram investigadas nesta tese podem ser resumidas do seguinte modo

- Como o método e as condições de oxidação por plasma eletrolítico influenciam nas propriedades superficiais da camada de óxido de titânio?
- Quais os efeitos do pós-tratamento térmico nas propriedades da camada de óxido de titânio?
- Quais são os parâmetros de oxidação mais adequados para a modificação superficial de implantes de titânio pela técnica PEO com relação à rugosidade, composição química, molhabilidade, tribocorrosão e bioatividade?

Para responder estas questões, o trabalho foi desenvolvido em quatro estudos, cujos resultados são descritos a seguir.

### 4.1 ESTUDO 1: EFEITO DA ALTA DENSIDADE DE CORRENTE NA FORMAÇÃO DA CAMADA DE $\text{TiO}_2$ OBTIDA POR PEO.

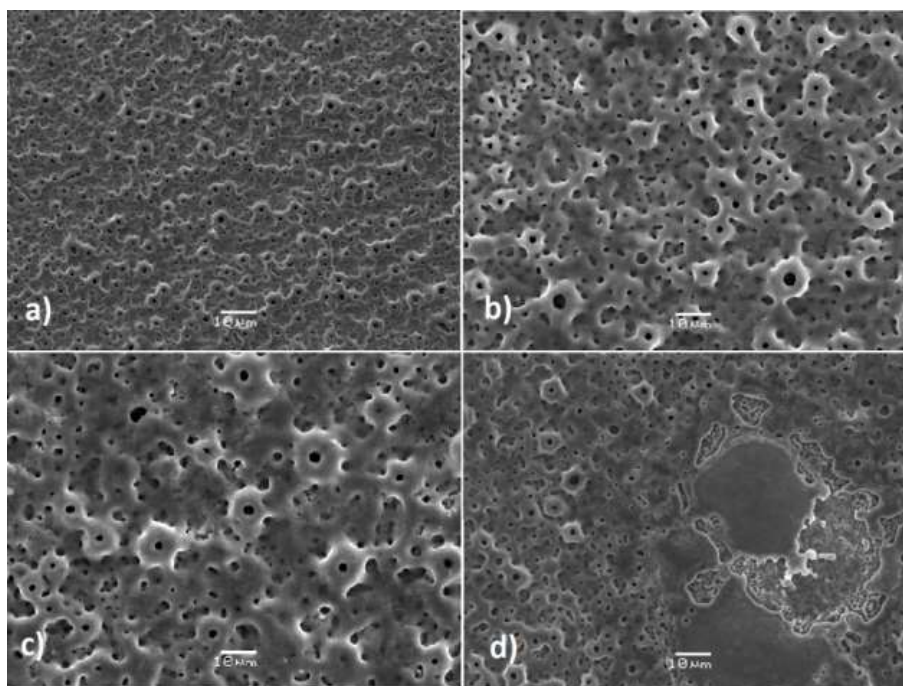
Este estudo foi proposto com o objetivo de avaliar a formação de uma camada de óxido de titânio contendo cálcio e fósforo através da oxidação por plasma eletrolítico em método galvanostático com altos valores de densidade de corrente e por um tempo curto.

As densidades de corrente aplicadas foram de 400, 700, 1000 e 1200  $\text{mA/cm}^2$  por um tempo de 15 segundos. Estes valores de densidade de corrente e tempo de oxidação foram selecionados com base nos trabalhos de Song et al. (2009), de Souza et al. (2011) e Xie et al. (2012). Nestes trabalhos, os valores de densidade de corrente aplicados variaram de 5 a 300  $\text{mA/cm}^2$  e com tempos de oxidação variando de 100 segundos a 20 minutos.

#### 4.1.1 Morfologia, composição química e microestrutura da camada oxidada

A figura 17 mostra as imagens obtidas por MEV das superfícies oxidadas com diferentes densidades de corrente elétrica. Observa-se que o tratamento PEO criou uma camada de  $\text{TiO}_2$  com uma estrutura tridimensional composta por diversos poros. A quantidade e tamanho de poros tende a aumentar com o aumento da densidade de corrente, principalmente entre 400 e 1000  $\text{mA/cm}^2$ . Na amostra oxidada com 1200  $\text{mA/cm}^2$  ocorreu

uma redução no tamanho e número de poros, além da amostra apresentar regiões onde ocorreu a fusão do substrato e do óxido.

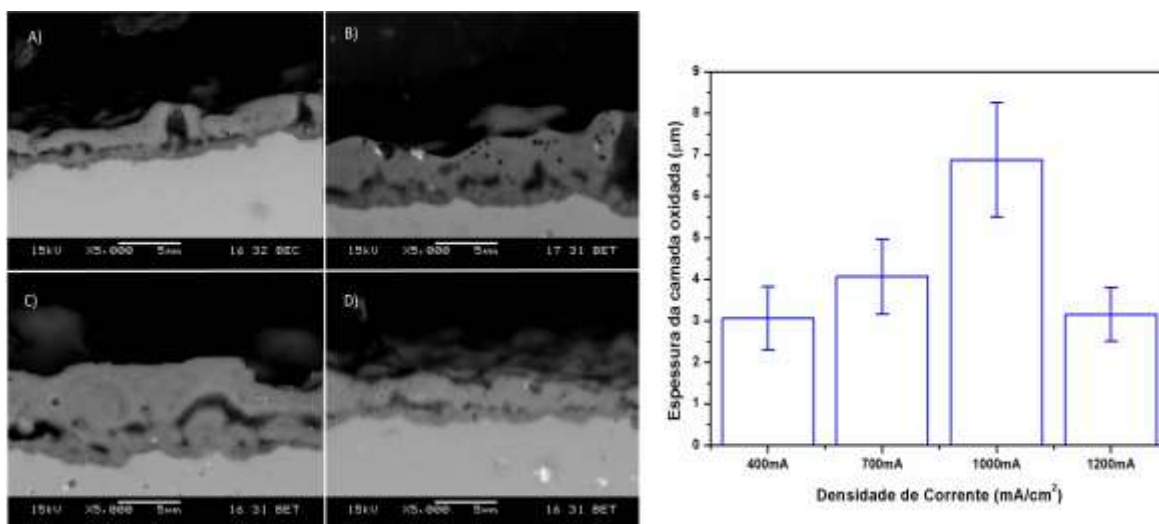


**Figura 17 - Superfícies oxidadas por PEO com densidades de corrente de: a) 400 mA/cm<sup>2</sup>, b) 700mA/cm<sup>2</sup>, c) 1000 mA/cm<sup>2</sup> e d) 1200 mA/cm<sup>2</sup>.**

Durante o processo de anodização, o crescimento da espessura da camada isolante de óxido aumenta, a intensidade do campo elétrico aumenta até atingir um valor crítico, onde ocorre a ruptura dielétrica da camada de óxido. Esta ruptura resulta na abertura de arcos elétricos, ou pequenas faíscas ou *sparks*, que movem-se rapidamente por toda a superfície, facilitando o crescimento da camada oxidada (Yerokhin et al., 1999). Com o aumento da densidade de corrente aplicada, a intensidade dos *sparks* aumenta, produzindo camadas com maior espessura, poros maiores e aumentando a incorporação de elementos químicos presentes no eletrólito na camada.

Entretanto, acima de um determinado ponto, as descargas elétricas tornam-se tão intensas que podem destruir a camada de óxido, resultando em regiões fundidas, coalescência de poros, redução da espessura e trincamento da camada (Yerokhin et al., 1999).

A figura 18 mostra a seção transversal das amostras oxidadas com diferentes densidades de corrente, observadas por MEV em modo de elétrons retroespalhados e um gráfico indicando o valor médio da espessura das camadas oxidadas.



**Figura 18 -** Seções transversais das camadas oxidadas por PEO com densidade de corrente (direita) de: a) 400 mA/cm<sup>2</sup>, b) 700 mA/cm<sup>2</sup>, c) 1000 mA/cm<sup>2</sup> e d) 1200 mA/cm<sup>2</sup> e espessura média da camada oxidada (direita).

Conforme o esperado, a espessura da camada oxidada aumentou com o aumento da densidade de corrente, com exceção da amostra de 1200 mA/cm<sup>2</sup>. Conforme citado anteriormente, esta redução de espessura está associada aos *sparks* de alta intensidade produzidos durante o processo que também produziram as mudanças na superfície da camada.

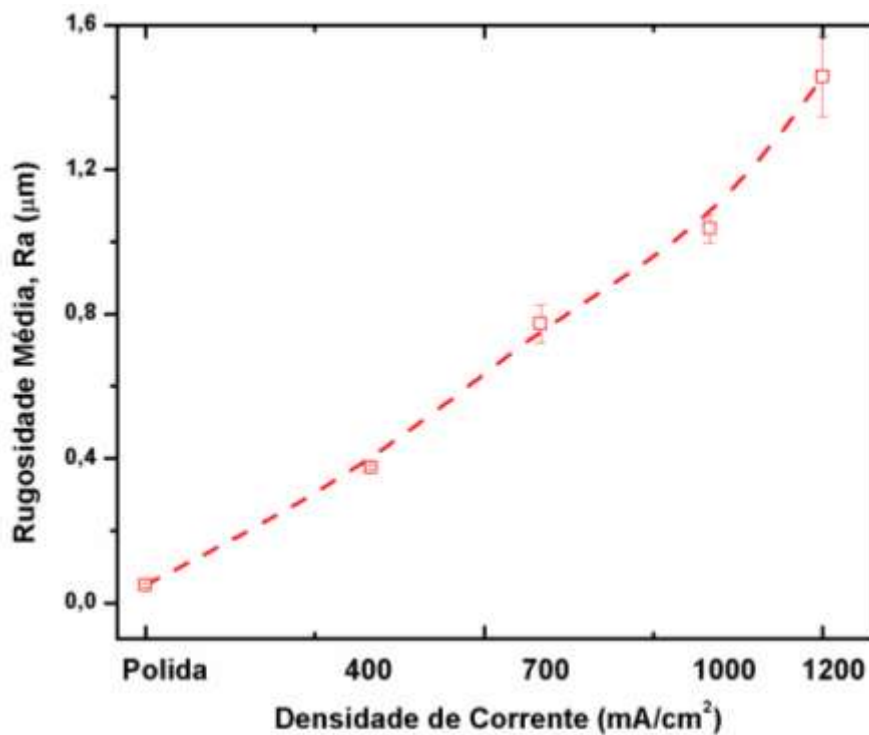
Observa-se também que as amostras oxidadas com 400 e 700 mA/cm<sup>2</sup> apresentam uma maior quantidade de defeitos na camada e também, uma maior quantidade de poros em formato de vulcão, que conectam diretamente a camada de óxido interior com a superfície da amostra. A amostra de 1200 mA/cm<sup>2</sup> apresenta a mesma espessura da amostra oxidada com 400 mA/cm<sup>2</sup>, entretanto a camada oxidada é mais densa e apresenta menos defeitos.

A mesma linha de raciocínio pode ser utilizada para interpretar a variação da rugosidade média em relação à densidade de corrente de oxidação. A figura 19 mostra a variação da rugosidade média (Ra) das amostras com a densidade de corrente aplicada. Observa-se um aumento linear da rugosidade, variando de 0.05µm para a amostra polida e indo até 1.4 µm para a amostra oxidada com 1200 mA/cm<sup>2</sup>.

A figura 20 mostra o gráfico da variação do ângulo de contato estático medido durante um tempo de 180 segundos. Observa-se que o ângulo de contato é muito similar para todas as amostras nos primeiros 20 segundos de contato. Após este período os ângulos continuam similares entre as amostras oxidadas com 400, 700 e 1000 mA/cm<sup>2</sup> até 80 segundos. No tempo total de ensaio a amostra oxidada a 1000 mA/cm<sup>2</sup> apresentou a melhor molhabilidade,



evidenciada pelo menor ângulo de contato. Como medida de comparação, o ângulo de contato para o titânio polido no mesmo período de tempo (180 s) foi de  $50^\circ$ , indicando assim uma baixa molhabilidade.



**Figura 19 - Variação da rugosidade média (Ra) em relação a densidade de corrente aplicada.**

Nossos resultados estão de acordo com os de Kubiak et al. (2011) que mostram que a molhabilidade é diretamente proporcional à rugosidade. Este comportamento foi observado nos resultados obtidos para as amostras de 400, 700 e 1000 mA/cm<sup>2</sup>. Entretanto, para as amostras oxidadas com 1200 mA/cm<sup>2</sup>, observou-se uma redução do ângulo de contato, mesmo com o aumento da rugosidade média. Associa-se a esta ocorrência o fato da superfície possuir áreas com diversos poros consolidados e regiões onde o substrato sofreu processo de fusão e resolidificação, resultando em uma superfície com rugosidade não uniforme.

Os resultados da razão entre as quantidades de cálcio e fósforo (Ca/P), obtidos através de EDS das amostras oxidadas é apresentada na figura 21. Observa-se que a razão Ca/P inicial é de 1.1 para a amostra oxidada com 400 mA/cm<sup>2</sup>, este valor aumenta até 2.5 para a amostra oxidada com 1000 mA/cm<sup>2</sup> e diminui para 1.9 para a amostra de 1200 mA/cm<sup>2</sup>.

Segundo Terleeva et al. (2010), o processo de oxidação por plasma eletrolítico, utilizando eletrólitos com pH ácido e contendo cálcio na forma do anion  $Ca^{2+}$ , não é capaz de formar uma camada oxidada com relação Ca/P maior que 1, entretanto nos nossos resultados, todas as condições avaliadas obtiveram relação Ca/P maior que 1.

Os fosfatos de cálcio são os principais constituintes da parte mineral do tecido ósseo. Estes tecidos são compostos pelo fosfato de cálcio parcialmente cristalino com estrutura da hidroxiapatita (HAP). A relação cálcio fósforo ideal estequiométrica da hidroxiapatita é da ordem de 1.67, entretanto a composição mineral dos ossos pode variar entre 1.50 e 1.70. A região hachurada no gráfico da figura 21 indica esta faixa de variação que depende da idade, tipo e posição do osso no organismo (Aiolova et al., 1998).

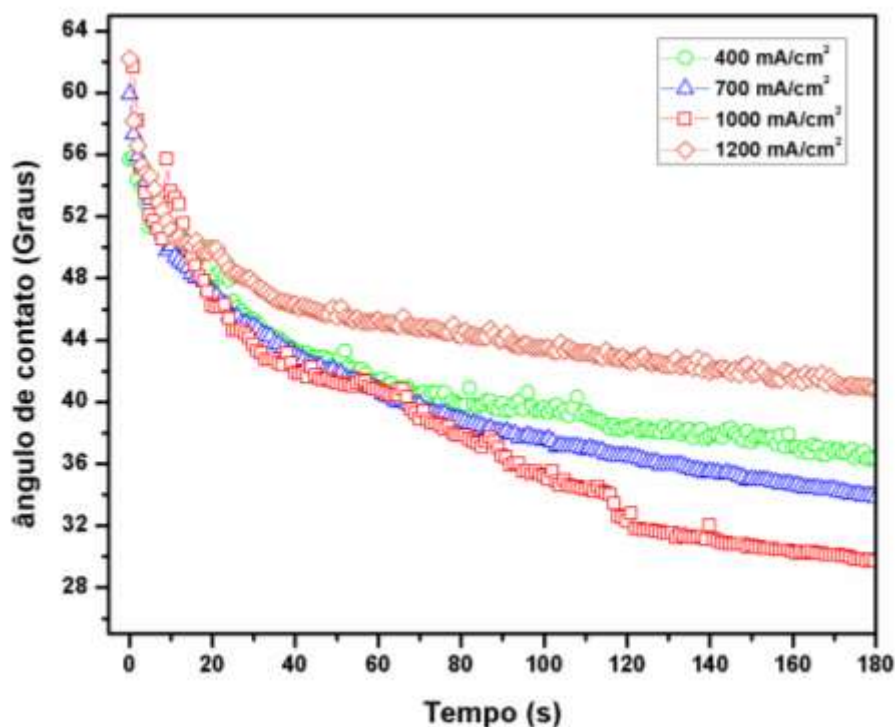


Figura 20 - Variação do ângulo de contato relação a densidade de corrente aplicada.

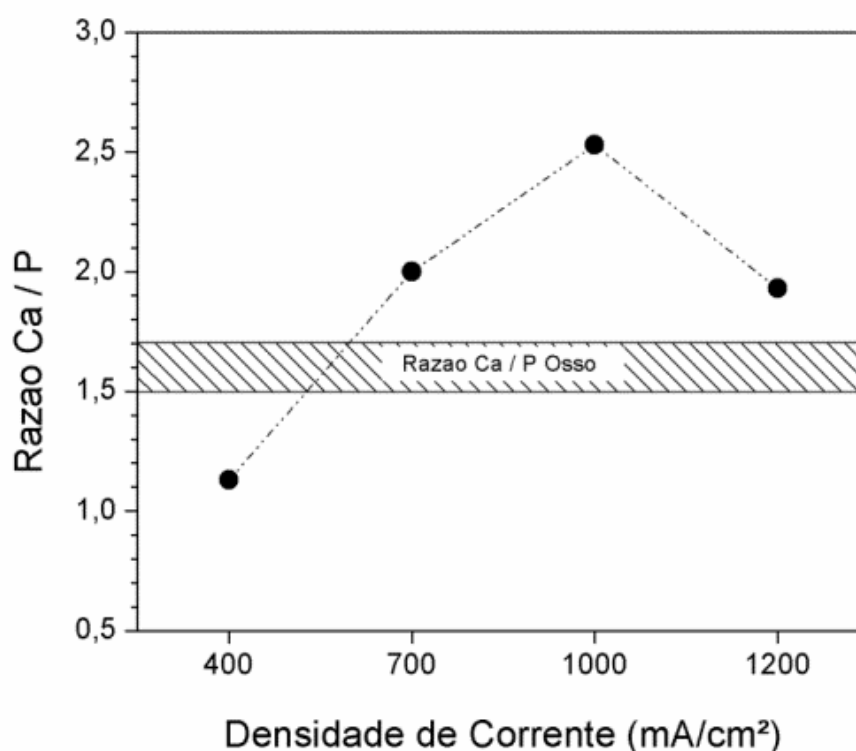
Apesar dos resultados indicarem que a relação Ca/P das amostras oxidadas são maiores que a da HAP, não foi detectada a presença de fosfatos de cálcio cristalinos sobre a superfície das amostras, indicando que o Ca e P foram incorporados à camada oxidada, conforme explicada por Yerokhin et al. (1999).

De acordo com o trabalho de Abassi et al. (2011), em condições de baixa tensão de oxidação, os íons presentes no eletrólito não conseguem se aproximar do eletrodo e, por conseguinte, participar das reações químicas e eletroquímicas necessárias para formação da HAP, pois o campo elétrico formado entre o anodo e catodo é fraco devido à baixa tensão aplicada.

Entretanto, com o aumento da tensão, o anodo sofre um aquecimento devido a um aumento no fluxo de elétrons. Este fenômeno é evidenciado pelo aumento da intensidade dos micro-arcs na superfície do anodo. Sobre a ação deste campo elétrico de alta energia, os íons

presentes no eletrólito conseguem se movimentar com maior velocidade. Todavia, os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  conseguem se movimentar mais rapidamente que os íons de  $\text{PO}_4^{-3}$ , devido a sua menor massa e carga negativa.

Por esta razão, a concentração de cálcio aumenta mais rápido que a do fósforo, quando ocorre o aumento da densidade de corrente. Para as amostras tratadas com  $1200 \text{ mA/cm}^2$ , a energia envolvida no processo de oxidação foi tão intensa que os micro-arcos atravessam a camada de óxido, degradando-a e reduzindo a relação Ca/P da camada.



**Figura 21 - Razão Cálcio / Fósforo presente na camada oxidada. A região hachurada indica a faixa de variação da relação Ca/P presente nos tecidos ósseos.**

A figura 22 mostra os resultados de difração de raios-X. Observa-se que a camada oxidada é constituída pelo óxido de titânio, na fase anatase. O difratograma indica também a presença da fase rutilo na camada oxidada nas amostras oxidadas com  $1000$  e  $1200 \text{ mA/cm}^2$ , entretanto com baixa intensidade.

A intensidade do pico mais intenso da fase anatase ( $\sim 26^\circ$ ) é similar para todas as amostras ensaiadas, entretanto, a intensidade do pico encontrado a  $75^\circ$  apresentou um aumento significativo na amostra oxidada com  $1000 \text{ mA/cm}^2$ . Na amostra oxidada com  $1200 \text{ mA/cm}^2$  ocorre uma redução na intensidade deste pico de anatase. Esta redução de intensidade também está associada à degradação da camada oxidada durante o processamento. O aumento da energia do plasma durante o processo de oxidação, através do aumento da

densidade de corrente, de alguma maneira aumentou a intensidade do pico de anatase em  $75^\circ$ , este fenômeno pode ser explicado devido a um provável crescimento cristalino na direção (215).

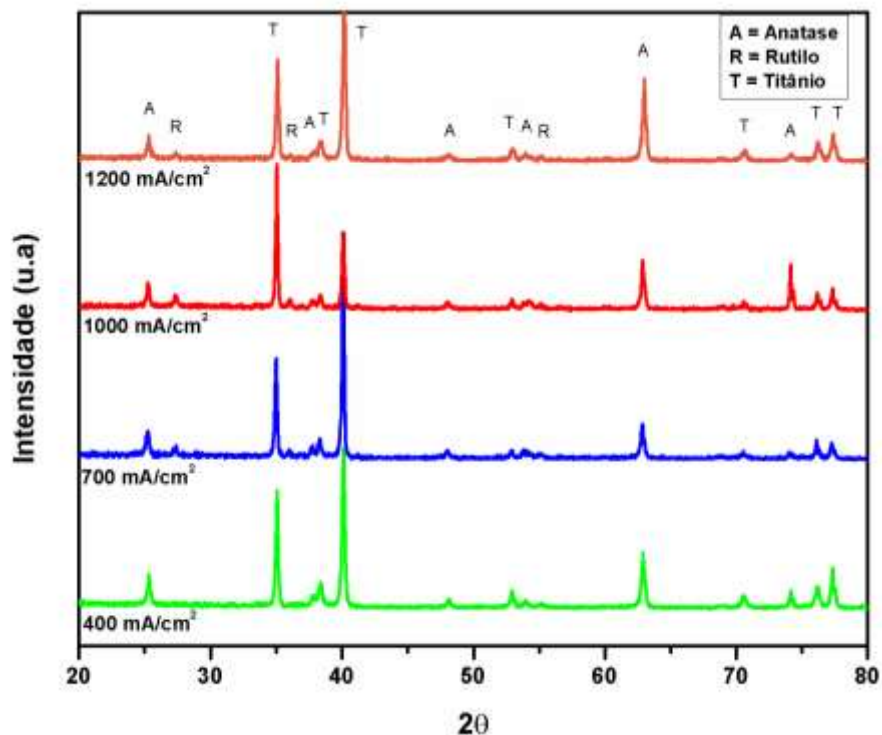


Figura 22 - Difratomogramas obtidos das amostras oxidadas com 400, 700, 1000 e 1200 mA/cm<sup>2</sup>.

Alguns estudos indicam a anatase como sendo a fase cristalina com maior bioatividade quando comparado com a fase rutilo. Esta maior bioatividade associada à capacidade de absorção dos íons  $\text{OH}^-$  presentes no fluido corporal favorece assim a deposição de apatita (Tang et al., 2004).

De acordo com Xie et al. (2011), a superfície do dióxido de titânio apresenta uma polaridade negativa na faixa de pH encontrada nos tecidos biológicos. Os autores reportaram alguns valores do ponto isoelétrico e ponto de carga zero para óxido de titânio amorfo e cristalino (fases anatase e rutilo). A conclusão foi de que quanto menor for a carga da superfície (mais negativa), maior será a formação dos grupos  $\text{Ti} - \text{OH}$  quando expostas ao SBF, devido ao aumento das interações eletrostáticas com os cátions  $\text{Ca}^+$ , levando a uma aceleração da deposição da hidroxiapatita.

Uchida et al. (2003) demonstraram que existe uma diferença na nucleação da apatita entre uma superfície de  $\text{TiO}_2$  amorfa e cristalina. Esta diferença ocorre devido a apenas alguns tipos específicos de grupos  $\text{Ti} - \text{OH}$  induzem a nucleação da apatita, pois existe uma

dependência do arranjo cristalográfico do óxido. Portanto, a nucleação da apatita sobre o óxido amorfo é prejudicada, pois as posições do oxigênio não são ordenadas.

#### 4.1.2 Propriedades de Resistência à Corrosão

A figura 23 mostra a variação do potencial de circuito aberto (OCP) medido contra o eletrodo de Ag/AgCl após 1 hora de imersão em PBS para todas as amostras oxidadas e para o titânio polido.

Os resultados mostram que com o aumento da densidade de corrente de oxidação, mais positivo é o potencial, indicando uma maior resistência eletroquímica das amostras oxidadas quando comparada ao titânio polido.

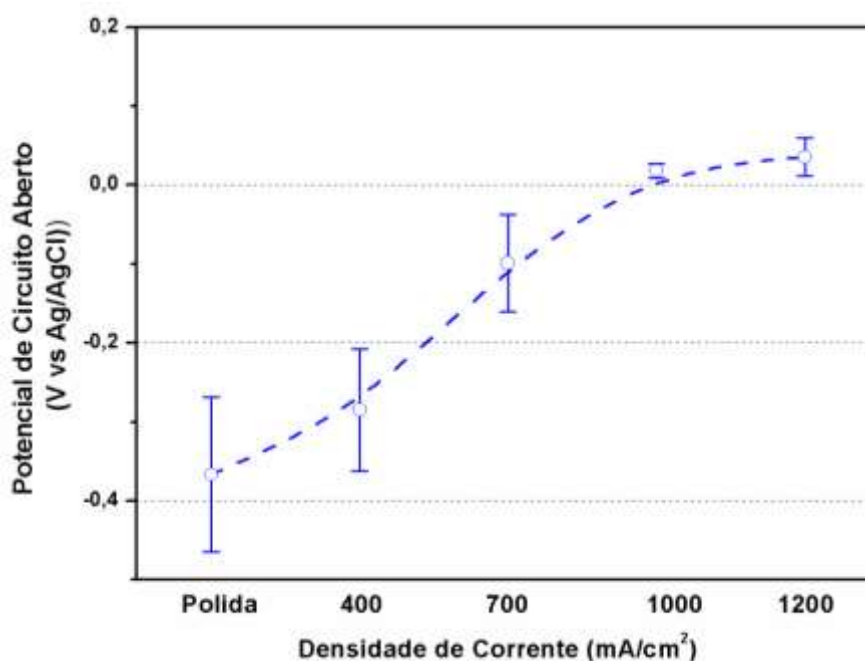


Figura 23 - Variação do potencial de circuito aberto (OCP) vs Ag/AgCl das amostras oxidadas e do titânio polido.

A figura 24 mostra o resultado do ensaio potenciodinâmico realizado nas amostras oxidadas. O gráfico, mostrando as curvas de Tafel, foi plotado com a densidade de corrente de corrosão em escala semi-logarítmica no eixo Y e no eixo X a variação de potencial. A tabela 3 indica os valores dos parâmetros obtidos através da análise das curvas potenciodinâmicas.

As curvas indicam um deslocamento das curvas para uma região mais positiva de potencial para todas as amostras tratadas. Houve também uma redução na densidade de corrente de corrosão em todas as amostras oxidadas, com exceção da amostra oxidada com densidade de corrente de 400 mA/cm<sup>2</sup>.

O aumento do potencial de corrosão indica que a camada oxidada obtida por PEO, apresenta uma estabilidade química maior que a camada de óxido natural do titânio puro. O aumento da densidade de corrente de corrosão apresentada pela amostra de 400 mA/cm<sup>2</sup>, pode ser explicada pela grande quantidade de defeitos e poros profundos da camada oxidada nesta condição, o que pode levar a uma redução da estabilidade química da camada oxidada.

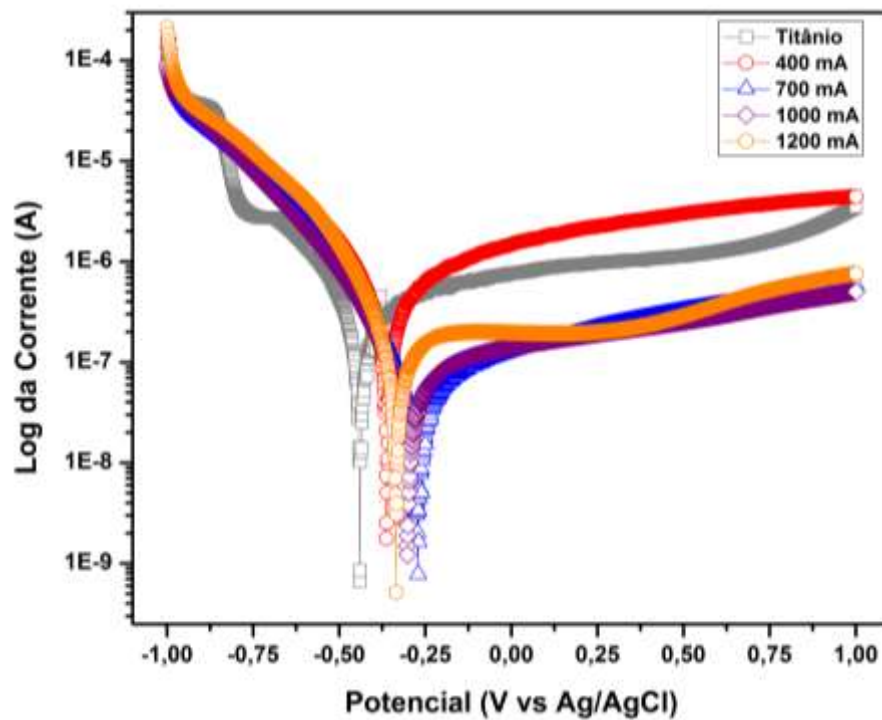


Figura 24 - Curvas potenciodinâmicas das amostras oxidadas e do titânio polido.

Tabela 3– Parâmetros obtidos das curvas potenciodinâmicas

PEO J (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ohms/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (Volts)
400	3.30E-07	1.82E+08	-0.360
700	8.63E-08	4.36E+09	-0.336
1000	6.95E-08	7.74E+09	-0.301
1200	2.43E-07	3.26E+09	-0.333
Titânio	8.80E-07	1.84E+09	-0.437

Os valores apresentados na tabela 3 indicam que a corrente de corrosão é inversamente proporcional à densidade de corrente de oxidação do processo PEO. Entretanto, o valor da corrente de corrosão atingiu o seu valor mínimo na amostra oxidada com 1000 mA/cm<sup>2</sup>. A partir deste ponto houve um aumento desta corrente, possivelmente devido à degradação da camada oxidada.

As figuras 25, 26 e 27, indicam respectivamente, o diagrama de Nyquist e os diagramas de Bode, obtidos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) realizado nas amostras oxidadas.

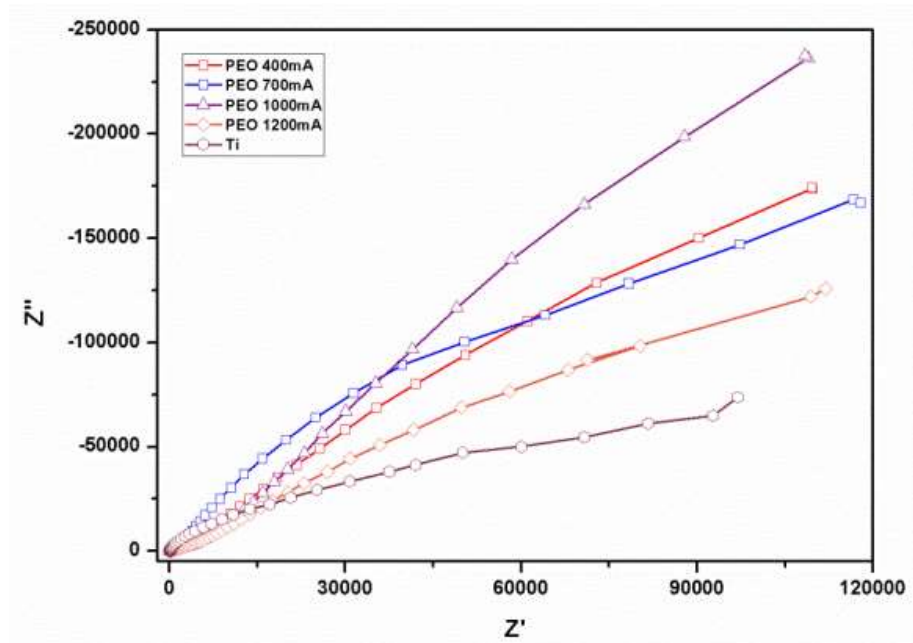


Figura 25 - Diagrama de Nyquist obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas por PEO.

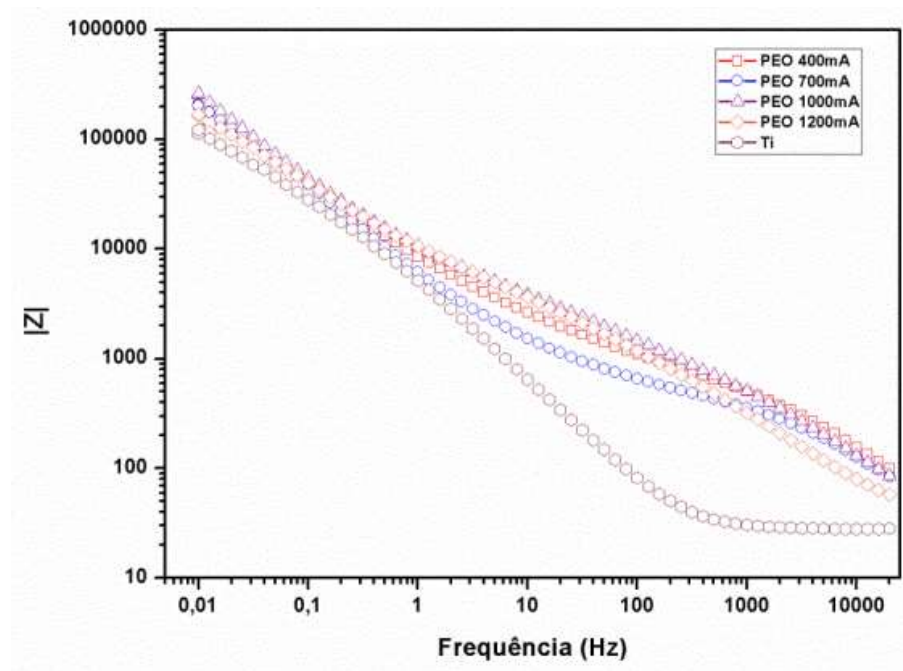


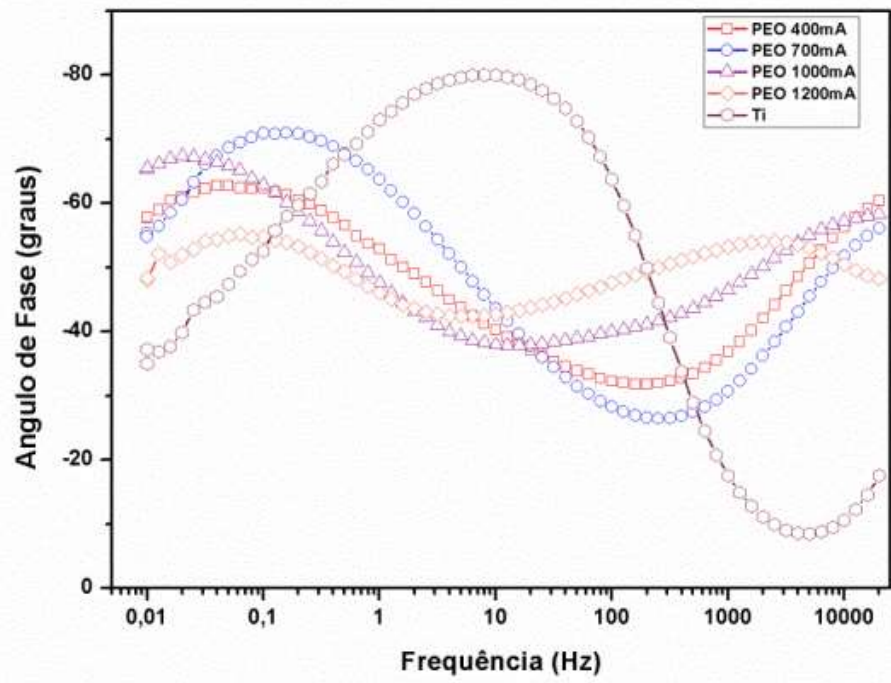
Figura 26 - Diagrama de Bode do módulo da impedância obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas por PEO.

Com objetivo de melhorar o ajuste e considerar o fato da superfície ser bastante heterogênea, para a realização da simulação do circuito elétrico equivalente, foram utilizados os Elementos de Fase Constantes ou (CPE) no lugar dos elementos capacitivos convencionais, conforme o trabalho de Shokouhfar et al. (2011).

O elemento capacitivo utilizado é expresso pela seguinte equação

$$Z_{CPE} = 1/[T(j\omega)^P]$$

Onde  $j$  é a unidade imaginária,  $T$  é constante do CPE,  $\omega$  é a frequência angular (1 rad/s) definida como  $\omega = 2\pi f$  sendo  $f$  a frequência em Hz. Variando o valor de  $P$  entre 0 e 1, o CPE irá funcionar como um resistor puro ou como um capacitor puro, respectivamente.



**Figura 27 - Diagrama de Bode do ângulo de fase obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas por PEO.**

A figura 28 mostra o circuito equivalente utilizado para a análise dos dados obtidos pela EIS. Este circuito possui duas constantes de tempo correspondentes a uma superfície composta por duas camadas distintas. Neste caso, uma camada externa porosa ( $R_p$ ) e uma camada interna compacta ( $R_b$ ). Os valores dos elementos dos circuitos equivalentes são mostrados na tabela 4. Observa-se que os valores de resistência da camada externa são muito menores que os valores da camada interna de óxido para todas as condições de oxidação, indicando uma baixa resistência a corrosão da camada externa.



A baixa resistência à corrosão da camada externa de óxido está associada à grande quantidade de poros em formato de vulcão, que permitem o contato direto do eletrólito com a camada interna de óxido, fazendo com que esta camada contribua muito pouco com a proteção contra a corrosão, como também foi observado por Cui et al. (2013).

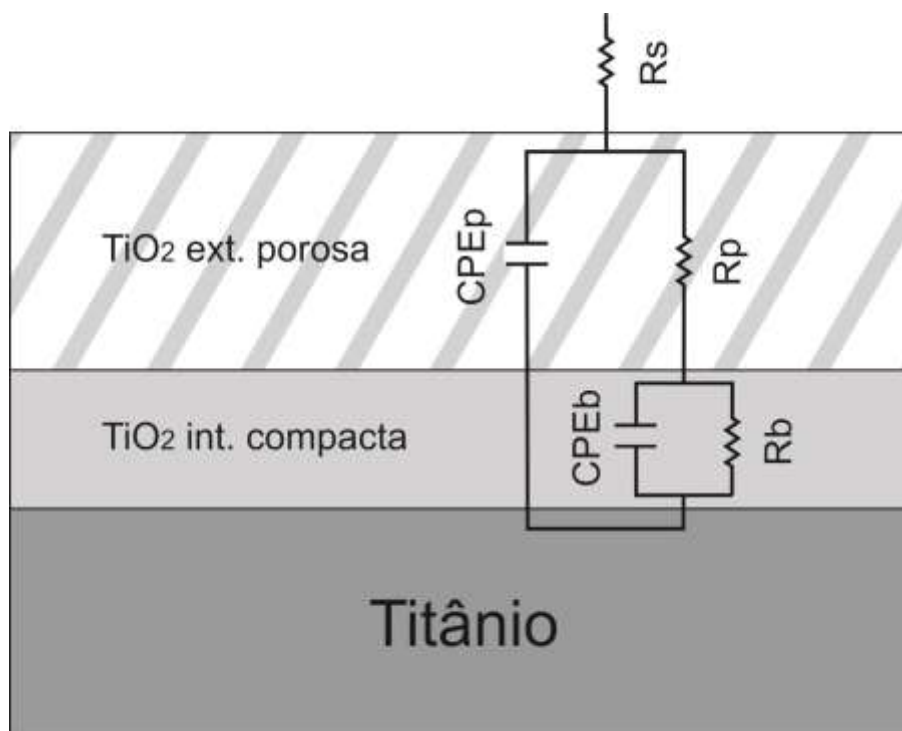


Figura 28 - Circuito equivalente utilizada para realizar a análise dos dados de EIS.  $R_s$  – Resistência do eletrólito.  $R_p$  – Resistência da camada porosa.  $R_b$  – Resistência da camada compacta.  $CPE_p$  – Capacitância da camada porosa.  $CPE_b$  – Capacitância da camada compacta.

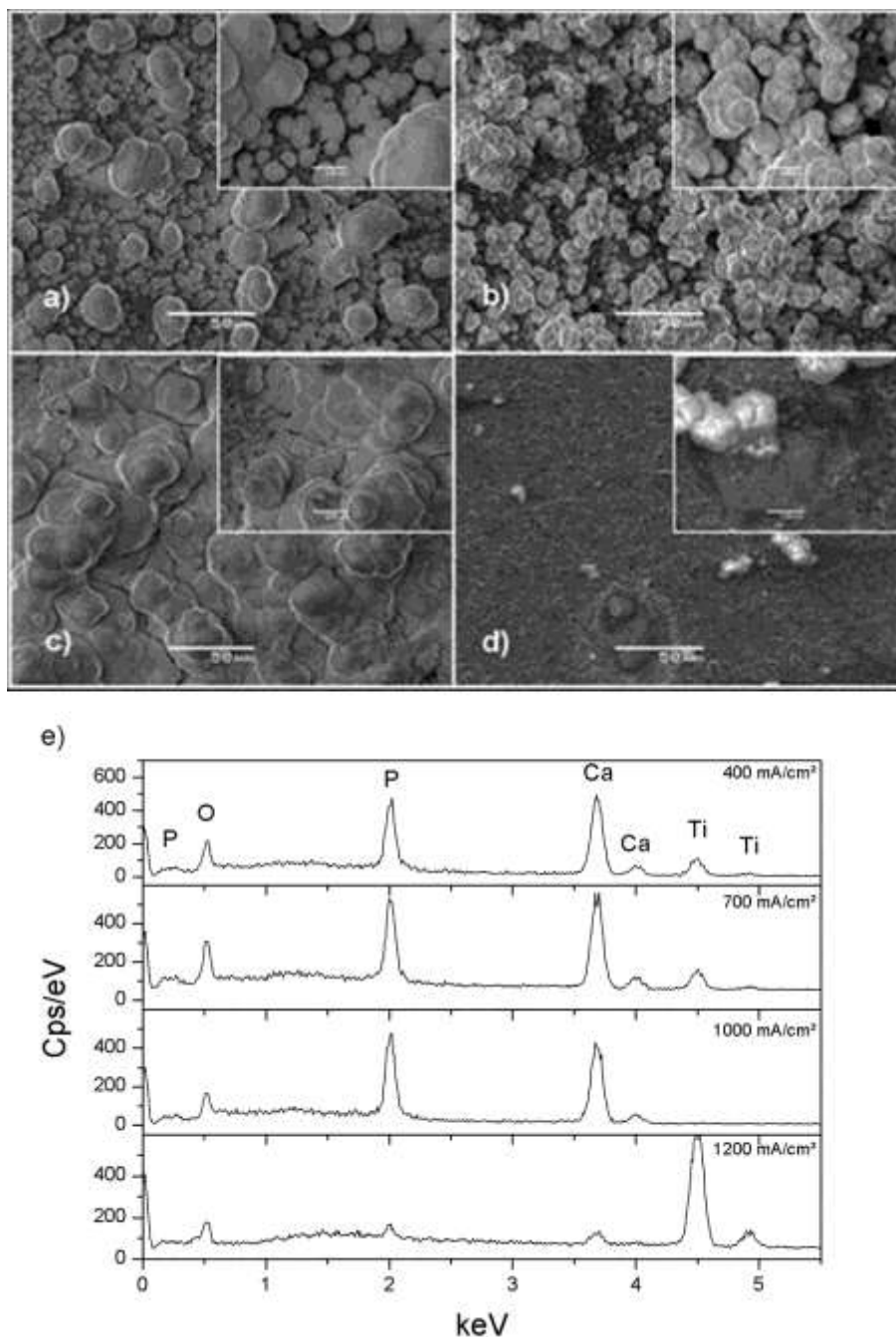
Tabela 4 - Valores de ajuste dos circuitos equivalentes

J (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$	$CPE_p$ -T	$CPE_p$ -P	$R_p$	$CPE_b$ -T	$CPE_b$ -P	$R_b$
400	9,85	6,94E-06	0,62847	1955	2,91E-05	0,69758	1,50E+07
700	8,654	5,96E-06	0,62587	983,4	2,81E-05	0,69902	1,0E+06
1000	6,543	1,09E-05	0,58379	4322	1,79E-05	0,73941	2,66E+07
1200	8,543	1,32E-05	0,62486	6062	2,14E-05	0,61436	3,53E+07

As amostras oxidadas com 1000 e 1200 mA/cm<sup>2</sup> apresentaram as maiores resistências, tanto para a camada externa quanto para a interna. Embora a amostra oxidada com 1200 mA/cm<sup>2</sup> tenha apresentado a maior resistência, a espessura da camada oxidada apresentou praticamente a metade da espessura da camada obtida com 1000 mA/cm<sup>2</sup>. Pode se atribuir a isso uma menor porosidade da camada da amostra tratada com 1200 mA/cm<sup>2</sup>.

### 4.1.3 Ensaios de Bioatividade *in vitro*

A figura 29 mostra as imagens obtidas através de MEV e acompanhadas do espectro obtido por EDS das amostras imersas em solução de SBF por 15 dias em temperatura de 36,5 °C.



**Figura 29 - Imagens de MEV obtidas após 15 dias de imersão em SBF: a) 400 mA/cm<sup>2</sup>, b) 700 mA/cm<sup>2</sup>, c) 1000 mA/cm<sup>2</sup>, d) 1200 mA/cm<sup>2</sup>) Curvas de EDS dos precipitados.**

A precipitação de agregados de Ca e P oriundos do SBF ocorreu em todas as amostras oxidadas por PEO em todas as condições. Observou-se que a amostra oxidada com 1000

$\text{mA/cm}^2$  foi completamente recoberta por estes precipitados, enquanto as amostras oxidadas com 400 e  $700 \text{ mA/cm}^2$ , não foram totalmente recobertas.

Se analisarmos os resultados de difração de raios-X vemos que as amostras oxidadas com  $1000 \text{ mA/cm}^2$  apresentam a anatase em maior quantidade. Quando comparada com o rutilo, a anatase possui uma maior compatibilidade estrutural com a hidroxiapatita, o que favorece sua nucleação (Uchida et al., 2003; Chuanbin et al., 1999).

A amostra oxidada com  $1200 \text{ mA/cm}^2$ , apresentou apenas alguns pontos esparsos de precipitação de Ca/P na superfície oxidada. O alto ângulo de contato e baixa concentração de cálcio e fósforo obtidas nesta condição de tratamento podem explicar a baixa deposição de precipitados. Na amostra de titânio polido não foi observada precipitação.

#### **4.1.4 Conclusões do estudo**

O efeito de diferentes densidades de corrente de alta intensidade foi avaliado neste estudo. Observou-se que as propriedades das camadas foram melhoradas com o aumento da densidade de corrente até o valor de  $1000 \text{ mA/cm}^2$ . Dentre estas propriedades destacam-se:

- O aumento dos diâmetros e do número de poros com o aumento da densidade de corrente,
- Aumento da espessura da camada oxidada com o aumento da densidade de corrente,
- Aumento da molhabilidade com o aumento da densidade de corrente.

Todas as camadas apresentaram os elementos cálcio e fósforo provenientes do eletrólito utilizado, entretanto a razão entre Ca/P aumentou com o aumento da densidade de corrente aplicada, assim como a quantidade do óxido cristalino anatase também aumentou.

Os resultados do ensaio de corrosão indicam que as superfícies oxidadas com 700 e  $1000 \text{ mA/cm}^2$  apresentaram as melhores propriedades de resistência à corrosão, possivelmente devido a maior espessura e integridade da camada oxidada obtidas nestas condições.

Os resultados gerais indicam que a amostra oxidada com densidade de corrente de  $1000 \text{ mA/cm}^2$  apresenta as melhores propriedades de superfície e composição química, o que influenciou positivamente no ensaio de bioatividade in vitro em SBF.

## 4.2 ESTUDO 2: INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO NA OBTENÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO

Esta etapa foi proposta com o objetivo de avaliar de maneira sistemática as diferenças nas camadas de óxido de titânio obtidas por oxidação por plasma eletrolítico em método potenciostático e galvanostático.

Para este estudo foram preparadas amostras em método potenciostático em tensões de 250, 300, 350 e 400 V por um tempo de 60 segundos e amostras galvanostáticas com densidades de corrente de 400, 550, 700 e 1000 mA/cm<sup>2</sup> por 60 segundos e com tensão limitada de 380V.

### 4.2.1 Morfologia das camadas oxidadas

A figura 30 mostra as imagens obtidas por MEV das superfícies oxidadas por PEO. Observa-se que as camadas produzidas pelo processo de oxidação apresentam características similares entre si. Todas apresentaram camadas com alta porosidade. Entretanto, observa-se que no método galvanostático a variação da densidade de corrente promoveu mudanças quase imperceptíveis entre as superfícies oxidadas. O método potenciostático, por outro lado, apresentou uma diferença maior entre as amostras oxidadas em diferentes tensões.

A porosidade aparente e a molhabilidade das superfícies foram avaliadas e são mostradas na figura 31, sendo a figura (A) para as amostras galvanostáticas e (B) para as amostras potenciostáticas.

Nas amostras galvanostáticas, a porosidade aparente se mantém próxima de 2 % enquanto o ângulo de contato permanece próximo de 90°. Nas amostras oxidadas com método potenciostático é possível observar que a porosidade aparente varia de 10 % para as amostras oxidadas com 250 V e de 2 % para as amostras oxidadas com 400 V.

O ângulo de contato também variou de maneira expressiva nas amostras oxidadas por este método, sendo obtido um ângulo de molhamento próximo a 83 ° para as amostras oxidadas com 250 V e 90 ° para as amostras tratadas com 400 V.

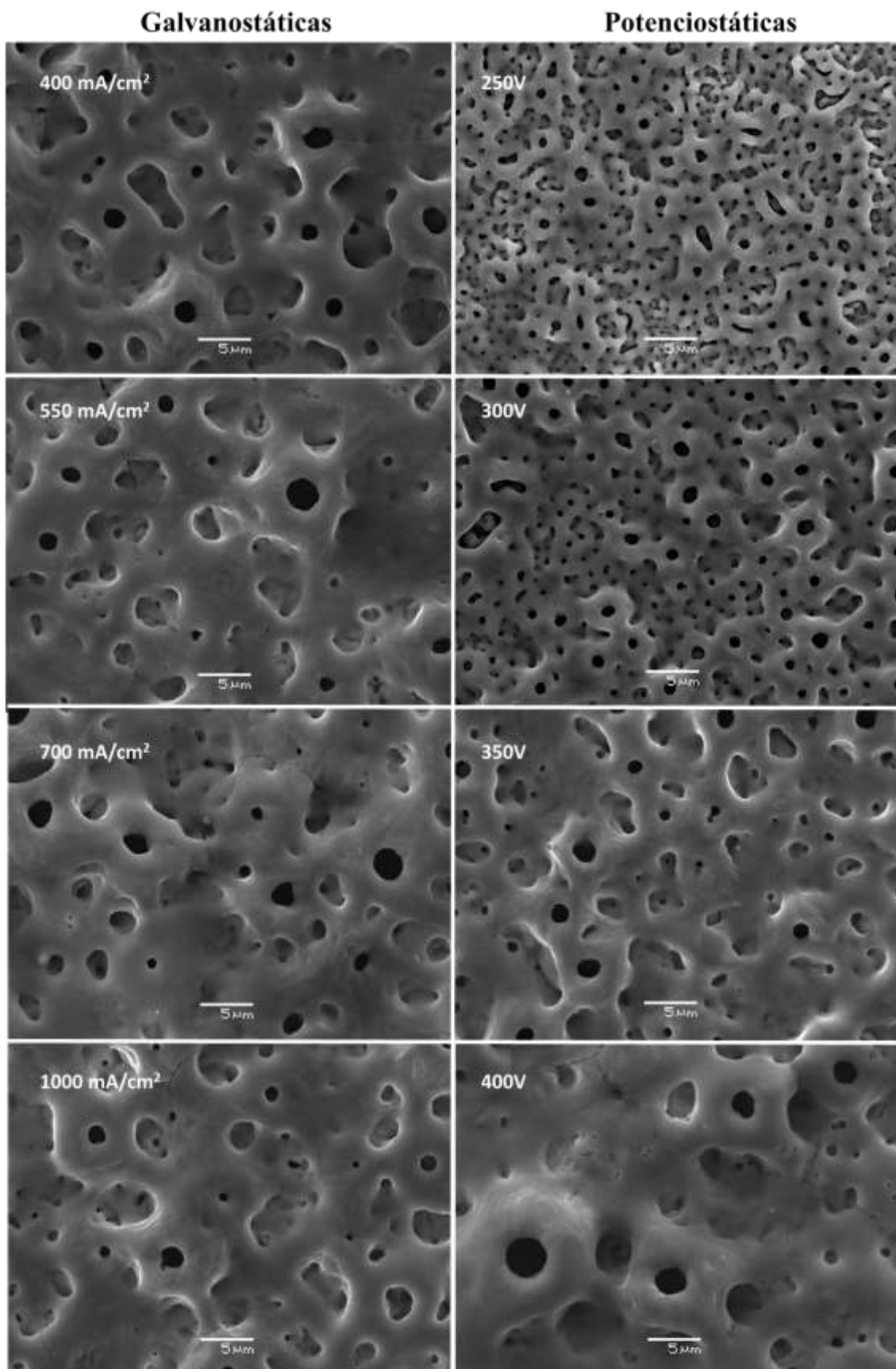


Figura 30 - Superfícies oxidadas em método galvanostático (coluna da esquerda) e potenciostático (coluna da direita).

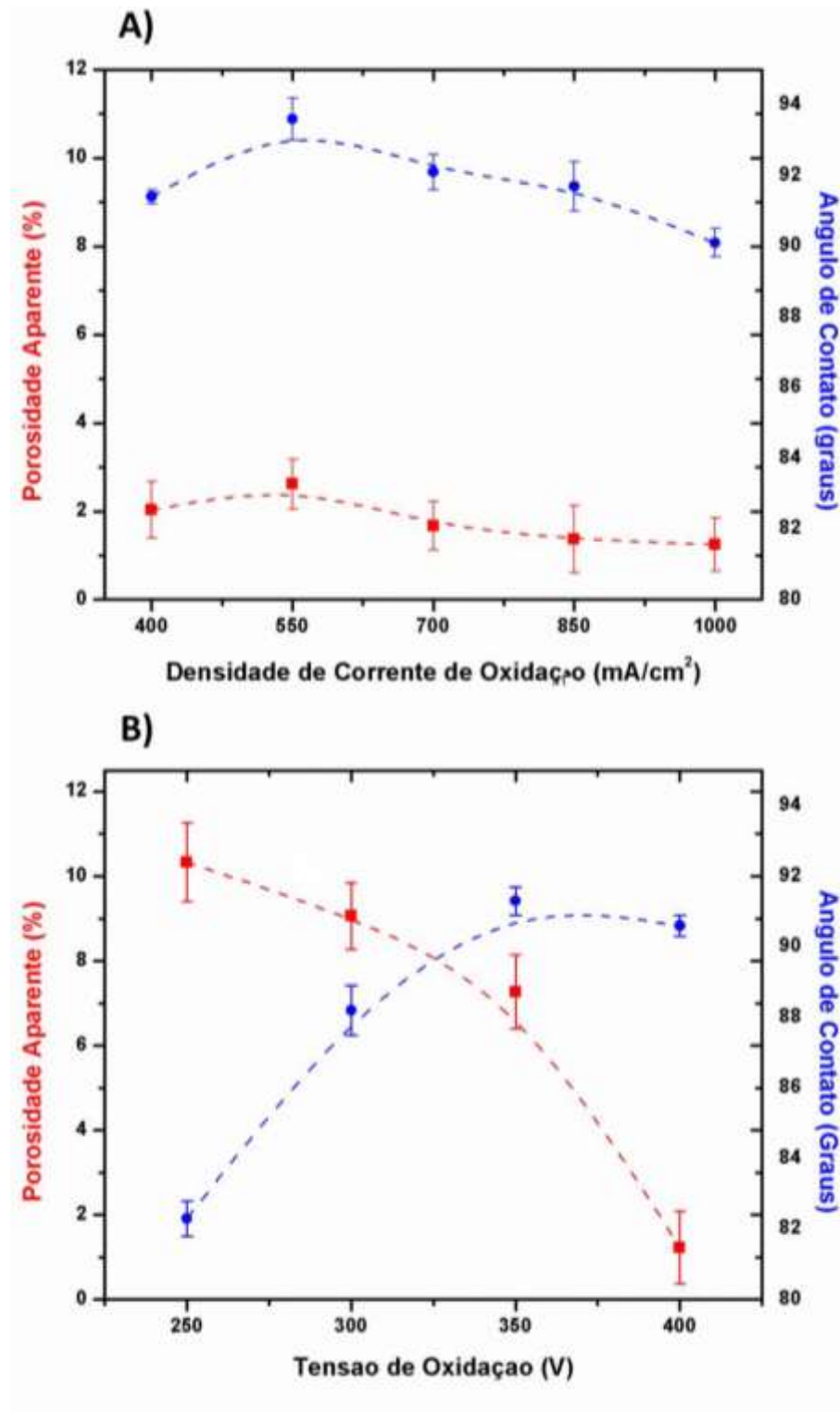


Figura 31 - Variação da porosidade aparente (azul) e ângulo de contato (vermelho) das amostras oxidadas em método Galvanostático (A) e Potenciostático (B). Ângulo de contato medido após 5 segundos.

Observa-se na figura 32 que ocorre um aumento da rugosidade média com o aumento da tensão de oxidação aplicada, conforme observado nos trabalhos de Zhu et al. (2001) e Kuromoto et al. (2007).

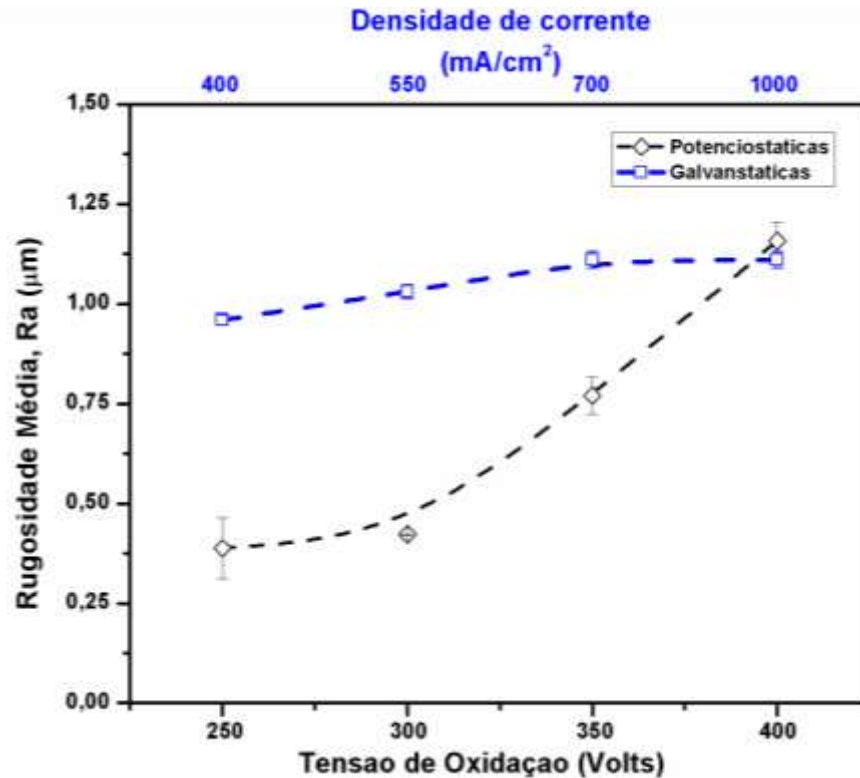


Figura 32 - Variação da rugosidade em função da tensão de oxidação (Potenciostáticas) e da densidade de corrente (Galvanostáticas).

Durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico ocorre um aumento da espessura da camada oxidada devido às reações eletroquímicas descritas anteriormente. Com o aumento da espessura, a resistência elétrica aumenta, aumentando o potencial necessário para que ocorra a quebra da barreira dielétrica do óxido. Levando a um aumento na intensidade das descargas elétricas e por consequência, aumentado o tamanho dos poros e da rugosidade (Li et al. 2004).

Para as amostras oxidadas em método galvanostático com a tensão de oxidação limitada à 380 V, observou-se um aumento muito discreto na rugosidade média com o aumento da densidade de corrente de oxidação.

Estes resultados são compatíveis com os obtidos no trabalho de Zhu et al. (2001), onde a rugosidade média apresentou pequena variação em função da densidade de corrente (5 e 7 mA/cm<sup>2</sup>) e apresentou maiores variações quando a tensão de oxidação máxima foi variada (330 a 375 V), indicando que a variação da densidade de corrente tem uma influência muito pequena na rugosidade da camada oxidada.

Os resultados dos ensaios de difração de raios-X são mostrados nos gráficos A e B da figura 33. Os difratogramas obtidos nas amostras galvanostáticas (Fig. 33 A) indicam a

presença dos óxidos anatase e rutilo, além da presença do titânio, em todas as densidades de corrente de oxidação.

Entretanto, para as amostras oxidadas com método potenciostático, existe uma variação maior da estrutura cristalina do óxido com a variação da tensão de oxidação. As amostras oxidadas com tensão de 250 e 300 V apresentam uma quantidade menor do óxido rutilo quando comparado com as amostras oxidadas com 350 e 400 V. Esta redução é evidenciada pela redução da intensidade dos picos associados ao rutilo nas posições de 26 ° e 36 °.

Esta diferença entre as amostras galvanostáticas e potenciostáticas está associada diretamente à tensão de oxidação aplicada. Como, nas amostras galvanostáticas, a tensão de oxidação foi limitada a um valor de 380 V, houve muito pouca variação entre as amostras.

Comparando estes resultados com o Estudo 1, onde a tensão de oxidação foi limitada em 600 V mas com tempo de oxidação reduzido (15 s), nota-se que no primeiro estudo houve uma variação grande entre as amostras oxidadas não somente na estrutura cristalina mas como nas outras propriedades avaliadas.

O surgimento destes óxidos cristalinos ocorre devido às reações entre os íons de  $Ti^{4+}$  e  $OH^-$  do eletrólito sobre o efeito das altas temperaturas e pressões encontradas no interior dos canais de plasma durante o processo de oxidação.

A formação da anatase ocorre antes da formação do rutilo, devido à temperatura dos estágios iniciais do processo PEO ser mais baixa. Entretanto, com o início do faiscamento e subsequente aumento da sua intensidade e temperatura nas regiões próximas aos canais de plasma, a anatase se transforma em rutilo. Este aumento da temperatura pode estar associado também ao aumento do tempo de tratamento de oxidação, tensão ou densidade de corrente elétrica (Durdu e Usta, 2014).

No trabalho de Souza et al. (2011), a estrutura cristalina das camadas oxidadas através de método galvanostático com densidade de corrente de 150 e 300 mA/cm<sup>2</sup> apresentou diferenças na quantidade de rutilo, sendo que na amostra com menor densidade de corrente, este óxido apresentou baixa quantidade e na amostra com maior densidade a presença deste óxido foi maior.



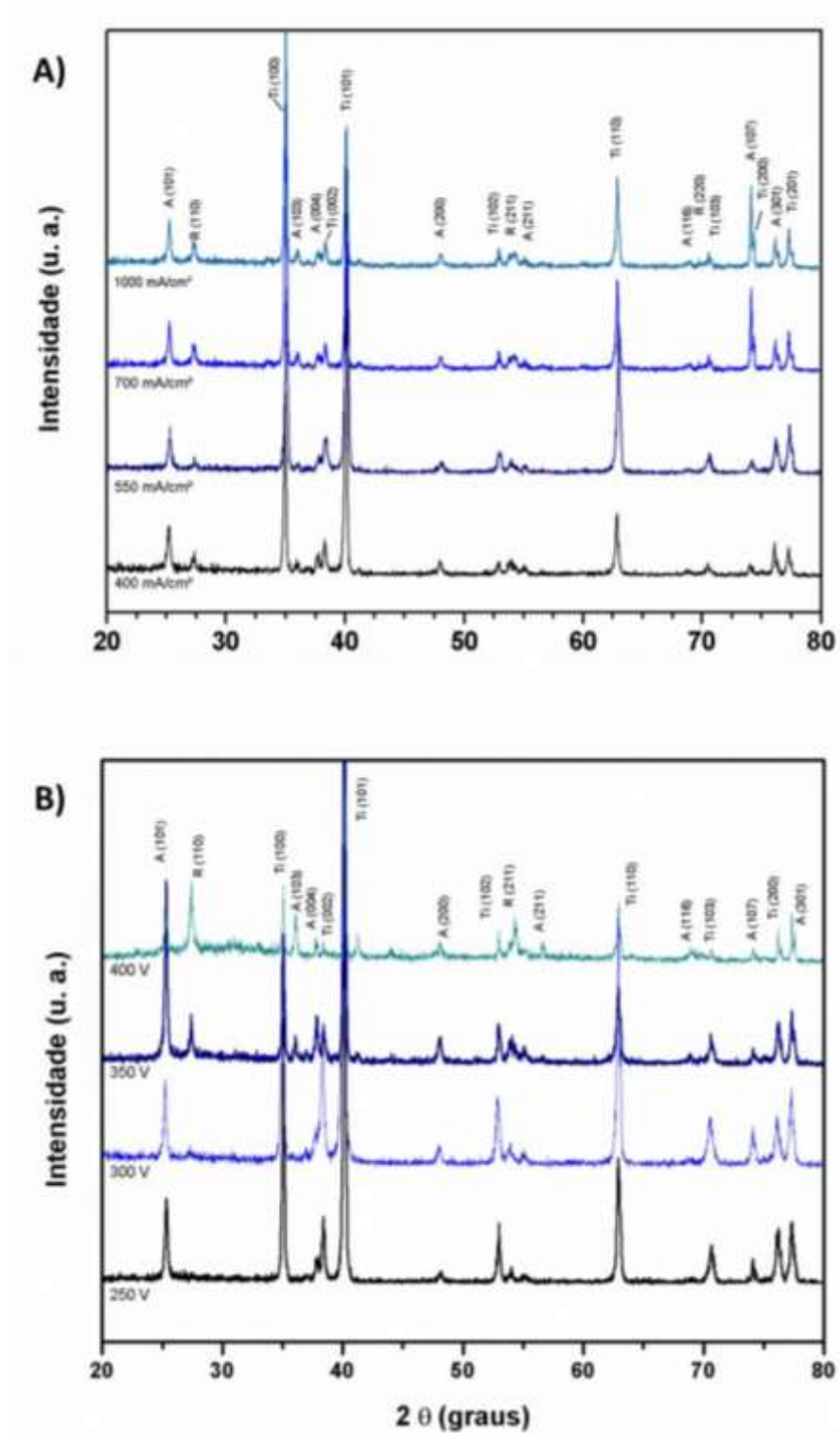


Figura 33 - Difratogramas das amostras oxidadas em método Galvanostático (A) e Potenciostático (B).

Entretanto, como a menor densidade de corrente utilizada no Estudo 2 (400 mA/cm<sup>2</sup>), houve energia térmica suficiente para a transformar uma parcela do óxido anatase em rutilo em todas as condições oxidadas.

Nas amostras produzidas pelo método galvanostático, a morfologia da superfície, a porosidade aparente, a rugosidade, a molhabilidade, bem como a estrutura cristalina não variaram significativamente com a densidade de corrente. Entretanto, de acordo com os estudos apresentados anteriormente, as superfícies produzidas por este método têm as condições necessárias para promoverem a osseointegração. Com relação às amostras produzidas pelo método potencioestático, observou-se que a tensão de oxidação exerce uma influência muito maior nas propriedades da camada do óxido produzida por PEO. A rugosidade, a molhabilidade e a quantidade da fase rutilo aumentaram com a tensão aplicada, enquanto que a porosidade diminuiu. Apesar de apresentar o melhor resultado de rugosidade e cristalinidade, as amostras produzidas a 400 V apresentam a menor porosidade e uma baixa molhabilidade.

#### **4.2.2 Conclusões do estudo**

O efeito de diferentes densidades de corrente e da tensão de oxidação nas propriedades da camada de óxido foram avaliadas neste estudo.

Observou-se que a molhabilidade da camada oxidada produzida por PEO galvanostática não apresentou grande variação quando oxidada em diferentes densidades de corrente. O mesmo foi observado para a porosidade e rugosidade.

Todas as amostras oxidadas galvanostaticamente apresentaram uma estrutura cristalina composta por anatase e rutilo. Nas amostras potencioestáticas, a fase rutilo aparece acima de 350 V, onde a energia térmica de formação do óxido é maior.

Podemos concluir que as propriedades da camada de óxido podem ser controladas somente no método potencioestático, onde é controlada a energia envolvida na oxidação. Portanto, nos estudos subsequentes, adotamos somente o método potencioestático.

### 4.3 ESTUDO 3: EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DA CAMADA DE ÓXIDO DE TITÂNIO CONTENDO CÁLCIO E FÓSFORO OBTIDO POR OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO.

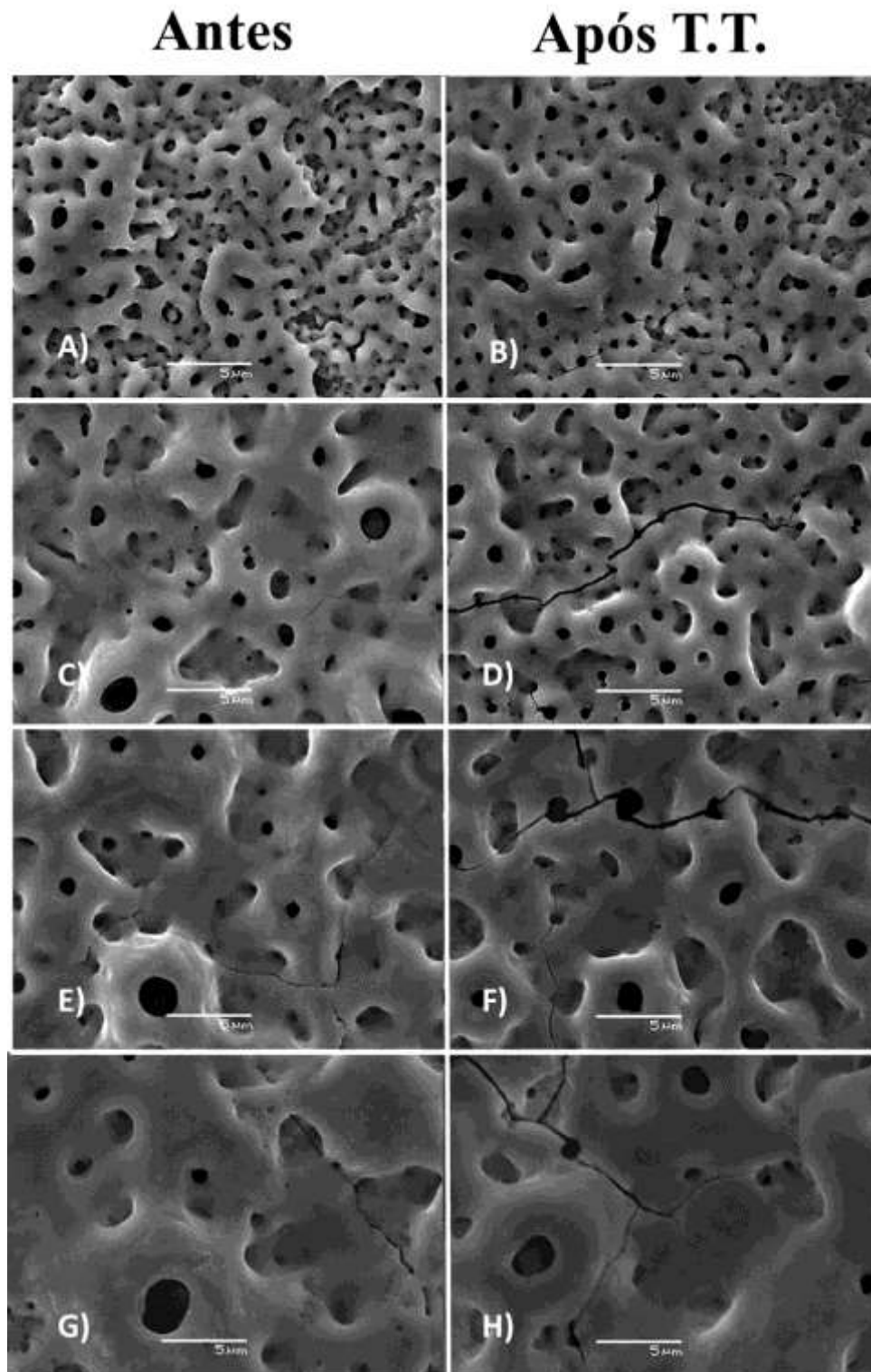
Este estudo foi proposto com o objetivo de avaliar a influência do tratamento térmico posterior ao tratamento por plasma eletrolítico, nas propriedades de superfície e de desgaste. As amostras foram oxidadas potenciostaticamente com tensões de 250, 300, 350 e 400 V por um tempo de 60 segundos. A corrente máxima durante o processo foi limitada em 2 A.

O tratamento térmico foi realizado em temperatura de 600 °C pelo período de uma hora, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após o término do tempo de tratamento, as amostras foram resfriadas dentro do forno com um resfriamento lento (1 °C/min). A temperatura de 600 °C foi selecionada por ser a temperatura onde há o início da transformação da anatase em rutilo (Hanaor e Sorrel, 2011) e ficando abaixo de 800 °C, evita-se a formação de trincas extensas na camada de óxido, como observado por Jin et al. (2008).

#### 4.3.1 Morfologia e microestrutura das camadas oxidadas

As superfícies apresentaram uma camada de óxido de titânio com estrutura porosa para todas as condições de tensão aplicada. A quantidade de poros diminuiu enquanto que o diâmetro dos poros aumentou com o aumento da tensão, conforme mostrado na figura 34 (a, c, e, g). A porosidade da camada oxidada é típica do processo PEO em titânio. A formação destes poros está relacionada com a liberação de gases através do material fundido produzido através da alta temperatura gerada pelos canais de plasma. O aumento do diâmetro dos poros está associado com o aumento da energia de descarga canais de plasma durante o processo de oxidação (Shokouhfar et al. 2012).

Nas camadas oxidadas com tensões de 300 V, 350 V e 400 V, foi observado a presença de trincas na superfície do óxido. Estas trincas, entretanto, aparecem apenas na camada superficial do óxido de titânio. Nas amostras submetidas ao tratamento térmico, observou-se um aumento no tamanho das trincas e também na quantidade das mesmas.



**Figura 34 -** Imagens da superfície das amostras oxidadas. A coluna da esquerda mostra as amostras tratadas com 250 V (A), 300 V (C), 350 V (E) e 400 V (G) antes do tratamento térmico e a coluna da direita mostra as amostras tratadas com 250 V (B), 300 V (D), 350 V (F) e 400 V (H).

Segundo Cheng et al. (2013), as trincas observadas nas amostras não submetidas ao tratamento térmico ocorrem devido ao acúmulo de tensões residuais na camada de óxido durante o processo de oxidação. As trincas maiores, observadas nas amostras após o

tratamento térmico são formadas, possivelmente, devido à cristalização do óxido de titânio amorfo presente na camada oxidada, o que resulta em um aumento de tensões internas na camada oxidada gerada pelo aumento do volume relativo devido ao rearranjo dos átomos, e também pela diferença no coeficiente de expansão térmica entre os mesmos (Burns et al., 1989; Siva Rama et al., 2007).

As imagens da seção transversal da camada oxidada são mostradas na figura 35. Observa-se que a camada oxidada é composta por uma camada interna e compacta e por uma camada externa e porosa, similar ao mostrado no Estudo 1.

É possível observar nas amostras oxidadas com 300 V, 350 V e 400 V e submetidas ao tratamento térmico, que as trincas observadas na superfície da camada são profundas o suficiente para atingir o substrato de titânio (Fig. 35).

A figura 36 mostra a variação da espessura da camada oxidada nas diversas condições de tensão e tratamento térmico. A espessura da camada oxidada aumentou com o aumento da tensão de oxidação, com valores médios entre 1,8 e 8,2  $\mu\text{m}$  para as amostras oxidadas com 250 e 400 V, respectivamente. Estes resultados são compatíveis com os resultados obtidos por Shokouhfar et al. (2012) e Tao et al. (2009). Nossos resultados mostraram que o tratamento térmico não promoveu alterações significativas na espessura da camada oxidada por PEO.

A composição química da camada oxidada foi avaliada utilizando o MEV/EDS na superfície e na seção transversal das amostras. A figura 37 mostra a razão entre o Cálcio e o Fósforo presentes na superfície da camada oxidada. A região hachurada representa a faixa de variação da razão Ca/P presente no tecido ósseo. A razão Ca/P apresenta uma grande variação com o aumento da tensão de oxidação, principalmente entre as tensões de 300 V e 350 V. A razão Ca/P permaneceu acima da encontrada no tecido ósseo apenas para tensões acima de 300 V. A realização do tratamento térmico, entretanto não promoveu mudanças significativas na razão Ca/P na camada oxidada.

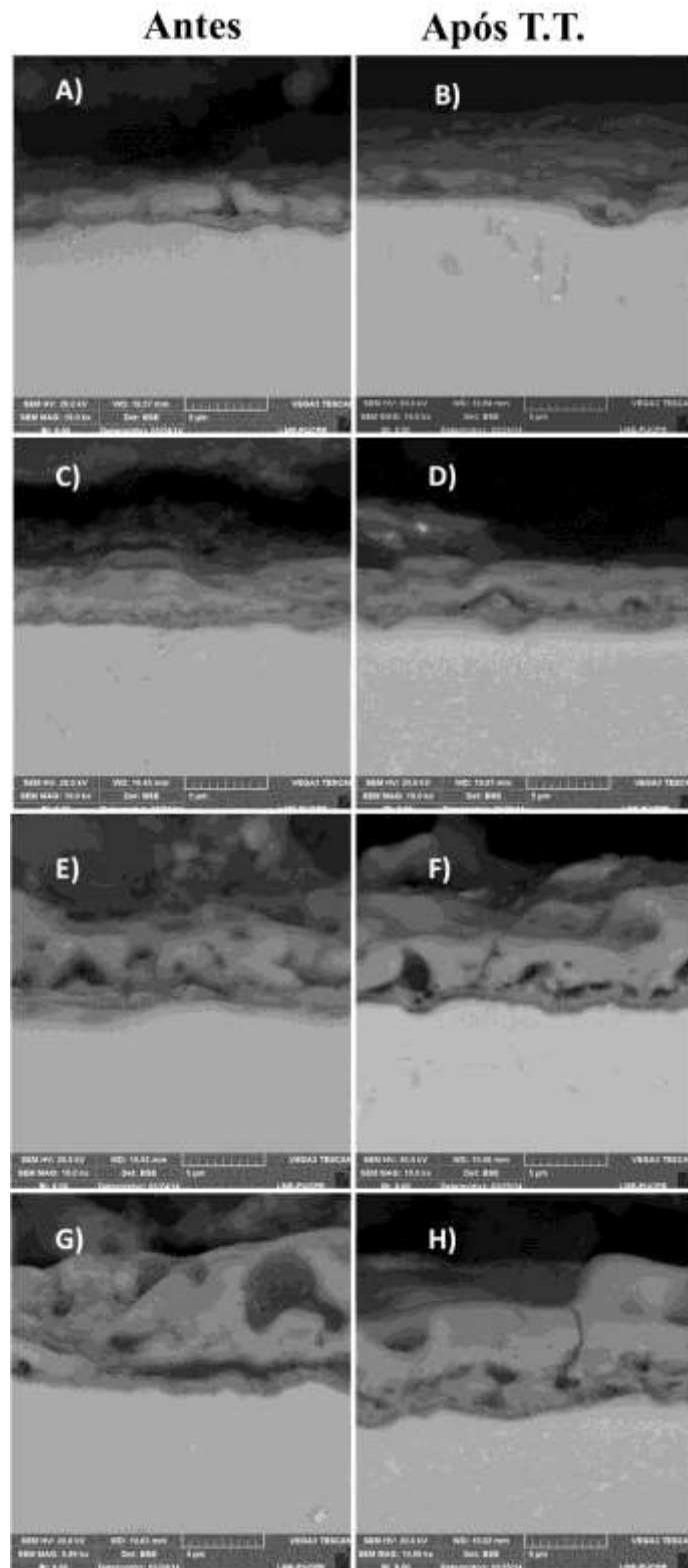


Figura 35 - Imagens das seções transversais das amostras oxidadas. A coluna da esquerda apresenta as amostras tratadas com 250 V (A), 300 V (C), 350 V (E) e 400 V (G) antes do tratamento térmico e a coluna da direita mostra as amostras tratadas com 250 V (B), 300 V

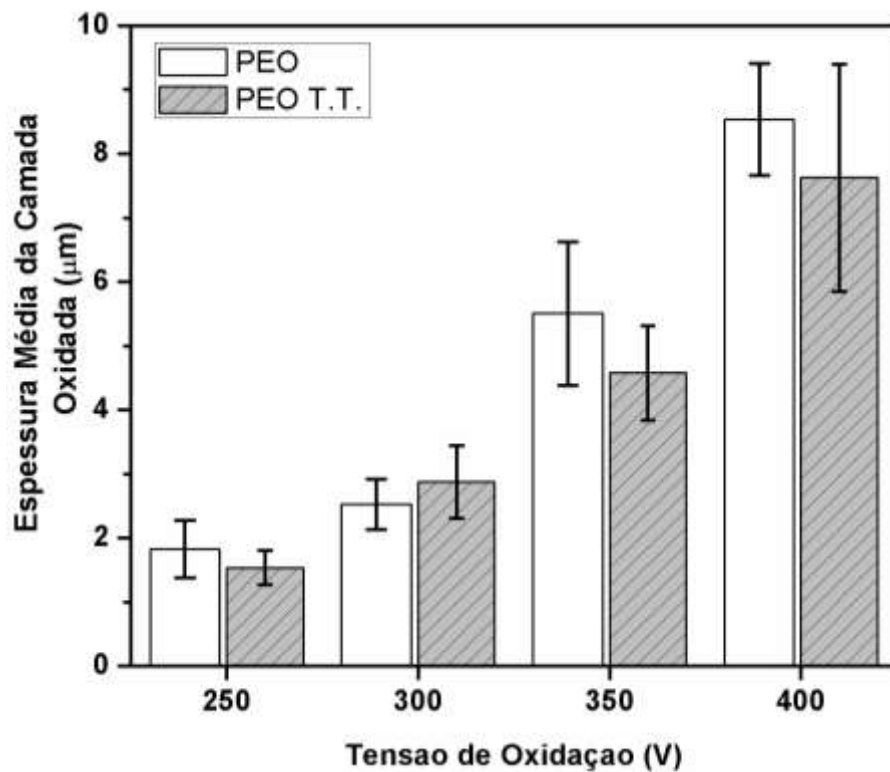


Figura 36 - Espessura média da camada de óxido de titânio produzida com diferentes tensões, com e sem tratamento térmico.

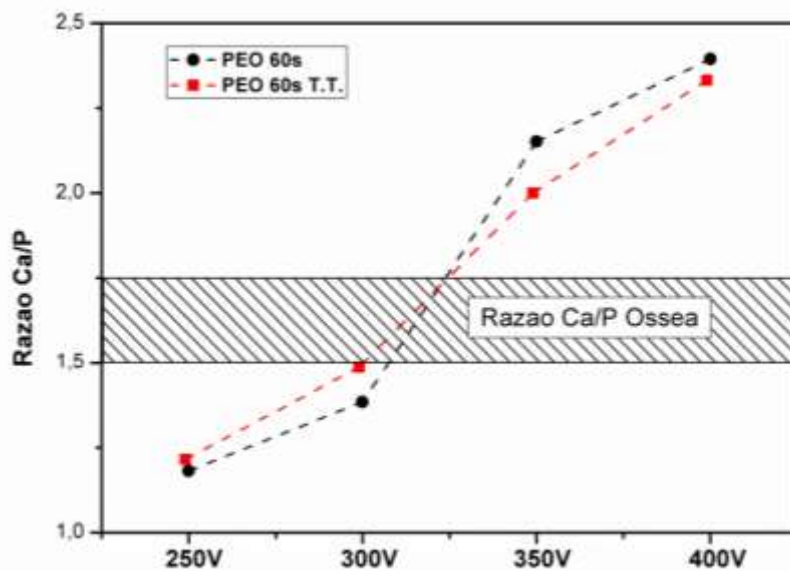


Figura 37 - Razão Ca/P presente na superfície da camada oxidada nas diferentes tensões aplicadas, com e sem tratamento térmico. A região hachurada indica a faixa de variação da relação Ca/P presente nos tecidos ósseos.

As figuras 38 e 39 mostram os espectros de EDS em pontos selecionadas nas imagens da seção transversal, e uma tabela quantificando os principais elementos detectados em cada ponto das amostras oxidadas com e sem tratamento térmico. Nos quatro pontos analisados na

seção transversal, é possível observar que a concentração dos elementos titânio, oxigênio, cálcio e fósforo variam dependendo da região onde foi feita a análise.

Na região próxima da superfície (ponto 1), observa-se uma quantidade maior de cálcio, corroborando com a análise superficial realizada. Entretanto, ao realizarmos a análise em regiões mais profundas da camada nota-se uma alteração na quantidade de elementos. Na camada compacta de óxido (ponto 3), a razão Ca/P diminui, indicando um aumento na proporção de fósforo em relação ao cálcio.

Este aumento do teor de fósforo na região mais próxima do substrato pode ser explicado devido à carga negativa dos íons de  $\text{PO}_4^{-3}$ , que faz com que estes íons se aproximem do titânio quando é aplicada a tensão durante o processo de oxidação. No início da formação da camada de óxido estes íons de fósforo acabam sendo incorporados na mesma. Com o início dos micro-arcos, os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  próximos da interface óxido-eletrólito são incorporados em maior quantidade durante a solidificação do óxido na região próxima aos canais de plasma, devido à sua maior mobilidade (Abassi, 2011).

Os resultados das análises de EDS da seção transversal das amostras tratadas termicamente apresentaram resultados similares aos obtidos para as amostras não submetidas ao tratamento. Isso confirma o resultado obtido na análise da superfície (topo) das amostras e que o tratamento térmico não tem influência sobre a composição química das camadas oxidadas.



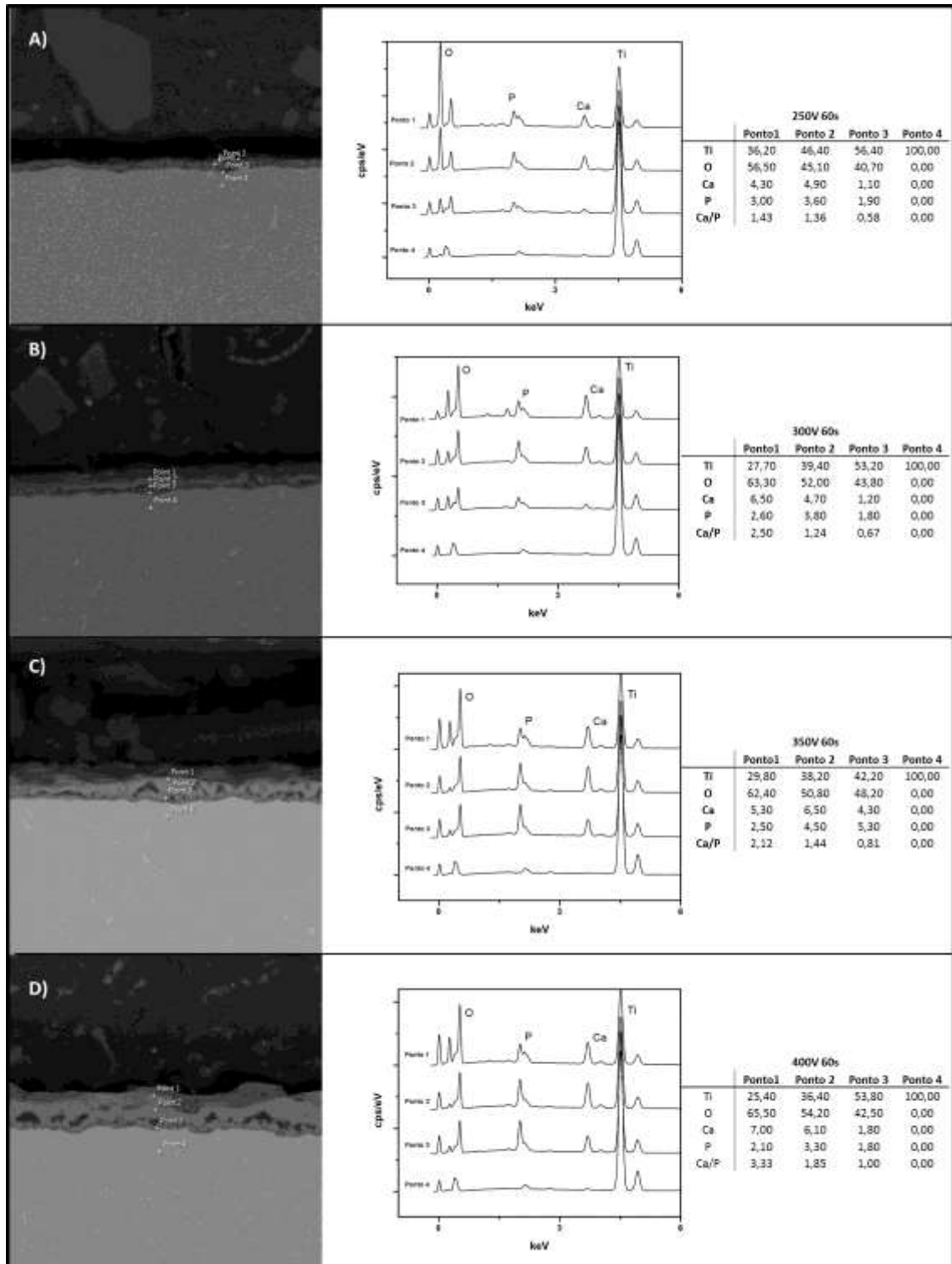


Figura 38 - Análise química, obtida por EDS, da seção transversal das camadas oxidadas com 250 V (A), 300 V (B), 350 V (C) e 400 V (D) antes do tratamento térmico.

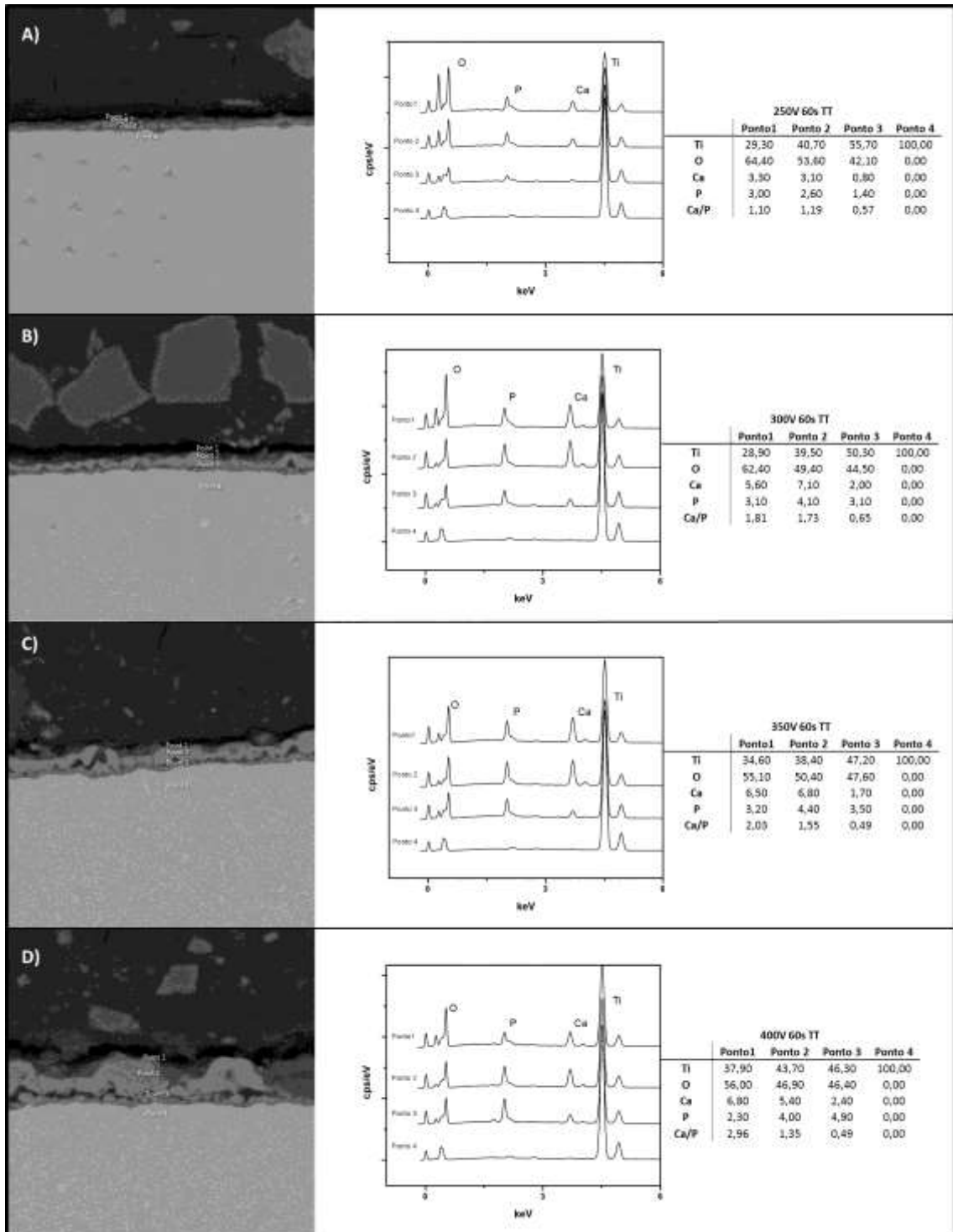
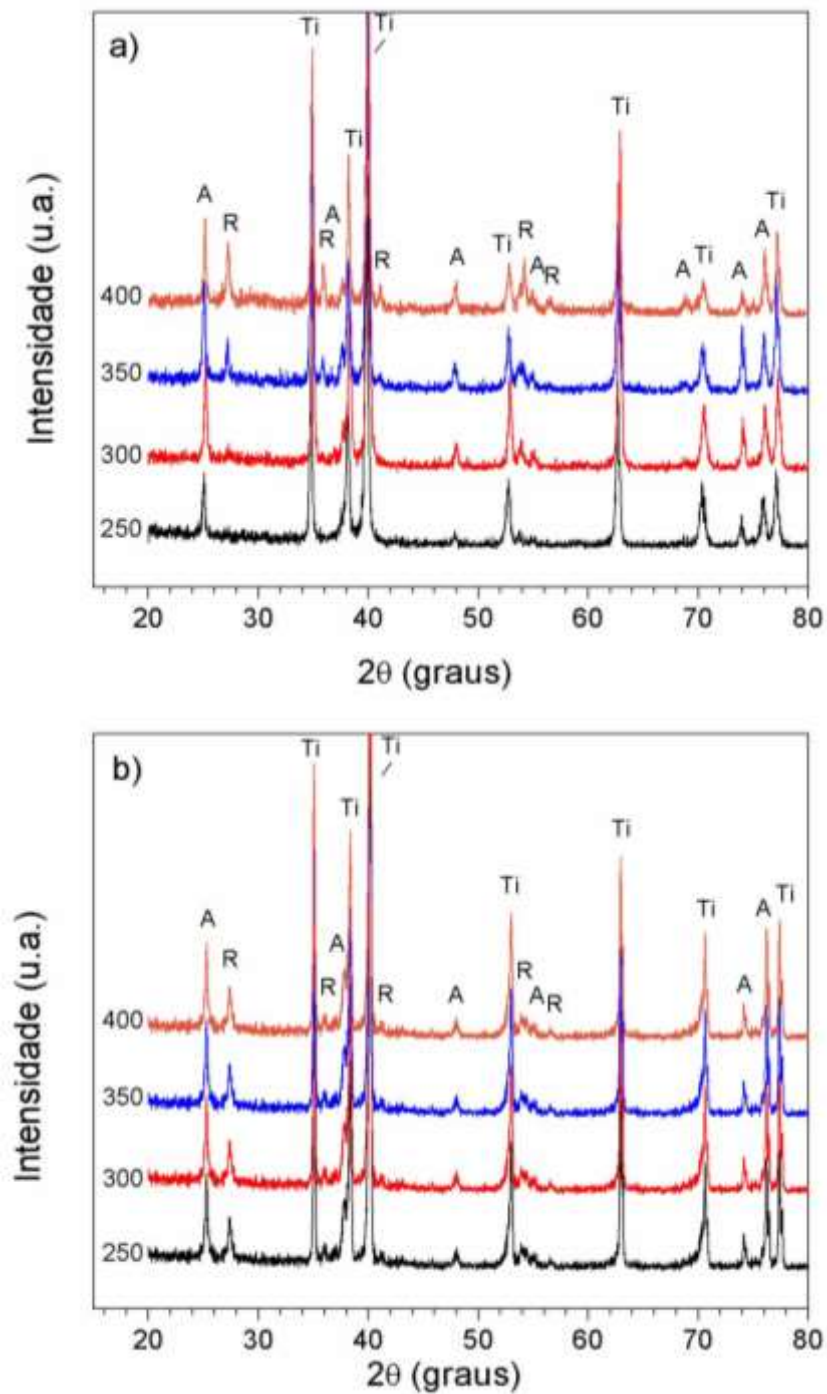


Figura 39 - Análise química, obtida por EDS, da seção transversal das camadas oxidadas com 250 V (A), 300 V (B), 350 V (C) e 400 V (D) depois do tratamento térmico.

Os espectros de difração de raios-X das amostras oxidadas são mostrados na figura 40 (a), e para as amostras oxidadas e submetidas ao tratamento térmico na figura 40 (b). Todas as curvas mostram os picos referentes ao titânio do substrato e da camada oxidada. Os picos referentes aos óxidos cristalinos anatase e rutilo também são observados.



**Figura 40 - Difractogramas de Raios-X para as amostras oxidadas antes (a) e depois (b) do tratamento térmico. As letras A, R e T se referem às fases Anatase, Rutilo e Titânio respectivamente.**

A fase Rutilo aparece na camada oxidada somente para condições de oxidação que envolvem alta energia, ou seja altas tensões aplicadas (350 e 400 V), gerando uma maior temperatura local e conseqüentemente sua cristalização. Essa fase também aparece após o tratamento térmico, que possibilita a transformação da fase amorfa em Rutilo. A

transformação da fase Anatase em Rutilo só ocorre em temperaturas acima de 800 °C (Jin et al., 2008).

Para as amostras oxidadas com as tensões de 350 V e 400 V, não houve alteração significativa na microestrutura com o tratamento térmico, pois quanto maior a tensão de oxidação, maior é a energia para a transformação do óxido amorfo em rutilo.

A rugosidade média aumentou com o aumento da tensão de oxidação, conforme mostrado na figura 41. Apesar da formação das trincas observadas nas amostras submetidas ao tratamento térmico, não houve uma modificação significativa entre os grupos submetidos ou não ao tratamento térmico. Os resultados obtidos por Bowers et al. (1992) indicam que amostras de titânio com rugosidade próxima a 0,9  $\mu\text{m}$  apresentaram melhor adesão de células osteoblásticas. Elias et al. (2008a) observaram que implantes submetidos ao processo de oxidação por plasma eletrolítico e com rugosidade média de  $0,87 \pm 0,14 \mu\text{m}$  apresentaram maior torque de remoção quando implantados em tíbias de coelhos.

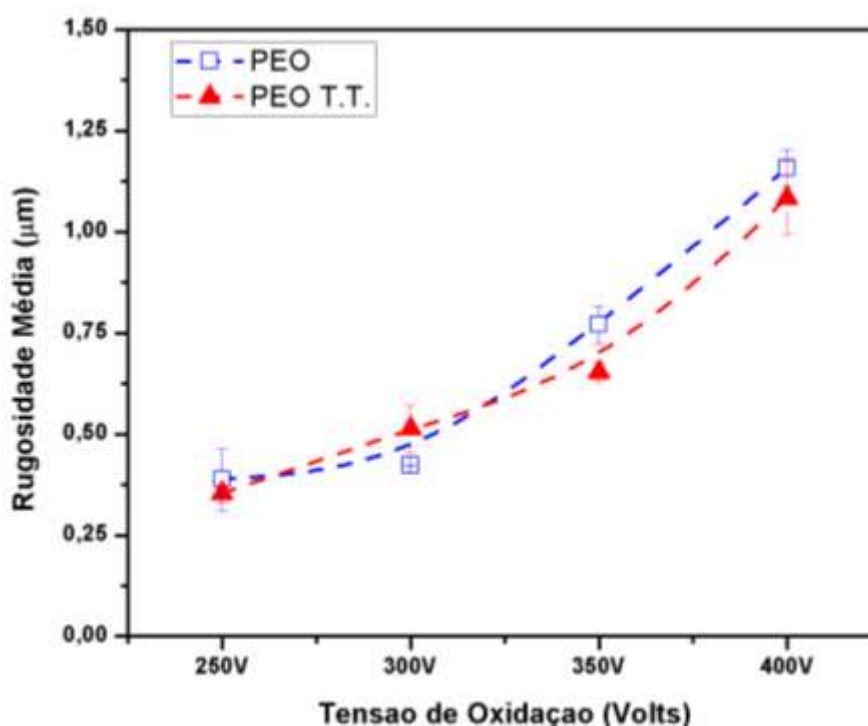


Figura 41 - Variação da rugosidade em função da tensão de oxidação e do tratamento térmico posterior.

Sul et al. (2003) realizaram uma comparação entre diferentes superfícies tratadas através de PEO com valores de rugosidade média variando entre 0,96 a 1,03  $\mu\text{m}$  e como controle utilizou amostras usinadas com  $R_a = 0,83 \mu\text{m}$  e a espessura da camada oxidada variou de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos após um período de seis semanas de implantação em tíbias de coelho indicaram que as superfícies oxidadas com  $R_a > 0,97 \mu\text{m}$  e com espessura

de camada entre 0,6 e 1  $\mu\text{m}$  apresentaram os maiores torques de remoção, indicando uma ligação mais forte entre o osso e a superfície do implante.

De acordo com Wennerberger e Albrektsson (2009), existem diversos trabalhos que mostram que o aumento da rugosidade promove uma melhora significativa na resposta de osteointegração, entretanto a comparação entre estes trabalhos deve ser realizada com muita cautela, pois as técnicas para se determinar a rugosidade das superfícies são diferentes, o que pode levar a interpretações errôneas.

A comparação da resposta biológica do organismo entre implantes submetidos a diferentes tratamentos também não é simples. Um tratamento aplicado para promover apenas o aumento da rugosidade pode, de alguma maneira, alterar outras propriedades físicas ou químicas da superfície. Além disso, modificações na microtopografia da superfície também promovem alterações topográficas de ordem nanométrica, mesmo que de maneira não planejada. Estas alterações na nanotopografia da superfície podem afetar diretamente na osteointegração e no sucesso clínico do implante (Wennerberger e Albrektsson, 2009).

Os nossos resultados de rugosidade mostraram que para este eletrólito, a tensão de oxidação deve ser aplicada entre 350 e 400 V para se obter uma  $R_a$  próxima a considerada ideal, ou seja, próxima de 0.9  $\mu\text{m}$ .

Os resultados de molhabilidade são mostrados na figura 42. É possível notar que o ângulo de contato diminui com o tempo e com a tensão aplicada (exceto para a tensão de 300 V). Após o tratamento térmico, houve uma redução significativa dos valores do ângulo de contato, para todas as tensões, sendo que para a amostra de 300 V, a redução foi mais significativa. Além do efeito de capilaridade promovido pelas trincas geradas no tratamento térmico, a mudança da estrutura cristalina exerce um papel importante no espalhamento da água na superfície da amostra. Se a alteração na molhabilidade fosse um efeito somente da presença de trincas, a redução no ângulo de contato com o tratamento térmico deveria ser aproximadamente constante para as amostras de 300 a 400 V. Por possuírem estruturas cristalinas diferentes e planos preferenciais expostos, a anatase está associada a uma menor entalpia de superfície e menor energia de superfície (maior ângulo de contato), quando comparado com o rutilo (Hanaor e Sorrel, 2011).

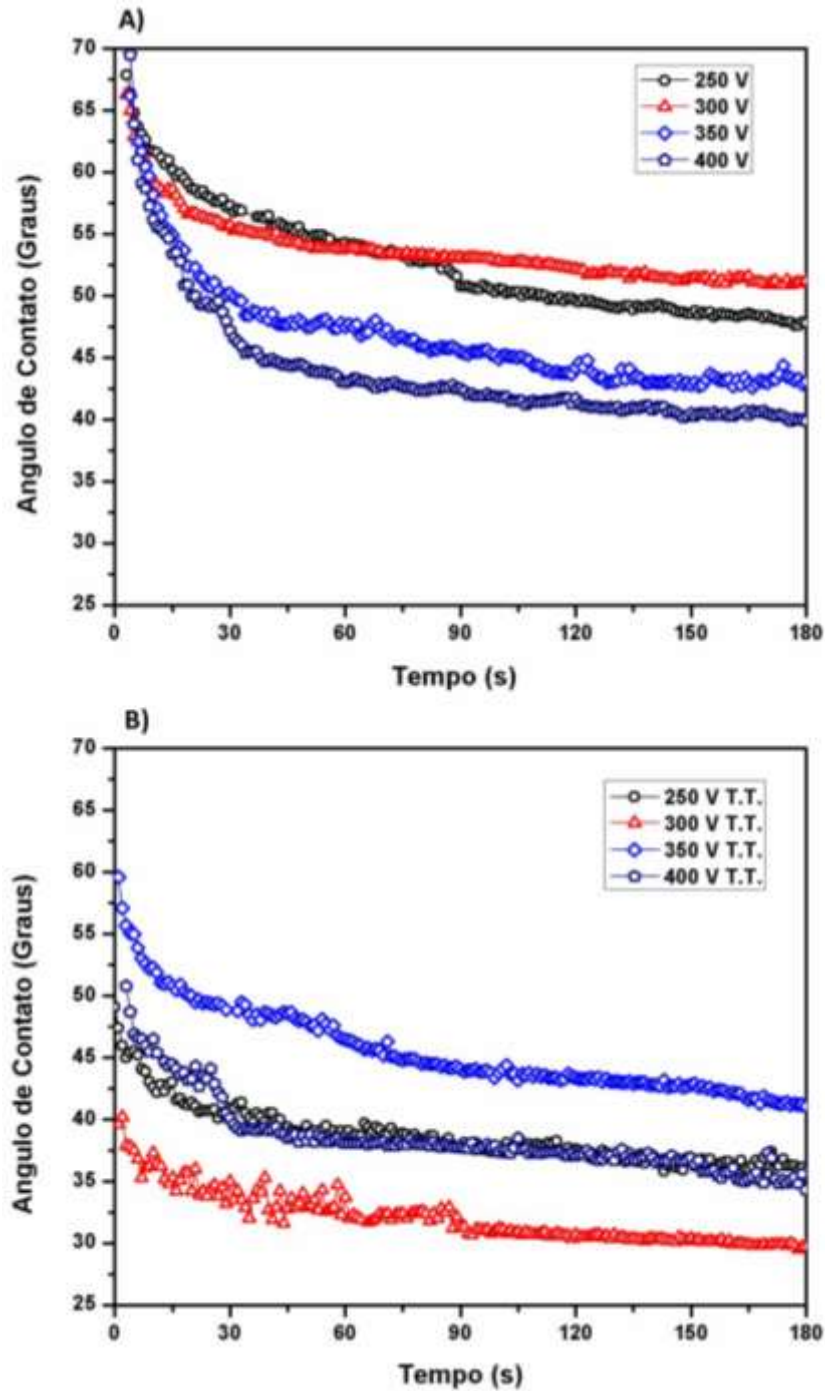
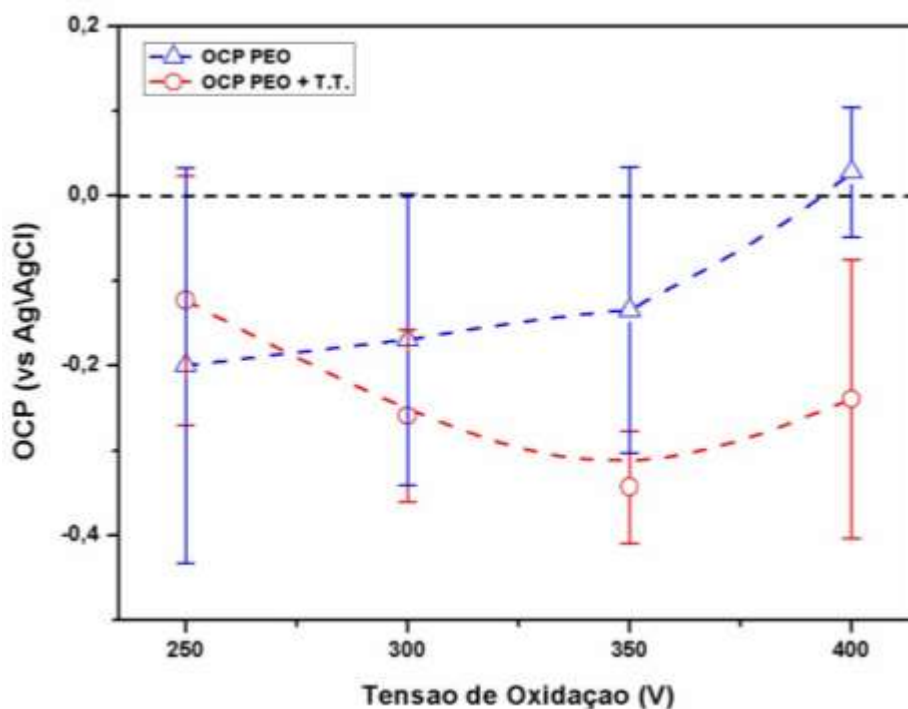


Figura 42 - Variação do ângulo de contato com o tempo e tensão de oxidação de amostras não submetidas (A) e submetidas ao tratamento térmico (B).

#### 4.3.2 Ensaios de corrosão

O valor médio do potencial de circuito aberto das amostras após uma hora de imersão em PBS é mostrado na figura 43. Observa-se que para as amostras sem tratamento térmico, o OCP aumenta com a tensão de oxidação, atingindo valores médios positivos para a amostra oxidada com 400 V.

Para as amostras submetidas ao tratamento térmico, entretanto, nota-se uma queda no potencial, indicando uma maior reatividade com o eletrólito. Isto indica que a queda no valor do potencial está associada às trincas na camada de óxido, geradas pelo tratamento térmico. Estas trincas permitem que o eletrólito penetre na camada oxidada, atingindo regiões mais profundas podendo atingir o substrato de titânio.



**Figura 43 - Valores médios do potencial de circuito aberto para as amostras oxidadas com e sem tratamento térmico.**

As figuras 44 (A) e (B) mostram os resultados dos ensaios potenciodinâmicos. As curvas de polarização foram plotadas com a densidade de corrente de corrosão em escala semi-logarítmica no eixo Y e no eixo X a variação de potencial. A tabela 4 indica os valores dos parâmetros obtidos através da análise das curvas de Tafel.

As curvas de polarização obtidas para as amostras não submetidas ao tratamento térmico (Fig. 44 A), indicam um deslocamento para uma região mais positiva de potencial para todas as amostras quando comparadas com o titânio puro.

Houve também uma redução na densidade de corrente de corrosão em todas as amostras oxidadas, com exceção da amostra oxidada com densidade de corrente de 400 V (Tab. 5)

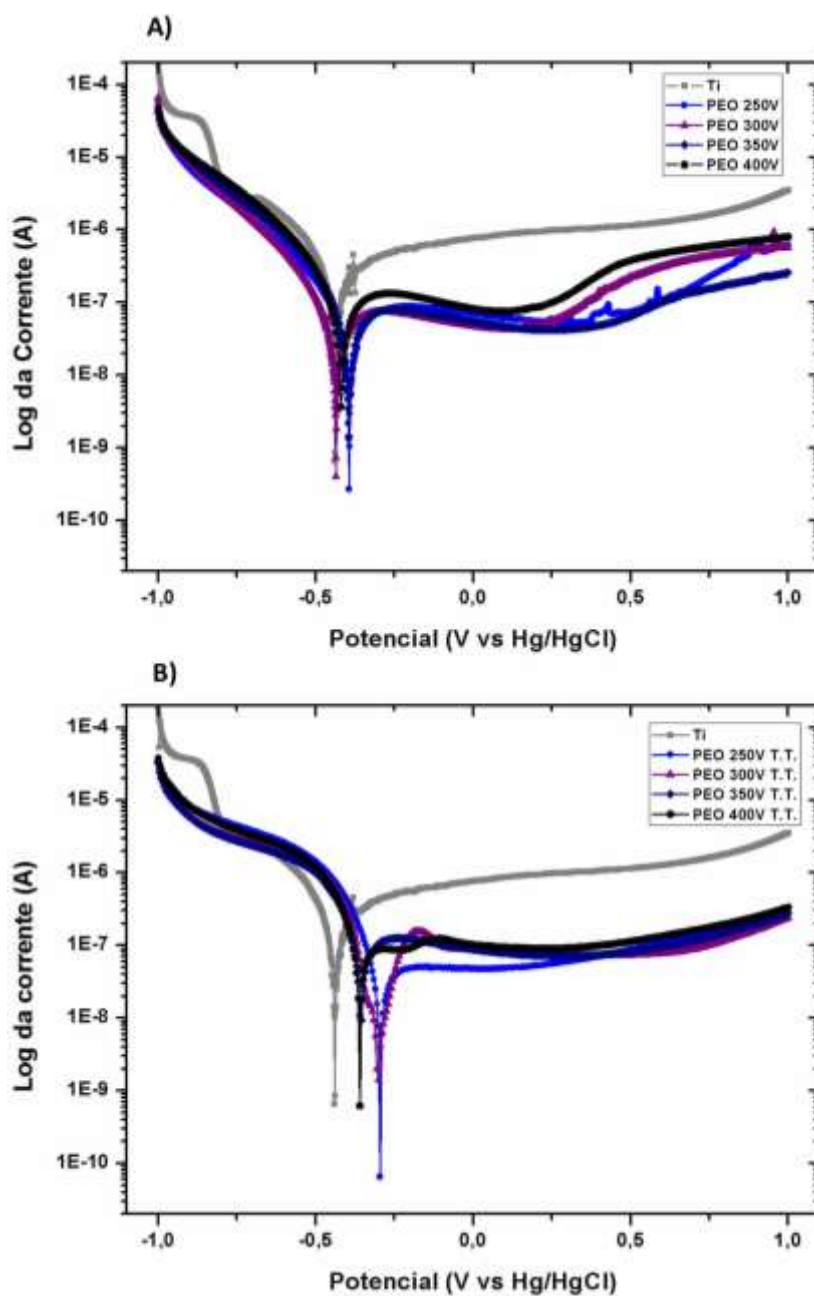


Figura 44 - Curvas de polarização para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).

O aumento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) indica que a camada oxidada para todas as tensões apresenta uma estabilidade química maior que o titânio puro. Com relação a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ), não foi observado uma diferença significativa entre as amostras oxidadas em diferentes tensões. Nas amostras tratadas termicamente houve um aumento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) com relação ao titânio e com relação às amostras sem tratamento térmico. Este aumento foi mais significativo para as amostras oxidadas com 250 e 300 V. O mesmo comportamento foi observado para a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ). Isso indica que o tratamento térmico torna as amostras menos reativas ao eletrólito, ou seja mais resistentes à corrosão.



Para as amostras oxidadas com 350 e 400 V tratadas termicamente, não é observado um deslocamento significativo do  $E_{corr}$  para potenciais mais nobres que pode ser justificado pela presença das trincas que expõe o substrato.

**Tabela 5 - Parâmetros obtidos das curvas potenciodinâmicas.**

Amostra	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	$R_p$ ( $\Omega$ )
250V	-0,3977	1,05E-08	8,71E+08
250V T.T.	-0,3001	1,19E-08	5,99E+08
300V	-0,4591	1,57E-08	5,55E+08
300V T.T.	-0,3484	2,91E-08	3,02E+08
350V	-0,3982	0,80E-08	7,48E+08
350V T.T.	-0,353	3,74E-08	3,99E+08
400V	-0,4216	1,22E-08	5,00E+08
400V T.T.	-0,3503	3,00E-08	4,15E+08
Titânio	-0,5672	3,12E-07	6,68E+08

As figuras 45, 46 e 47, indicam respectivamente, o diagrama de Nyquist e os diagramas de Bode obtidos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) realizado nas amostras oxidadas. Para a análise dos ensaios de impedância eletroquímica, foi aplicada a mesma metodologia utilizada no Estudo 1.

A análise dos resultados indicou uma mudança no comportamento eletroquímico das amostras em função da tensão de oxidação e também do tratamento térmico. Observa-se no diagrama de Nyquist das amostras sem tratamento térmico (Fig. 45 A) que a componente difusiva é observada para as tensões de 300, 350 e 400 V, e não é observado para o titânio puro e para a amostra produzida com 250 V. Na análise do diagrama de Bode (Fig. 46 A) observamos um aumento na impedância para as amostras oxidadas a 300, 350 e 400 V, o que mostra que a resistência à polarização aumenta, diminuindo a taxa de corrosão. Justifica-se este comportamento nas amostras produzidas com de 250 V à baixa espessura da camada oxidada e, conforme observado nas imagens de seção transversal, é difícil distinguir a camada interna e externa de óxido.

Nas curvas do ângulo de fase (Fig. 47 A) observamos que, com o aumento da tensão de oxidação, as amostras tendem a um comportamento indicando duas constantes de tempo, uma devido à camada de poros externa e outra à camada compacta interna, conforme observado por MEV e esquematizado na figura 28.

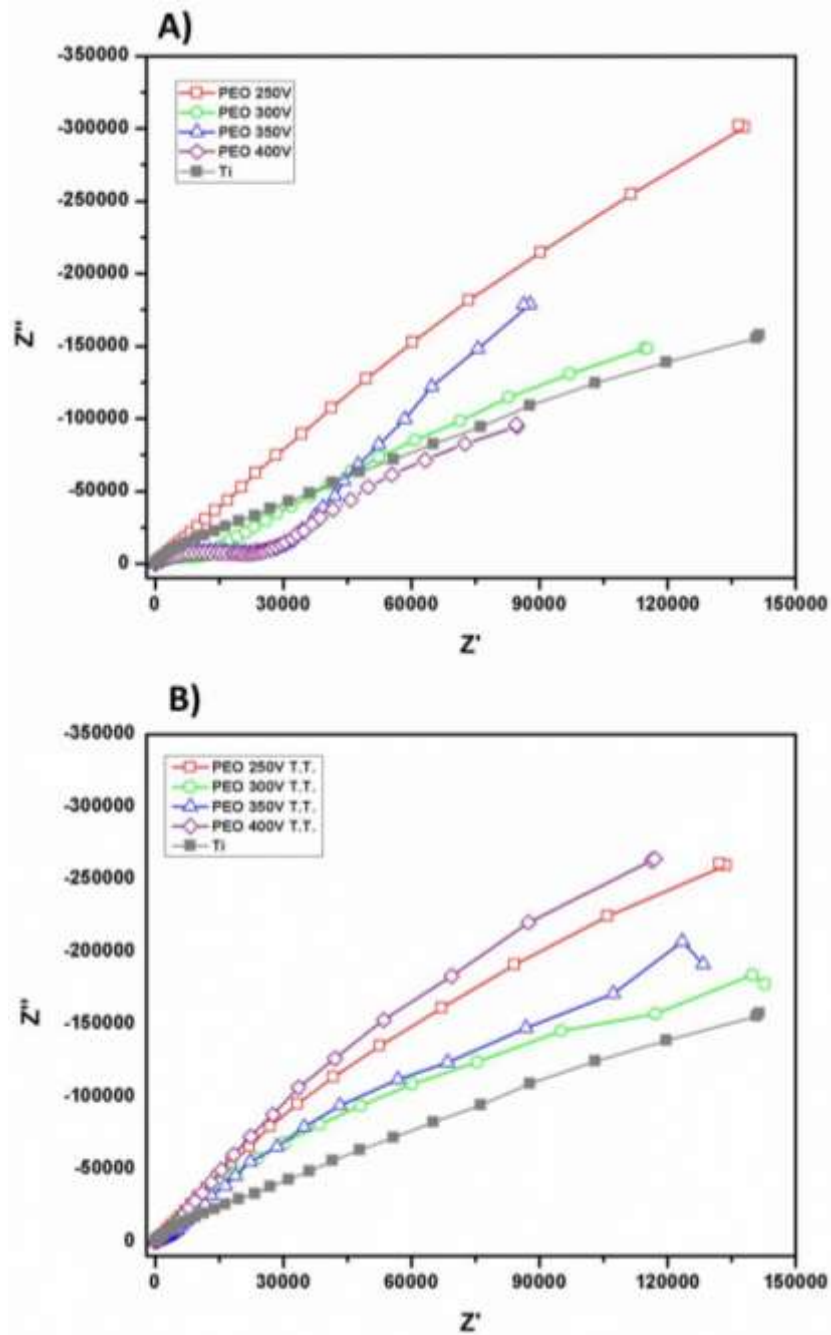
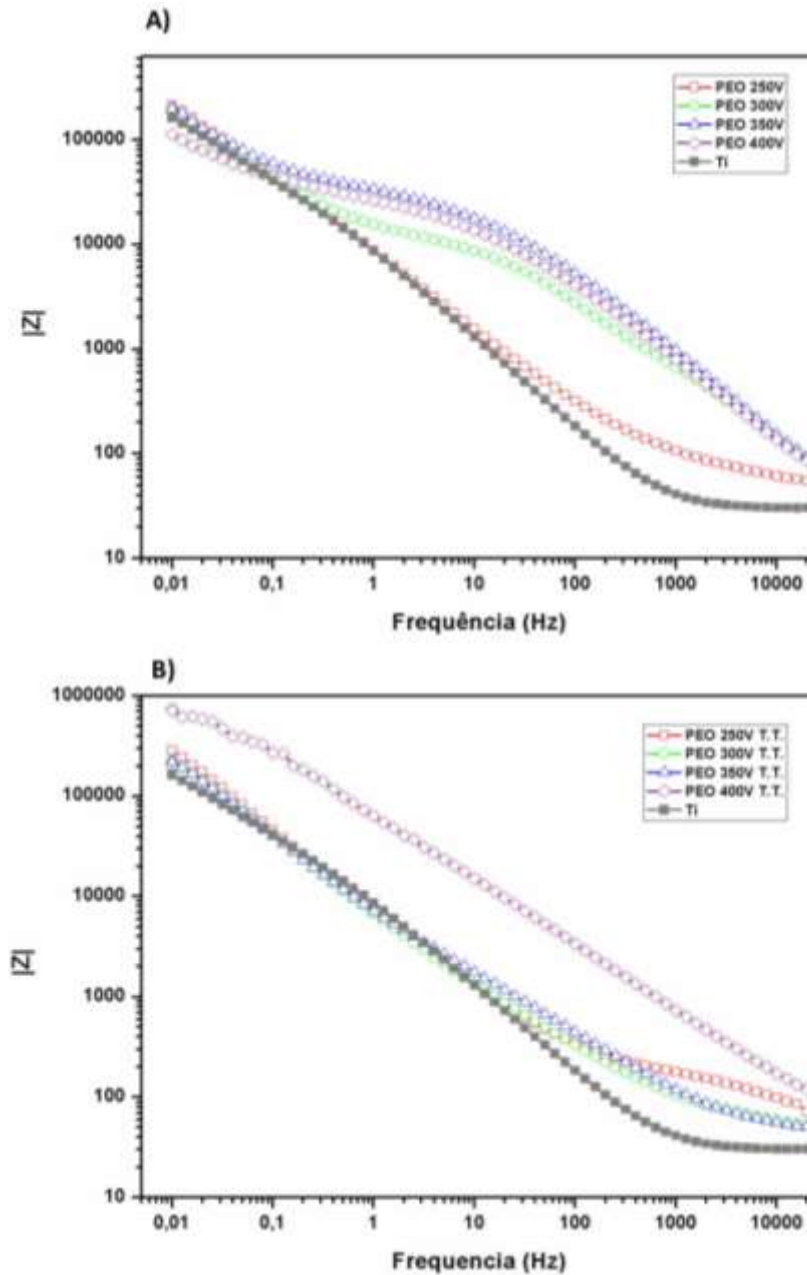


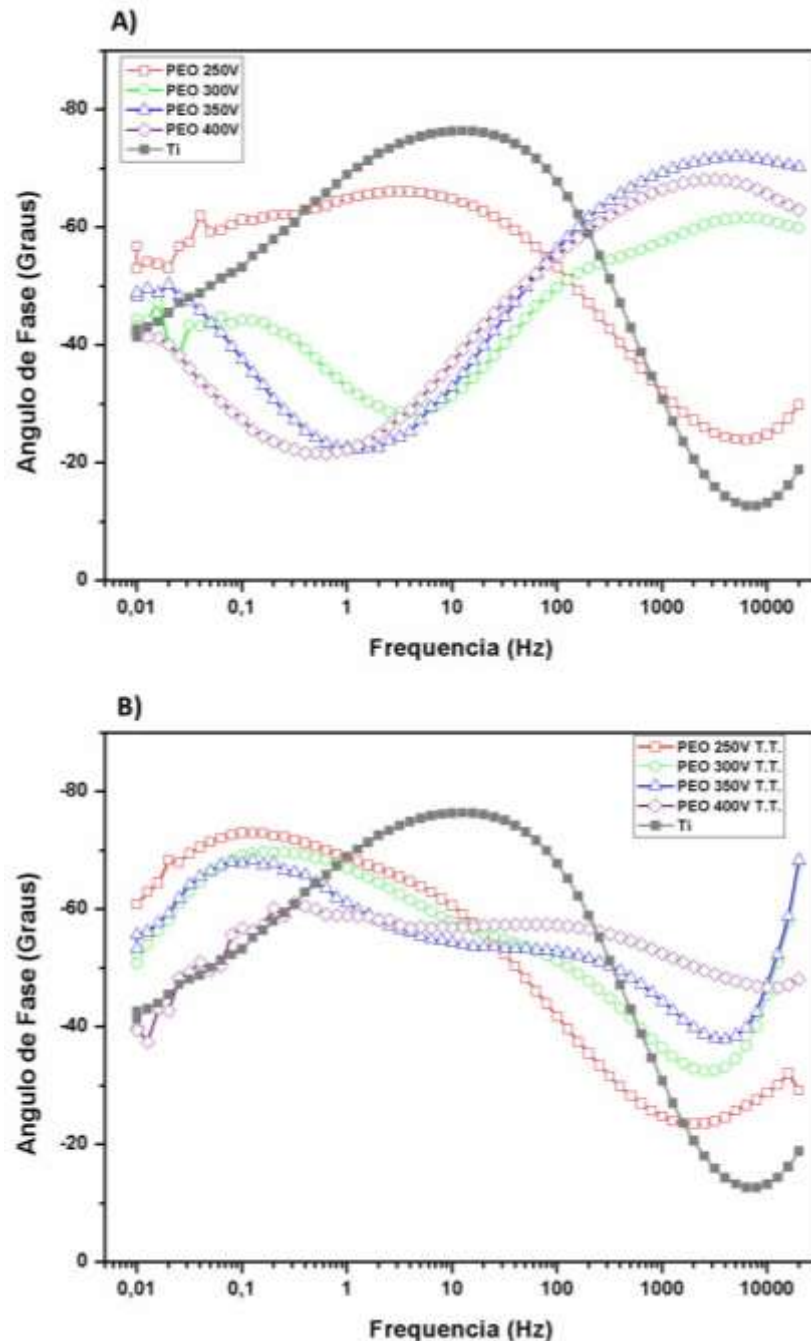
Figura 45 - Diagrama de Nyquist obtido por EIS para o titânio puro e para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).



**Figura 46 - Diagrama de Bode para o módulo da impedância, obtido por EIS, para o titânio puro e para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).**

Ao analisar as amostras submetidas ao tratamento térmico, observamos um comportamento diferente. No diagrama de Nyquist (Fig. 45 B), o comportamento característico de duas constantes de tempo é substituído por um comportamento similar ao do titânio sem tratamento caracterizado por apenas uma constante de tempo. Nos diagramas de Bode para módulo da impedância (Fig. 46 B) e para o ângulo de fase (Fig. 47 B), podemos observar que a camada oxidada tem o comportamento de uma constante de tempo. Isso pode ser explicado pelo fato de que a camada externa e porosa com a presença das trincas não atua mais como barreira à corrosão, sendo que a constante de tempo corresponde à camada interna

e compacta. A diferença no módulo da impedância para a amostra oxidada a 400 V com tratamento térmico é justificada pela maior espessura da camada interna de óxido (Fig. 35 H).



**Figura 47 - Diagrama de Bode para o ângulo de fase, obtido por EIS, para o titânio puro e para as amostras oxidadas antes (A) e depois do tratamento térmico (B).**

A figura 48 (A e B) indica os circuitos equivalentes utilizados para a análise dos dados obtidos por EIS. O circuito A apresenta duas constantes de tempo, representados pelos elementos de fase constante, correspondentes a uma superfície composta por duas camadas

distintas. Neste caso, uma camada externa porosa (CPE1 / R<sub>2</sub>) e uma camada interna compacta (CPE2 / R<sub>3</sub>). O circuito B apresenta apenas uma constante de tempo (CPE1 / R<sub>2</sub>).

Os valores dos elementos dos circuitos equivalentes utilizados para fazer os ajustes, são mostrados na Tabela 6. Observa-se que os valores de resistência da camada externa são menores que os valores da camada interna de óxido para todas as condições de oxidação, indicando uma baixa resistência à corrosão da camada externa.

A baixa resistência à corrosão da camada externa de óxido está associada à grande quantidade de poros em formato de vulcão, que permitem o contato direto do eletrólito com a camada interna de óxido, fazendo com que esta camada contribua muito pouco para a proteção contra a corrosão, como também foi observado por Cui et al. (2013).

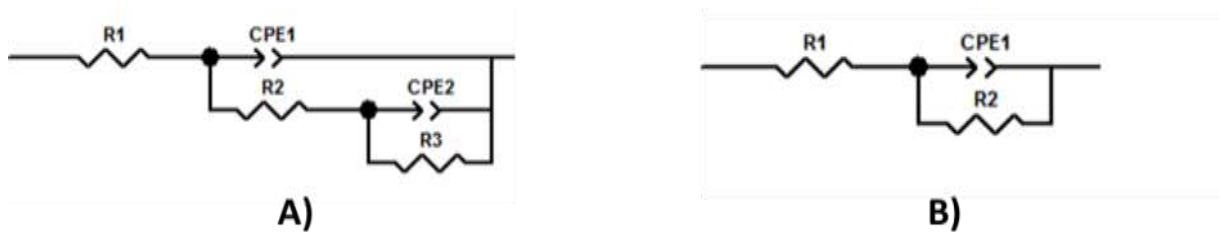


Figura 48 - Circuitos utilizados para análise de EIS

Tabela 6 - Valores de ajuste dos circuitos equivalentes.

PEO	R1	CPE1-T	CPE1-P	R2	CPE2-T	CPE2-P	R3
250V	1,51E+02	3,45E-05	7,07E-01	1,42E+13	—	—	—
250V T.T.	1,41E+02	3,24E-05	7,63E-01	1,00E+20	—	—	—
300V	1,19E+01	4,90E-06	7,07E-01	7,94E+03	2,65E-05	7,27E-01	1,00E+20
300V T.T.	7,64E+01	1,87E-05	7,35E-01	5,00E+19	—	—	—
350V	7,18E+00	9,96E-07	7,95E-01	3,10E+04	3,49E-05	6,49E-01	3,76E+20
350V T.T.	4,27E+01	3,51E-05	6,71E-01	5,00E+19	—	—	—
400V	4,49E+00	1,88E-06	7,54E-01	1,96E+04	4,23E-05	4,96E-01	1,00E+20
400 V T.T.	3,35E+01	1,33E-05	6,81E-01	7,93E+12	—	—	—

### 4.3.3 Ensaios Tribológicos

A figura 49 mostra a evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento das amostras sem tratamento térmico (Fig. 49 A) e com tratamento térmico (Fig. 49 B).

Todas as amostras sem tratamento térmico apresentaram, no regime de acomodação, uma variação brusca do coeficiente de atrito, exceto a oxidada com 400 V. Esta variação pode ser devido à fratura da camada de óxido, gerando *debris* que agem como terceiro corpo na trilha de deslizamento, produzindo a oscilação do coeficiente de atrito. Após 4 m de deslizamento, o coeficiente de atrito se manteve constante com valores próximos para todas as condições, incluindo o titânio puro, o que indica que o substrato foi exposto.

Para as amostras tratadas termicamente, o coeficiente de atrito apresentou um comportamento diferente (Fig. 49 B), atingindo a estabilidade com distância de deslizamento menor. Isso pode ser explicado pela maior quantidade da fase rutilo presente na camada, que possui uma maior dureza. Essa camada possui uma maior resistência ao desgaste, como observado na figura 50. Na amostra de 400 V o coeficiente de atrito aumentou de maneira mais lenta nos primeiros metros de deslizamento, devido à maior espessura da camada, que aumenta a resistência ao desgaste.

As imagens das trilhas de desgaste, obtidas por MEV e perfil das mesmas (Fig. 50), indicam que as trilhas de desgaste das amostras oxidadas com 250 V, 300 V e 350 V apresentam as trilhas com maior largura e profundidade. Entretanto, após o tratamento térmico as trilhas destas amostras tem uma grande redução na sua largura e profundidade. Também não foram observados deslocamentos ou fraturas na camada oxidada nas imediações da trilha de desgaste.

Nas amostras sem tratamento térmico, a dureza da camada é mais baixa, fazendo com que as partículas removidas atuem como um terceiro corpo na região de deslizamento. Estas partículas acabam por reduzir o atrito, entretanto aumentam o desgaste abrasivo. Na amostra de 350 V com tratamento térmico, devido às trincas, ocorre um deslocamento da camada, ocasionado o aumento do desgaste, conforme mostrado na figura 50 (H), onde observa-se um aumento na largura da trilha de desgaste.

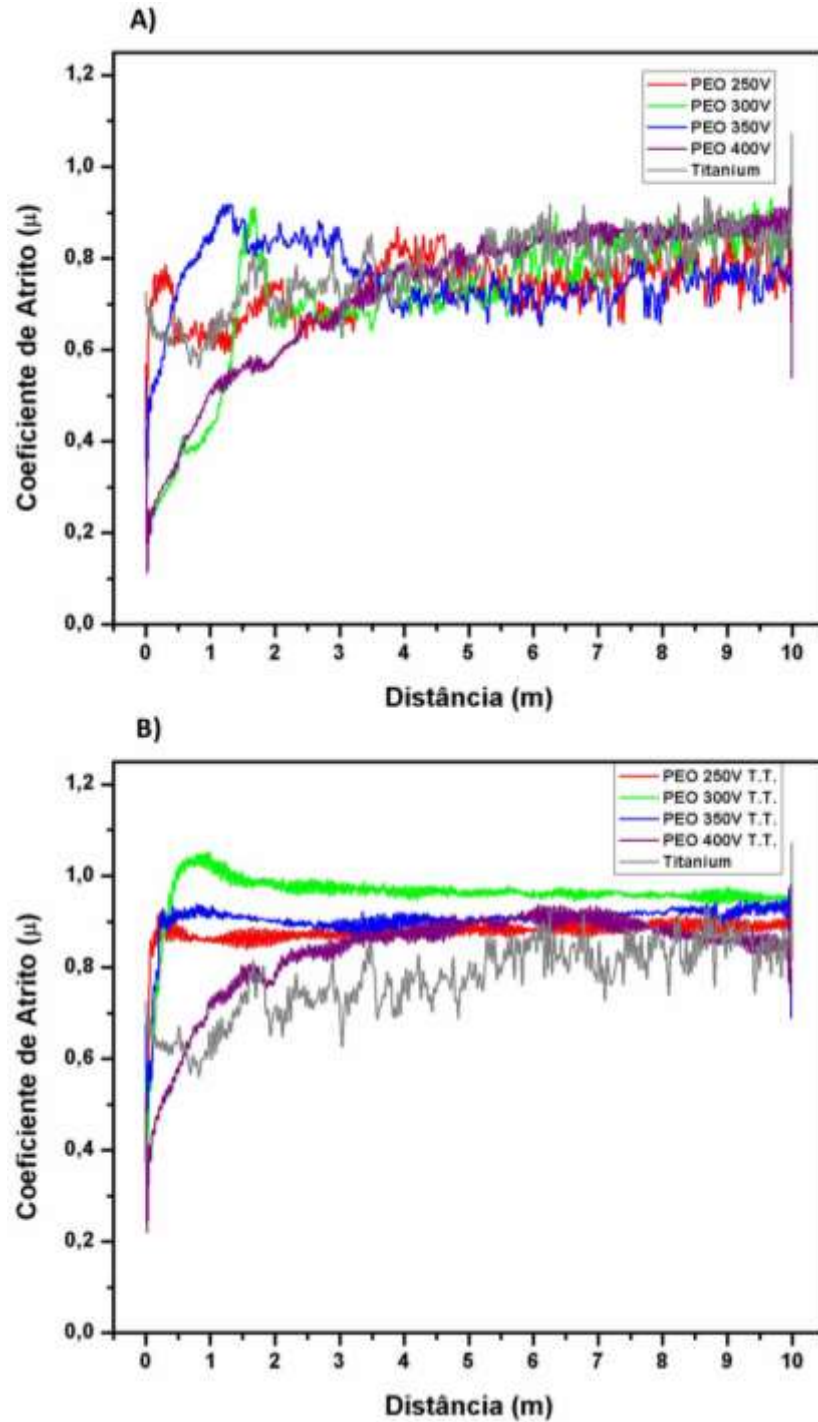
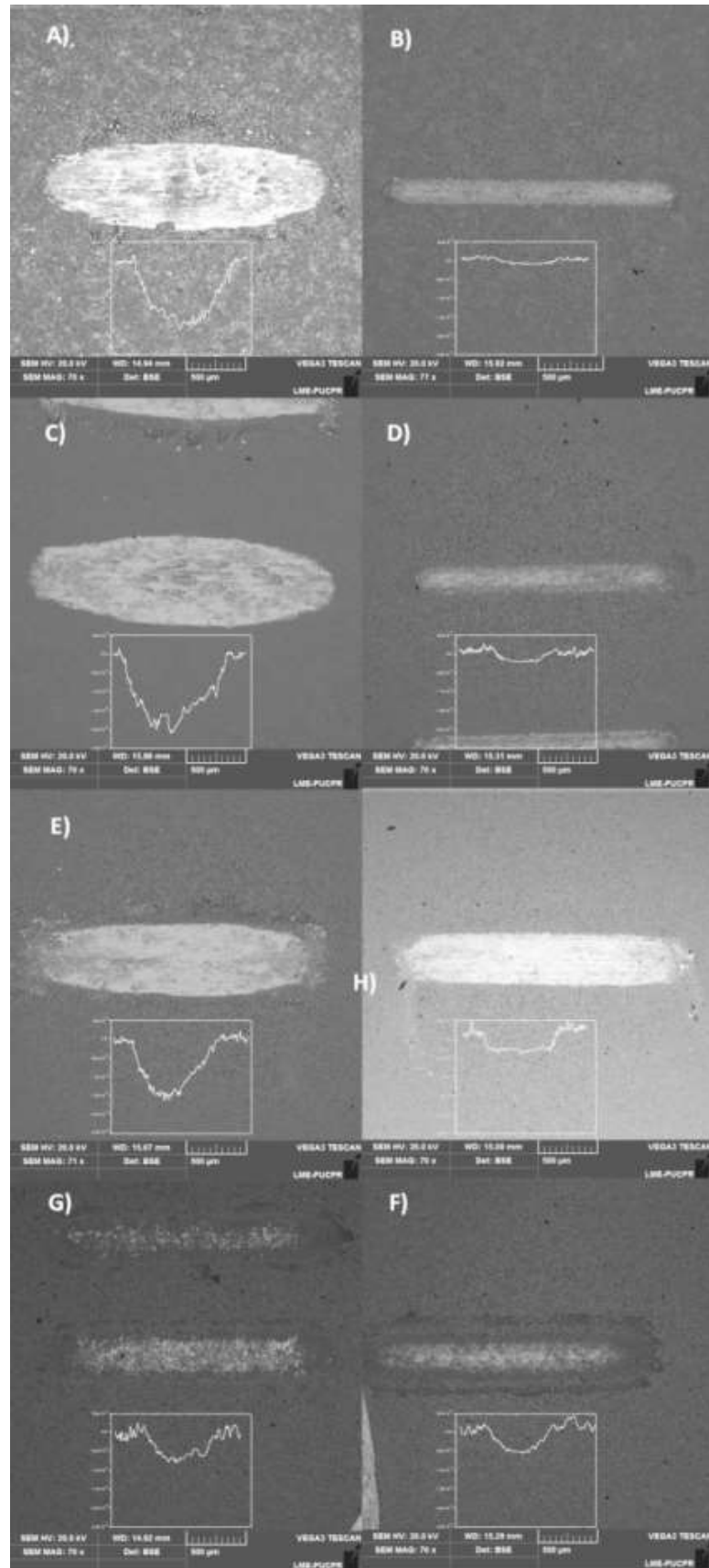


Figura 49 - Variação do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as amostras sem (A) e com tratamento térmico (B).



**Figura 50 -** Imagens de MEV das trilhas de desgaste. As imagens da coluna da esquerda são as trilhas das amostras oxidadas com 250 V (A), 300 V (C), 350 V (E) e 400 V (G) antes do tratamento térmico e a imagens da coluna da direita mostra as trilhas das amostras



A figura 51 mostra o coeficiente de atrito médio para todas as amostras. É possível observar que o valor médio do coeficiente de atrito aumenta nas amostras tratadas termicamente. Este aumento pode ser explicado devido ao aumento da resistência ao desgaste da camada de óxido, e portanto, o deslizamento é sobre o óxido e não sobre o substrato.

A variação da taxa de desgaste das amostras é mostrada na figura 52. Observa-se que a taxa de desgaste mantém-se constante nas amostras oxidadas com 250 V, 300 V e 350 V e sofre uma redução significativa na amostra oxidada com 400 V. A realização do tratamento térmico, todavia, reduziu consideravelmente a taxa de desgaste de todas as amostras exceto na amostra de 400 V.

A redução da taxa de desgaste está associada ao aumento da fase rutilo na camada oxidada após o tratamento térmico, como foi descrito por Yetim et al. (2010). Alguns trabalhos mostram que o tratamento térmico melhora as propriedades tribológicas do titânio puro, devido à formação de uma camada de rutilo com espessuras chegando até centenas de micrometros e com dureza próxima a 800 HV (Siva Rama et al. 2007).

A baixa resistência ao desgaste do titânio está associada ao desgaste adesivo quando em condições de contato e deslizamento com outro metal. De acordo com a teoria do desgaste adesivo (Hutchings, 1992), a adesão entre duas superfícies está relacionada com a sua compatibilidade metalúrgica e comportamento elástico e plástico.

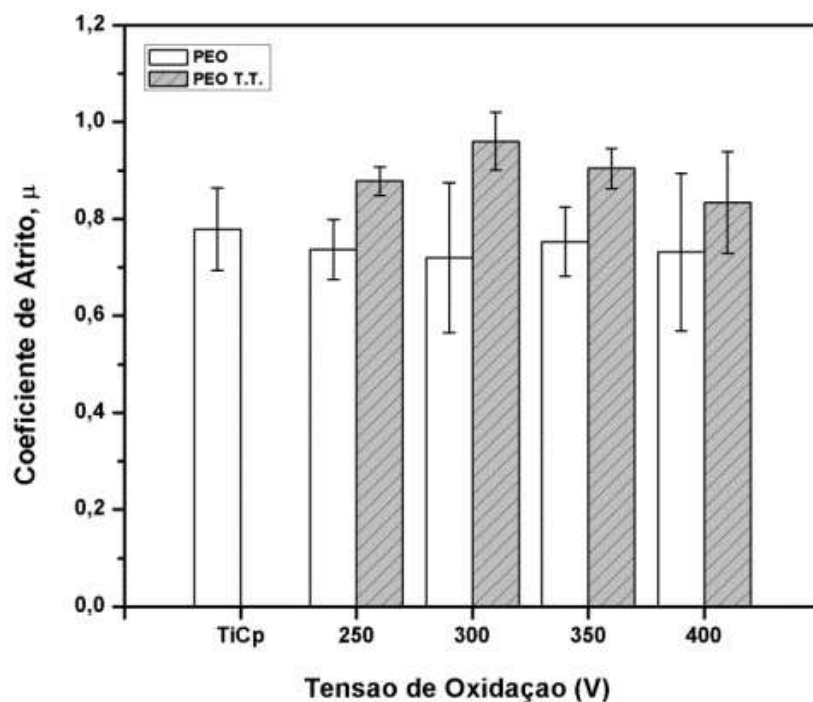


Figura 51 - Coeficiente de atrito médio das amostras ensaiadas.

Portanto, quando a superfície do titânio é modificada, seja por um tratamento de oxidação térmica ou oxidação por plasma eletrolítico, espera-se uma redução no desgaste adesivo devido à diminuição da compatibilidade metalúrgica da superfície do titânio.

Segundo o trabalho de Dong et al. (1997), superfícies compostas por rutilo, obtidas através da oxidação térmica, possuem uma relação entre módulo de elasticidade (E) / dureza (H) mais baixa que o titânio puro sem tratamento (E / H: 13,8 vs. 26,9). A diminuição da razão entre o módulo de elasticidade e a dureza resulta em uma maior deformação elástica e consequentemente em uma diminuição do desgaste adesivo.

Durdu e Usta (2014) e Khorasanian et al. (2011), descrevem em seus trabalhos, que o tratamento por PEO em titânio melhora as propriedades de desgaste devido ao aumento da espessura, cristalinidade e dureza da camada oxidada.

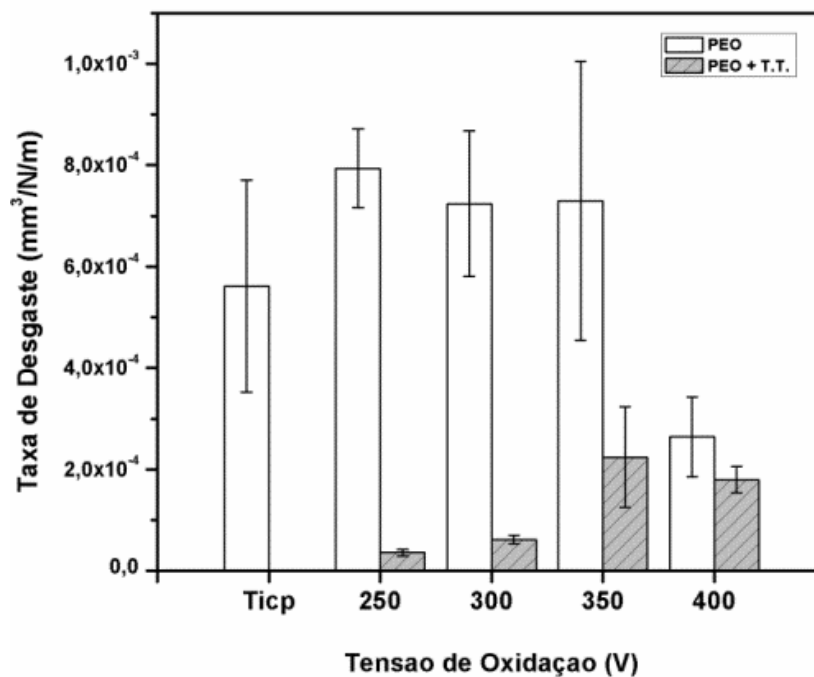


Figura 52 - Taxa de desgaste médio das amostras oxidadas.

#### 4.3.4 Conclusões do estudo

O efeito do tratamento térmico em amostras oxidadas com diferentes tensões foi avaliado neste estudo. Observou-se que as propriedades das camadas foram melhoradas com o aumento da tensão de oxidação. Dentre estas propriedades destacam-se:

- Aumento da rugosidade e da espessura da camada oxidada;
- A molhabilidade aumentou com o aumento da tensão de oxidação e com a realização do tratamento térmico;
- A resistência ao desgaste aumentou com a tensão, e o tratamento térmico promoveu um aumento da resistência ao desgaste nas amostras oxidadas com 250, 300 e 350 V. Não houve uma diferença significativa na resistência ao desgaste na amostra oxidada a 400 V.

Todas as camadas apresentaram os elementos cálcio e fósforo provenientes do eletrólito utilizado, entretanto a razão entre Ca/P aumentou com o aumento de tensão de oxidação aplicada.

O óxido anatase foi encontrado em todas as camadas oxidadas, entretanto, nas amostras oxidadas com 350 e 400 V observou-se também a presença do óxido rutilo. Este óxido também foi observado em todas as amostras submetidas ao tratamento térmico.

Os resultados dos ensaios de corrosão indicaram que as amostras oxidadas com 350 e 400 V apresentaram as melhores propriedades de resistência à corrosão, devido à maior espessura e integridade da camada oxidada obtidas nestas condições.

Após o tratamento térmico, há uma redução nos valores de potencial de circuito aberto, entretanto as curvas potenciodinâmicas mostram uma melhora na resistência à corrosão, principalmente para as amostras oxidadas com as tensões de 250 e 300 V. Para as amostras oxidadas com 350 e 400 V, essa melhora não foi significativa. Os resultados de EIS sugerem uma redução na impedância para todas as condições exceto a 400 V, devido à presença das trincas. Entretanto, como há um aumento na espessura da camada interna compacta, há um aumento da resistência à corrosão.

#### 4.4 ESTUDO 4: AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRIBOCORROSÃO EM AMOSTRAS DE TITÂNIO SUBMETIDAS AO PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO

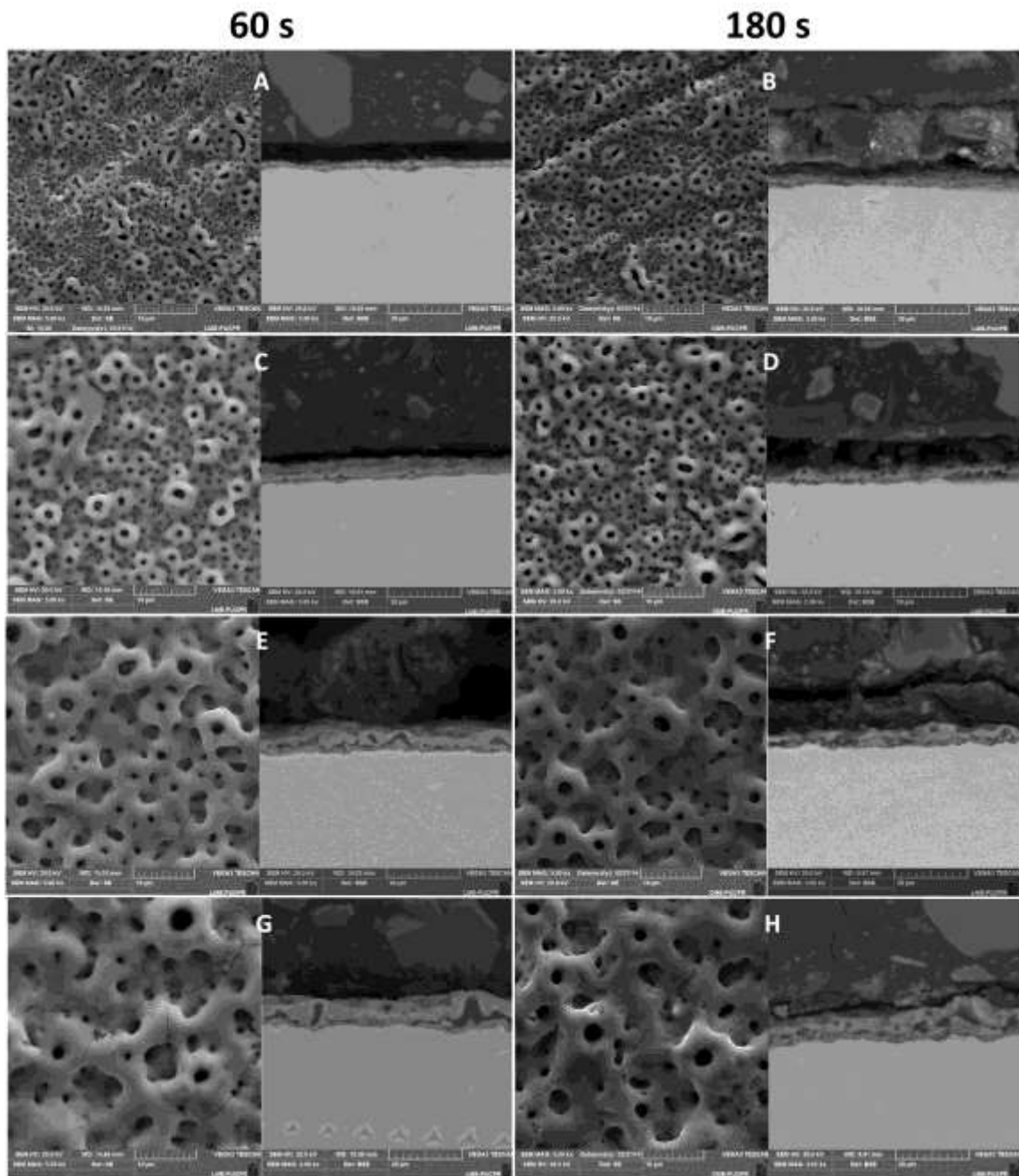
Este estudo foi proposto com o objetivo de avaliar a influência do tempo de oxidação e do tratamento térmico posterior nas propriedades de tribocorrosão das amostras oxidadas com 250, 300, 350 e 400 V por 60 e 180 segundos. Também foi avaliada a influência do tratamento térmico, similar ao aplicado no Estudo 3, nas amostras oxidadas por 60 segundos.

##### 4.5.1 Morfologia e microestrutura das camadas oxidadas

A figura 53 mostra as imagens de MEV da superfície e da seção transversal das amostras oxidadas com tensões de 250 V, 300 V, 350 V e 400 V oxidadas por 60 segundos (Fig. 53 A, C, E, G) e 180 segundos (Fig. 53 B, D, F, H). As imagens das amostras oxidadas por 60 segundos e submetidas ao tratamento térmico são mostradas nas figuras 34 e 35 (Estudo 3).

Observa-se que o aumento do tempo de oxidação não promoveu alterações na morfologia superficial e na seção transversal da camada oxidada. Não houve diferença na rugosidade com o aumento do tempo de oxidação, nem da composição química (razão Ca/P).

A espessura da camada oxidada para as condições de tensão e tempos de oxidação é indicado na figura 54. Conforme observado no Estudo 3, a espessura média das camadas oxidadas aumentaram com o aumento da tensão de oxidação. A diferença do tempo de oxidação das amostras não promoveu alterações significativas na espessura da camada oxidada.



**Figura 53 -** Imagens da superfície e da seção transversal das amostras oxidadas com tensões de: (A) 250 V 60 s, (B) 250 V 180 s, (C) 300V 60 s, (D) 300V 180 s, (E) 350V 60 s, (F) 350 V 180 s, (G) 400V 60 s, (H) 400 V 180 s.

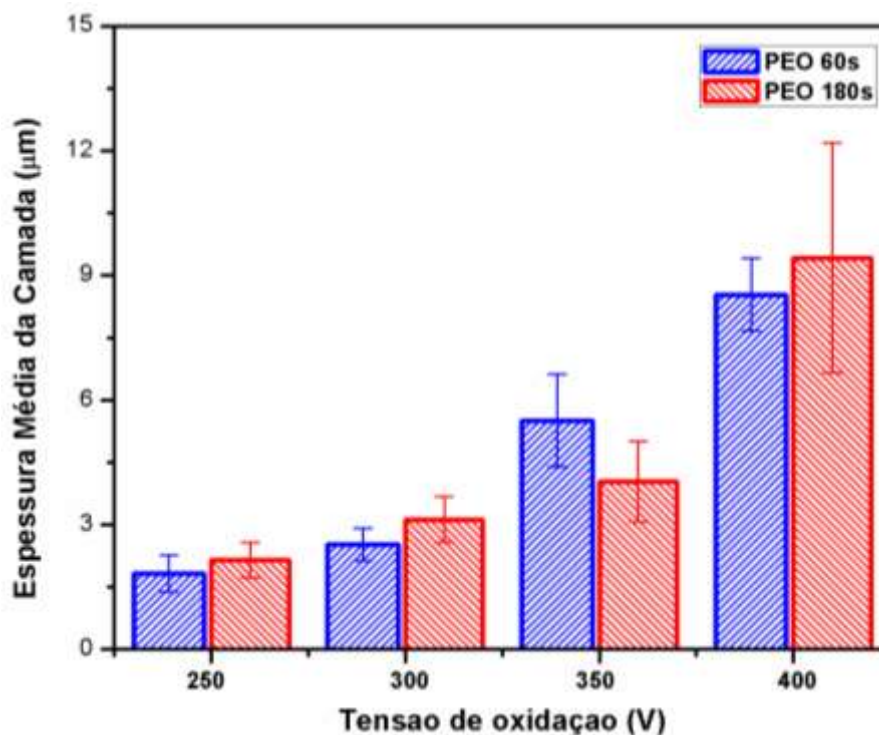


Figura 54 - Espessura média da camada oxidada em relação à tensão e o tempo de oxidação.

## 4.5.2 Ensaios de Tribocorrosão

Os resultados dos ensaios de tribocorrosão foram divididos em duas partes. A primeira parte apresenta os resultados para as amostras tratadas com diferentes tempos de oxidação e a segunda parte apresenta os resultados tratadas em diferentes tensões por um tempo de 60 segundos e submetidas ao tratamento térmico.

### 4.5.2.1 Efeito da tensão e tempo de oxidação

A figura 55 mostra as curvas de tribocorrosão para os carregamentos de 1, 3 e 5 N para o titânio puro. Observa-se que a corrente de tribo corrosão ( $I_{T_{CORR}}$ ) aumentou com o aumento da carga normal aplicada. Para o ensaio realizado com 1 N, nota-se que o início do aumento da corrente de tribocorrosão ocorreu após aproximadamente 40 segundos de ensaio, possivelmente devido à resistência da camada de óxido natural do titânio ao deslizamento para este carregamento. Para os carregamentos com cargas maiores, observou-se um aumento imediato da  $I_{T_{CORR}}$  logo no início do deslizamento.

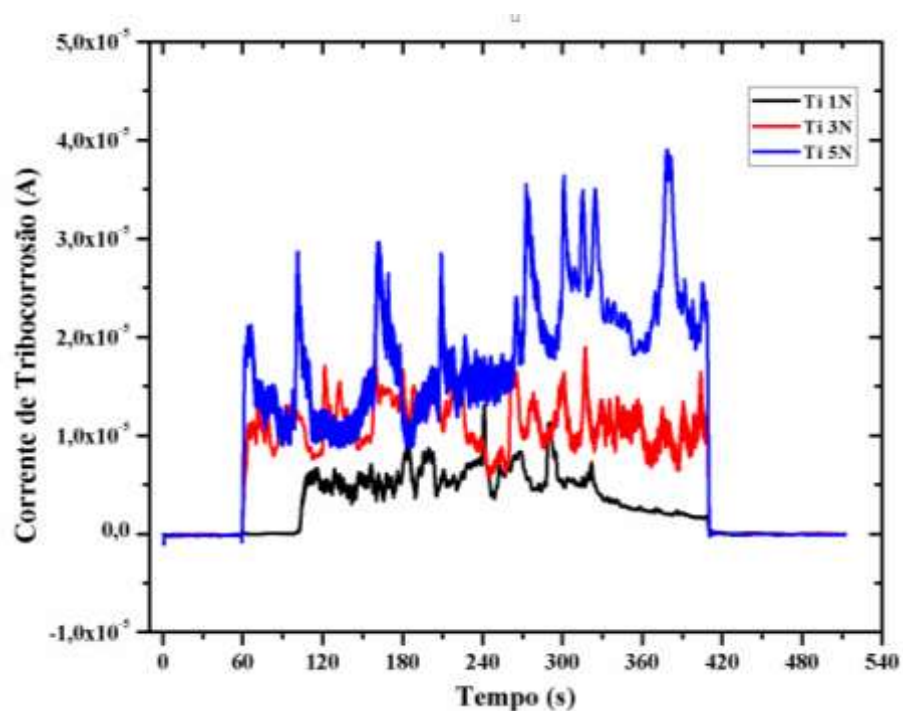


Figura 55 - Curvas de tribocorrosão para as amostras de titânio.

As figuras 56, 57 e 58 mostram as curvas de corrente de tribocorrosão para carregamento normal de 1, 3 e 5 N, respectivamente, em relação ao tempo para as amostras oxidadas por 60 e 180 segundos. As setas indicam o início e o fim do deslizamento recíproco.

Estes valores de carga foram selecionados experimentalmente e tem o objetivo de avaliar o comportamento das superfícies oxidadas em diferentes níveis de carregamento normal e assim determinar as condições nas quais ocorre a ruptura parcial ou total da camada oxidada durante o deslizamento.

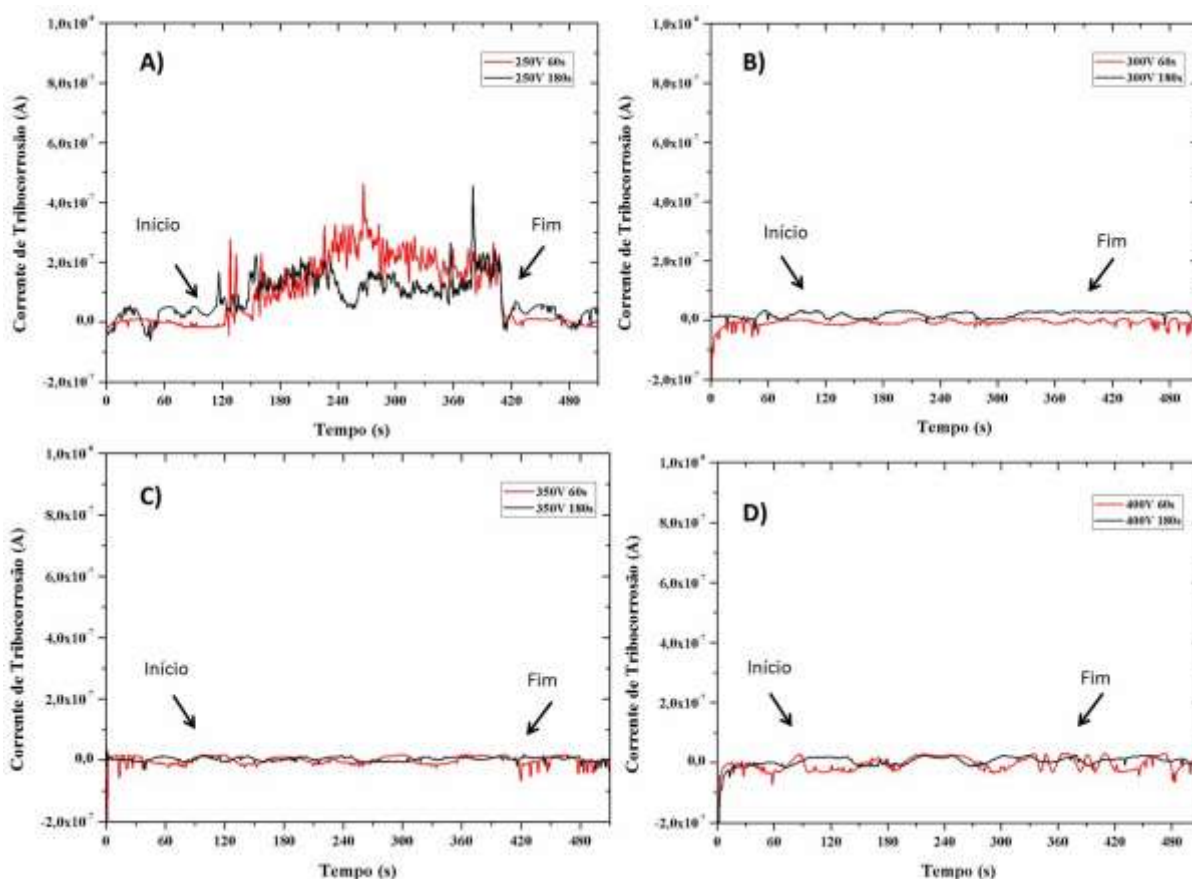


Figura 56 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 1 N. (A) 250V, (B) 300V, (C) 350V e (D) 400V.

Para os ensaios com carga normal de 1 N, observou-se um aumento da  $I_{T_{CORR}}$  após o início do deslizamento apenas para as amostras oxidadas com 250 V. Entretanto, este aumento da  $I_{T_{CORR}}$  é cerca de duas ordens de grandeza menor que as obtidas para o titânio puro sobre as mesmas condições.

Os resultados para os ensaios com carga normal de 3N (Fig. 57) indicam um aumento da  $I_{T_{CORR}}$  após o início do deslizamento para as amostras oxidadas com 250 V (60 e 180 s), sendo que o valor da corrente atingiu valores próximos aos da amostra de titânio controle (Fig. 55), indicando que a camada produzida por PEO nesta condição foi removida totalmente durante o deslizamento, não atuando mais como barreira contra corrosão.



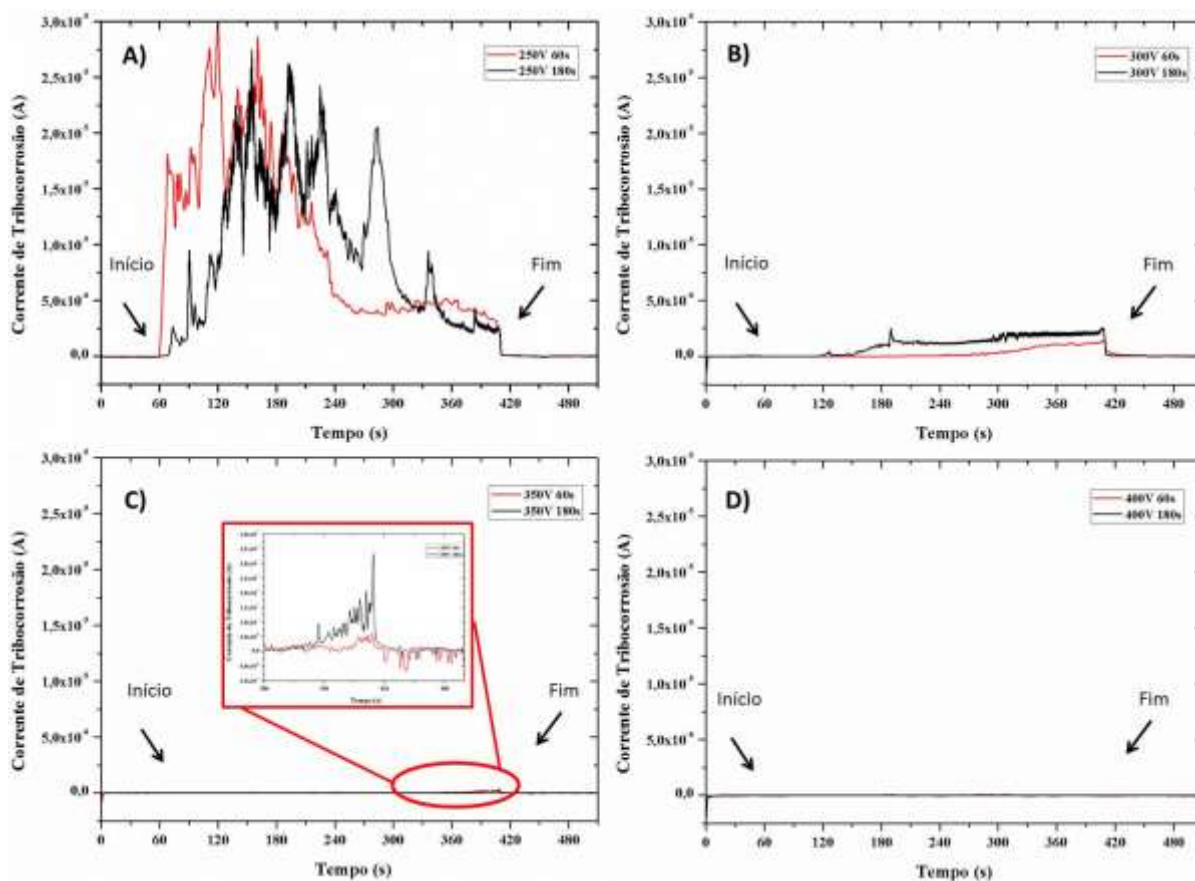
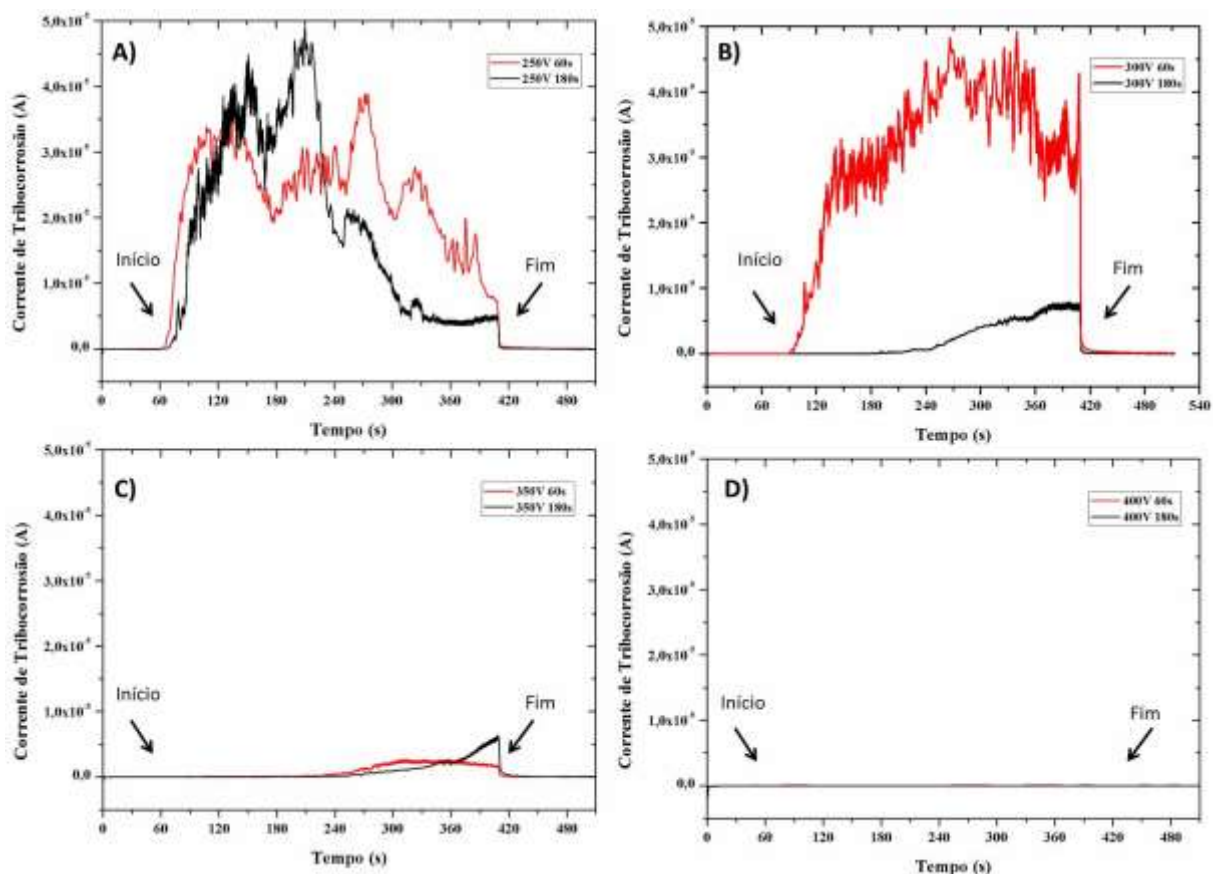


Figura 57 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 3 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.

Nas amostras oxidadas com 300 V (60 e 180 s), a  $I_{T_{corr}}$  apresentou um aumento apenas após cerca de 60 segundos de deslizamento (aprox. 60 ciclos de deslizamento). Entretanto, o valor da  $I_{T_{corr}}$  permaneceu baixo, quando comparado com a amostra de titânio, indicando que nestas condições houve uma remoção parcial da camada de óxido, reduzindo a sua capacidade de barreira mas não eliminando totalmente. Para as amostras oxidadas com 350 V (60 e 180 s), apenas na porção final do ensaio houve um aumento da  $I_{T_{corr}}$ , indicado na figura 57 C. Entretanto este aumento é baixo quando comparado com as amostras de 250, 300 e do titânio. As amostras oxidadas com 400 V (60 e 180 s) não apresentaram aumento da  $I_{T_{corr}}$  durante o ensaio.

A figura 58 mostra os resultados para os ensaios realizados com carga normal de 5 N. Nesta condição de carga, as amostras oxidadas com 250 V (60 e 180 s) e 300 V (60 s) apresentaram um aumento significativo da  $I_{T_{corr}}$  logo no início do deslizamento. Na amostra oxidada com 300 V (180 s), entretanto, observou-se que a  $I_{T_{corr}}$  aumentou de maneira gradativa, atingindo um valor significativamente menor que o apresentado pela amostra oxidada com 60 s.

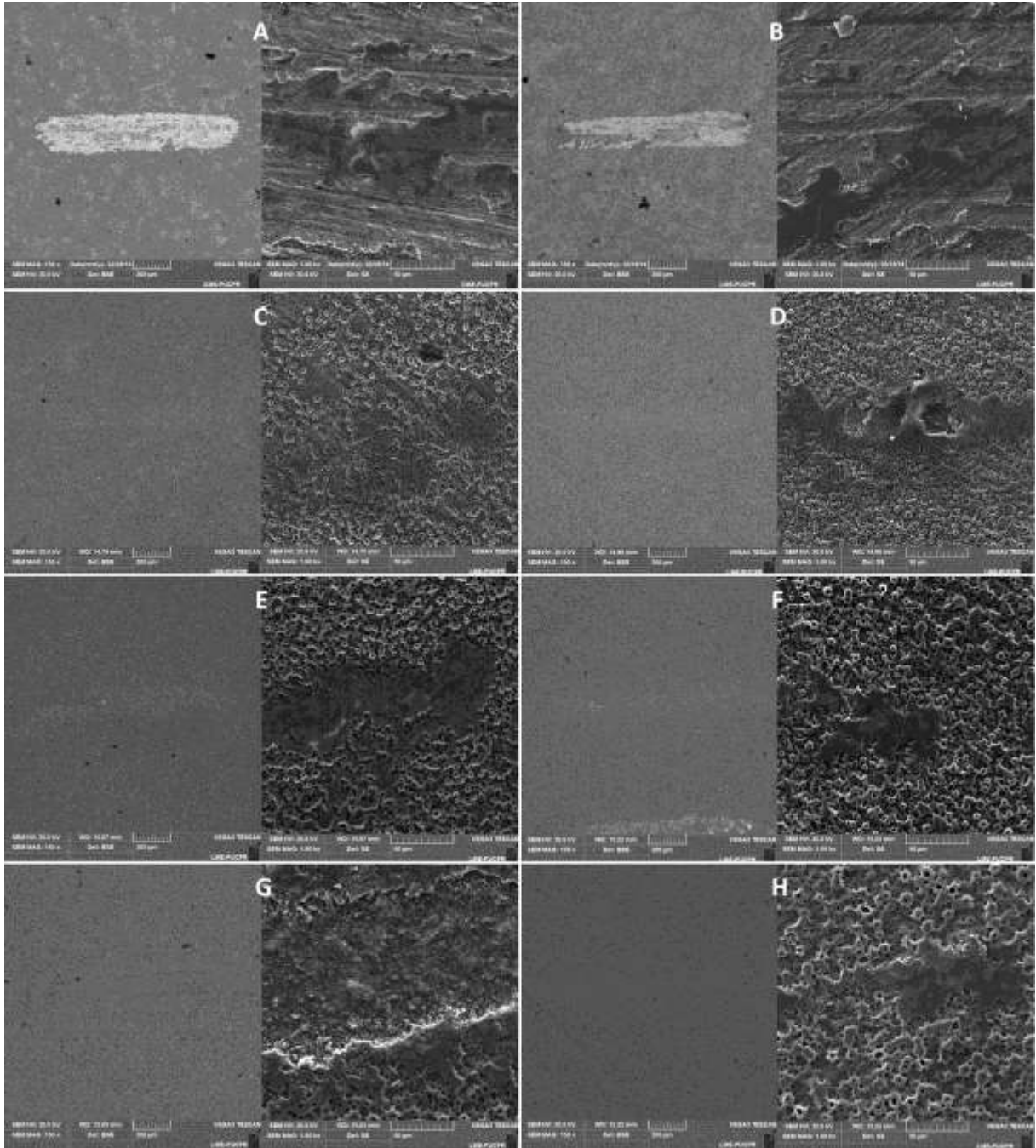


**Figura 58 -** Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 5 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.

Nas amostras oxidadas com 350 V o aumento da  $I_{T_{CORR}}$  ocorreu de forma gradativa e a partir de aproximadamente 180 segundos de deslizamento. O valor máximo da  $I_{T_{CORR}}$  obtido durante o ensaio foi significativamente menor que o obtido pelas amostras oxidadas com 250 e 300 V e do titânio puro. As amostras oxidadas com 400 V (60 e 180 s), não apresentaram variação na  $I_{T_{CORR}}$  durante o ensaio.

As imagens das trilhas de desgaste das amostras ensaiadas com carga normal de 1, 3 e 5 N são mostradas na figura 59, 60 e 61. Nas amostras oxidadas com 250 V (Fig. 59 A e B), é possível observar a exposição do substrato (parte clara na imagem). Entretanto, devido à baixa carga do ensaio, uma camada de óxido ainda permanece atuando como lubrificante na trilha mantendo assim a  $I_{T_{CORR}}$  baixa.

Para as outras condições observam-se apenas sinais de amassamento da camada de óxido porosa. Em algumas amostras nota-se uma remoção parcial da camada de óxido superficial mas sem exposição das camadas mais profundas (Fig. 59 D e G).

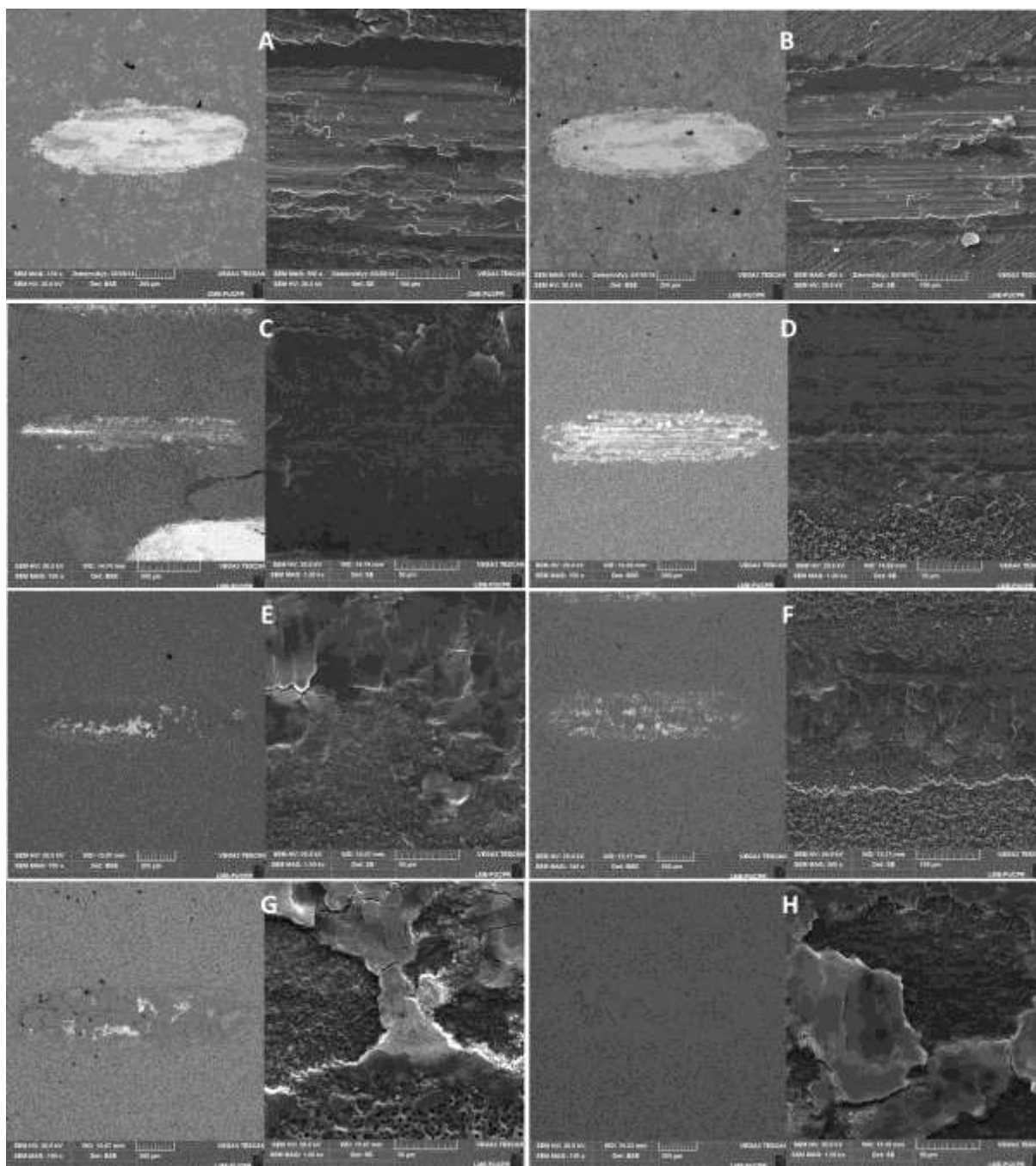


**Figura 59 -** Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 1N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 180 s. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 180 s. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 180 s. (G) 400 V 60 s. (H) 400 V 180s.

As trilhas dos ensaios com carga normal de 3 N (Fig. 61) indicam a remoção total da camada oxidada com 250 V (Fig. 60 A e B) e uma remoção parcial nas amostras oxidadas com 300V (Fig. 61 C e D).

A remoção total da camada oxidada nas amostras de 250 V pode ser observada nas imagens obtidas por elétrons secundários da região central da trilha. Esta remoção total explica o aumento da  $I_{Tcorr}$ , mostrado na figura 57 A.

Nas amostras de 350 e 400 V (Fig. 61 E e H) observam-se alguns deslocamentos e amassamento da camada porosa. Entretanto não há exposição significativa do substrato.

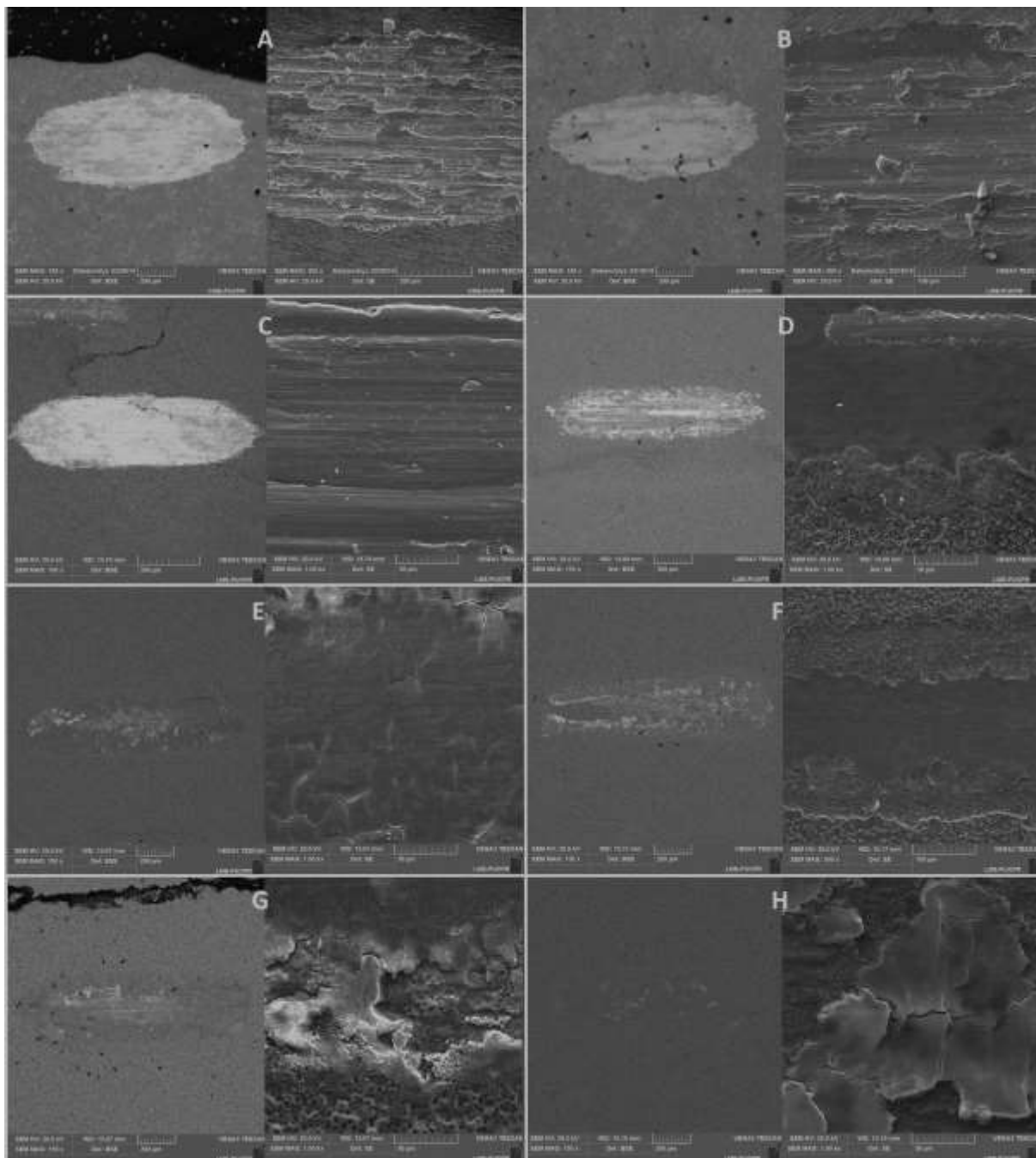


**Figura 60 -** Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 3N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 180 s. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 180 s. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 180 s. (G) 400 V 60 s. (H) 400 V 180 s.

A figura 62 mostra as trilhas obtidas nos ensaios com carga normal de 5 N. Observa-se que a camada oxidada foi completamente removida nas amostras de 250 V e 300 V (60 s).

Na amostra oxidada com 300 V e 180 segundos, observa-se apenas uma remoção parcial da camada de óxido, o que explica a menor corrente de tribocorrosão obtida durante o ensaio. Nas amostras de 350 V observa-se novamente um amassamento da camada oxidada na

região central da trilha e também se observa um aumento na área exposta do substrato devido ao deslocamento, justificando o aumento das correntes de tribocorrosão.



**Figura 61 -** Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 5N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 180 s. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 180 s. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 180 s. (G) 400 V 60 s. (H) 400 V 180 s.

Nas amostras oxidadas com 400 V também se observa o amassamento da camada porosa da camada oxidada, porém sem exposição do substrato.

Podemos observar que para cargas maiores de tribocorrosão, a camada externa e porosa é facilmente removida, e atua como um lubrificante durante o deslizamento. A

sustentação da carga e a barreira contra a corrosão é realizada pela camada interna e compacta.

#### 4.5.2.2 Efeito do tratamento térmico após a oxidação

As figuras 63, 64 e 65 mostram as curvas de corrente de tribocorrosão para carregamento normal de 1, 3 e 5 N, respectivamente, em relação ao tempo para as amostras oxidadas por 60 segundos com e sem tratamento térmico.

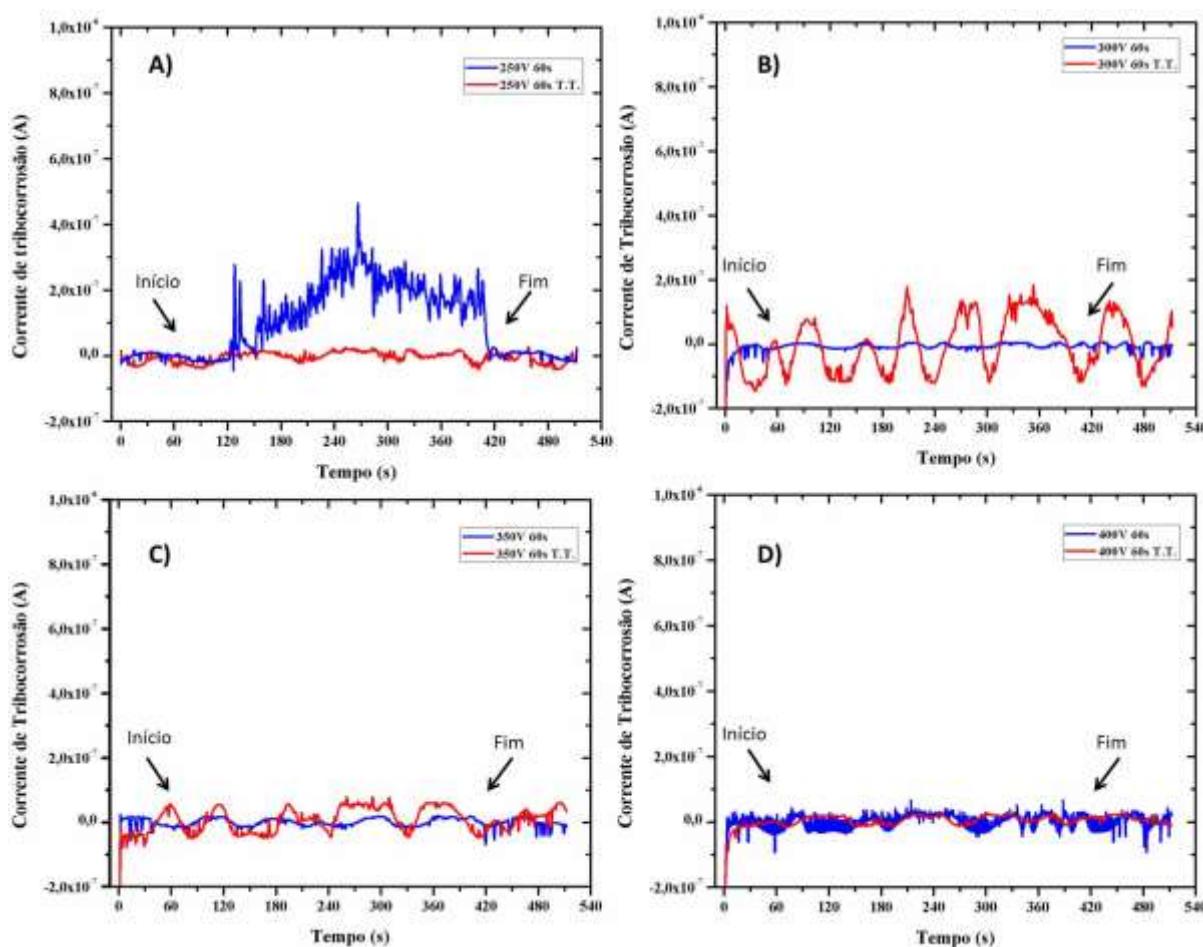


Figura 62 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 1 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.

Nas amostras oxidadas com 250 V, observou-se que a amostra tratada termicamente não apresentou aumento na  $I_{T_{corr}}$ , como ocorreu na amostra sem tratamento (Fig. 63 A). Para as outras amostras, entretanto, não foi observado o aumento da  $I_{T_{corr}}$  durante o período de ensaio. Todavia, notou-se que a  $I_{T_{corr}}$  apresentou uma oscilação maior para as amostras tratadas termicamente, especialmente para as amostras oxidadas com 300 e 350 V (Fig. 63 B e C). Esta oscilação pode ser explicada devido a uma maior instabilidade no valor do potencial

de circuito aberto observado nas amostras submetidas ao tratamento térmico. Para as amostras de 350 e 400 V o tratamento térmico não promoveu alterações na  $I_{Tcorr}$ , que permaneceu constante durante todo o ensaio.

Para o ensaio com carga de 3 N (Fig. 64), é possível observar que a  $I_{Tcorr}$  apresentou uma redução significativa para as amostras oxidadas com 250 V com tratamento térmico. Uma redução também foi observada para as amostras oxidadas com 300 V tratadas termicamente. Novamente, para as amostras de 350 e 400 V, o tratamento térmico não promoveu alterações significativas na  $I_{Tcorr}$ .

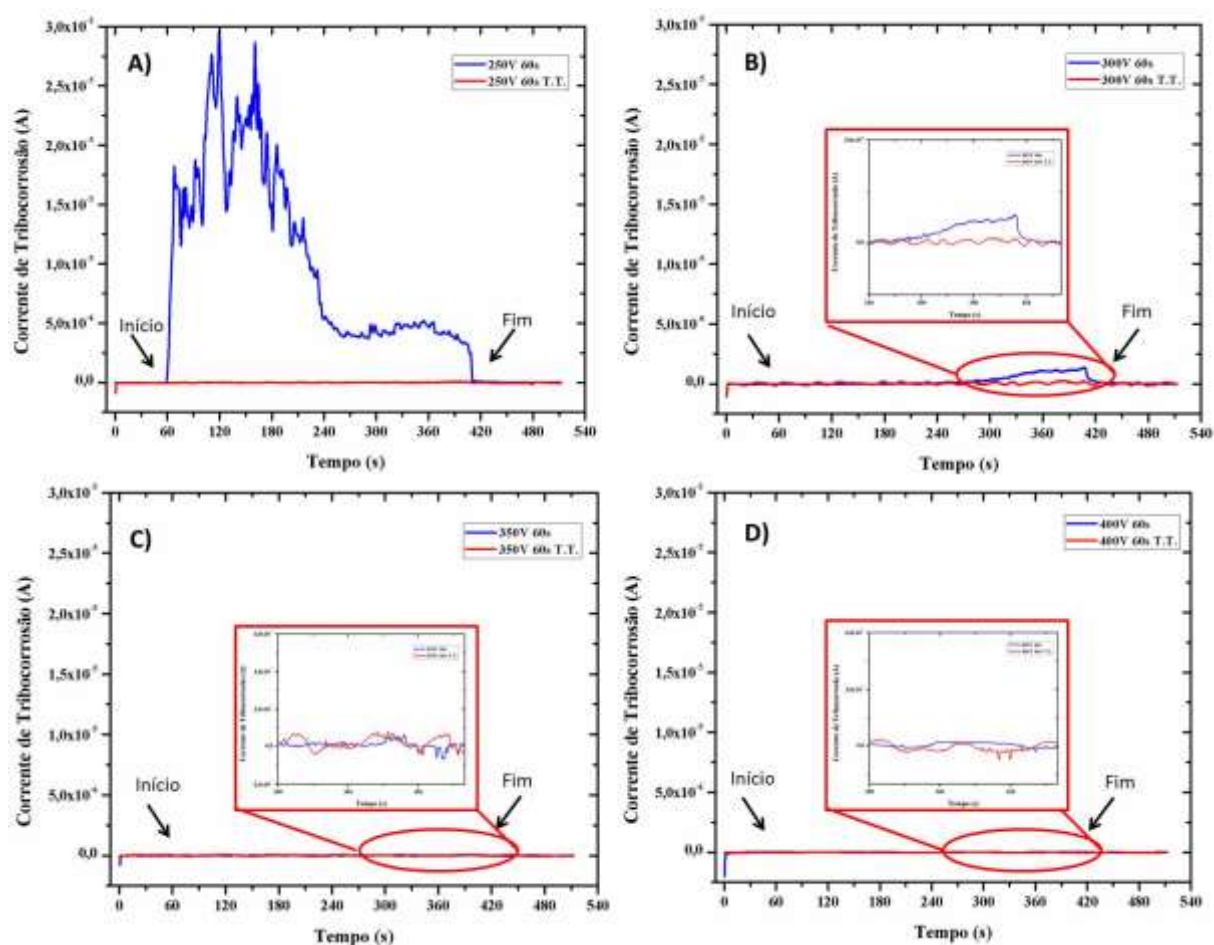


Figura 63 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 3 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.

A figura 65 mostra os resultados dos ensaios realizados com carregamento normal de 5 N. Novamente observa-se o efeito do tratamento térmico nas amostras oxidadas com 250 e 300 V, onde a  $I_{Tcorr}$  permanecem baixas. Entretanto, na parte final do ensaio observou-se um aumento discreto da  $I_{Tcorr}$ . Este aumento está associado ao desgaste da camada oxidada que

começa a perder a capacidade de inibir a transferência de elétrons entre a superfície e o eletrólito, aumentando assim a  $I_{Tcorr}$ .

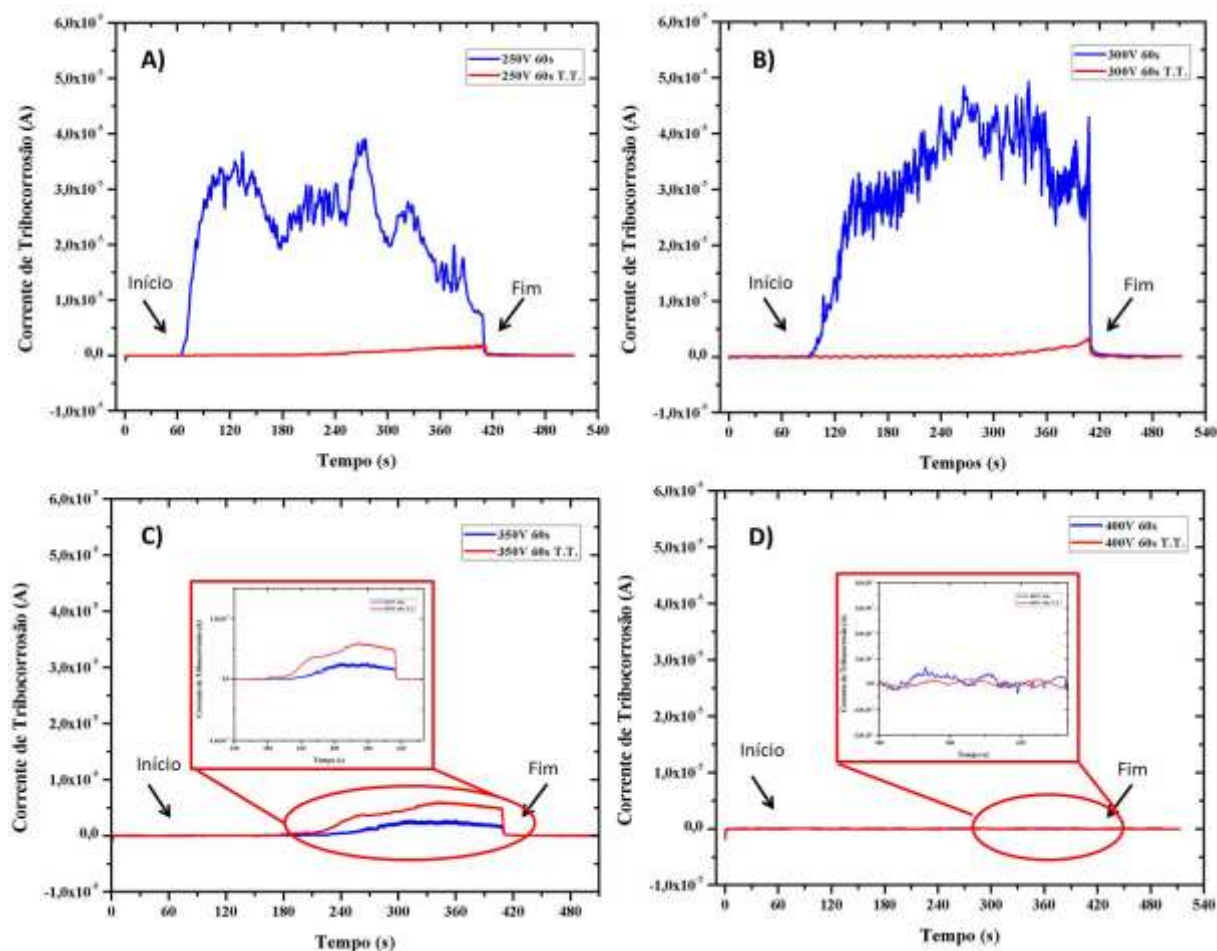


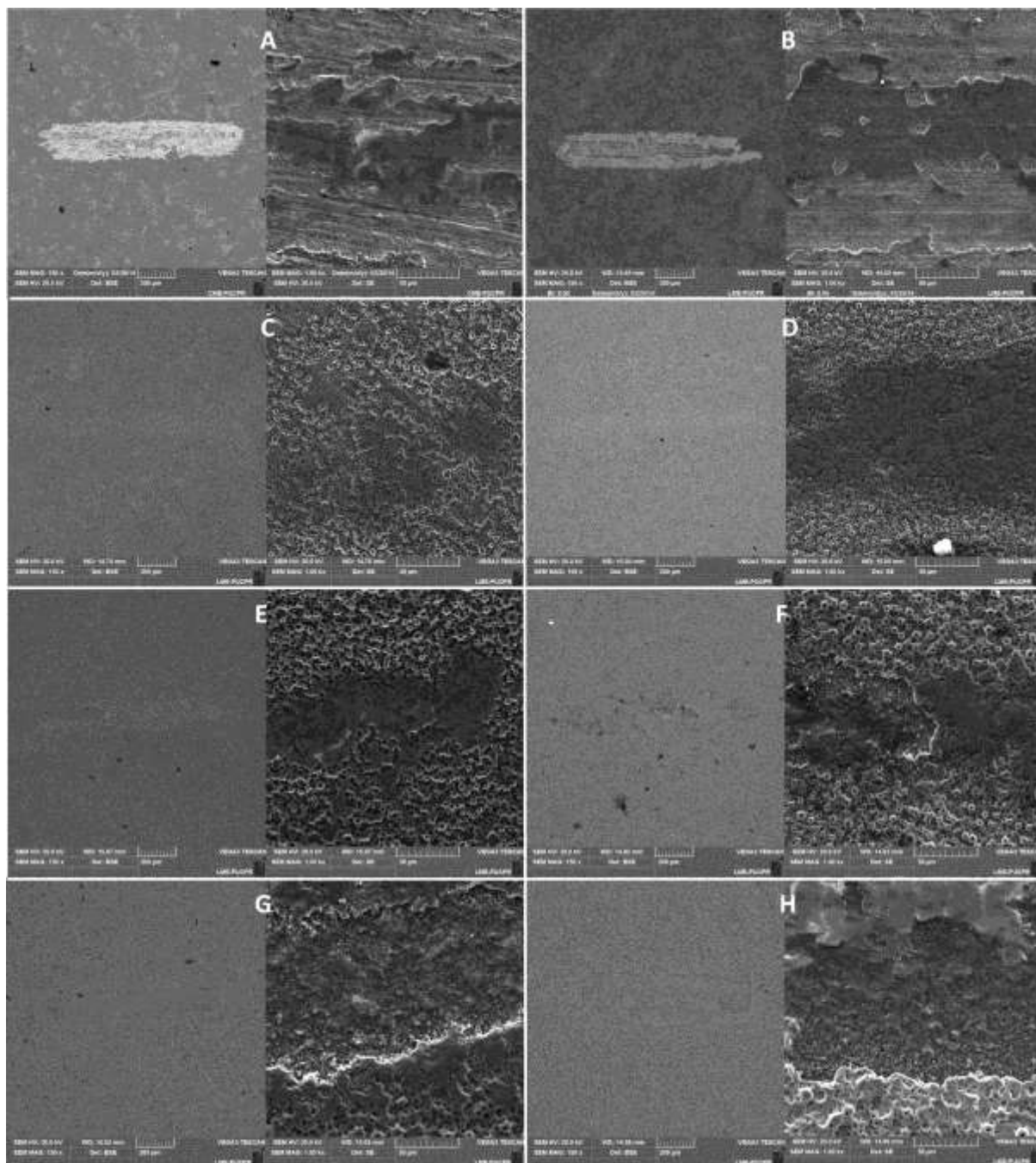
Figura 64 - Curvas de corrente de tribocorrosão para carga normal de 5 N. (A) 250 V, (B) 300 V, (C) 350 V e (D) 400 V.

As imagens de MEV das trilhas de desgaste das amostras ensaiadas com cargas normais de 1, 3 e 5 N das amostras oxidadas submetidas ou não ao tratamento térmico são mostradas nas figuras 66, 67 e 68.

As trilhas de desgaste obtidas no ensaio com carga de 1 N apresentam um comportamento similar entre as amostras, independente da realização do tratamento térmico. A exceção está nas amostras oxidadas com 250 V com e sem tratamento térmico, nas quais observou-se exposição do substrato, indicando a remoção total da camada oxidada.

Na amostra de 350 V com tratamento térmico e nas amostras de 400 V observa-se o amassamento do óxido e a remoção de uma parcela da camada porosa superficial. Entretanto, a camada de óxido compacta apresenta-se íntegra, o que justifica a ausência de corrente de tribocorrosão nestas amostras.

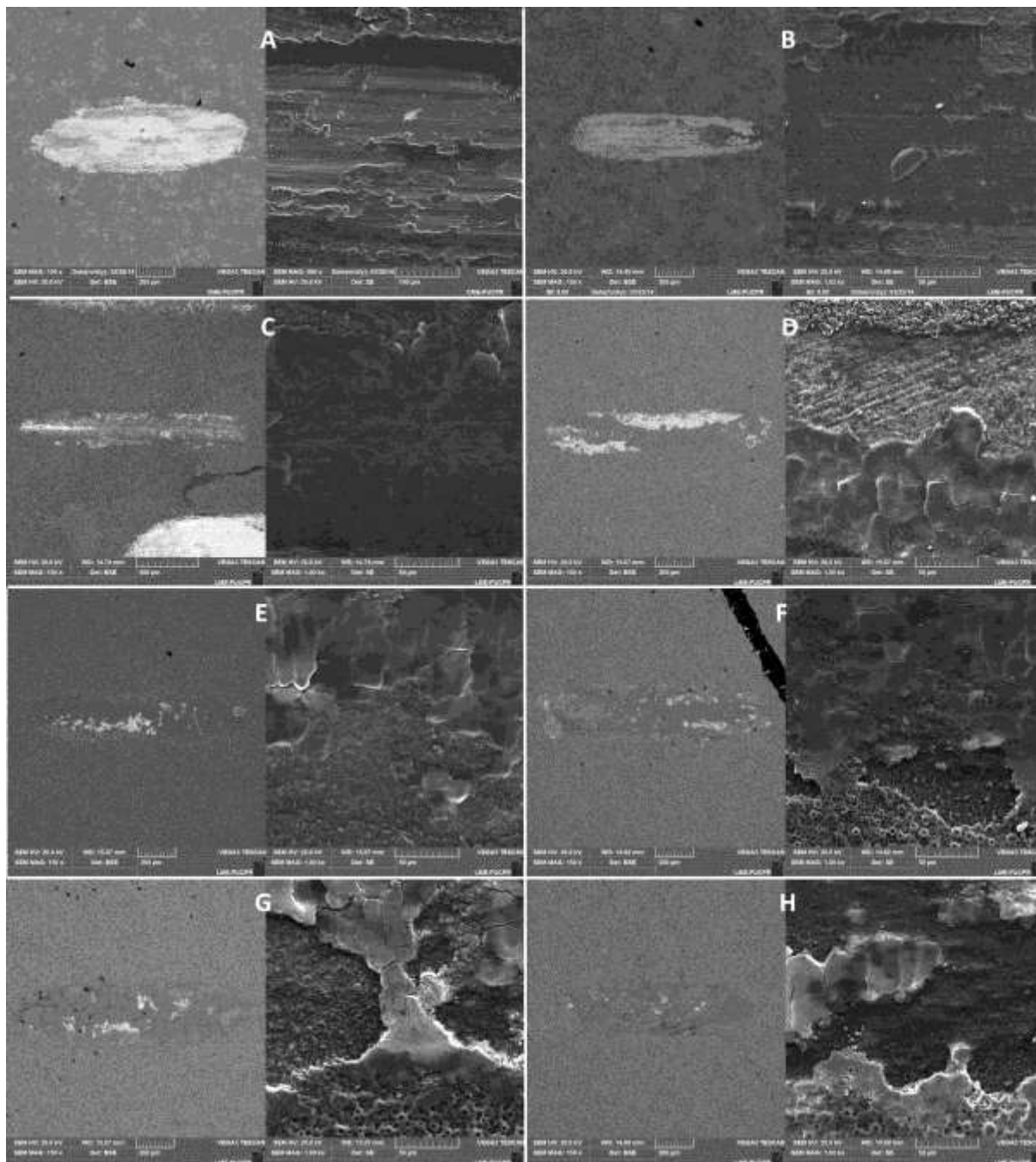




**Figura 65 - Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 1N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 60 s T.T. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 60 s T.T. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 60 s T.T. (G) 400 V 60 s. (H) 400 V 60 s T.T.**

As trilhas dos ensaios com 3 N (Fig. 67), observa-se nas amostras oxidadas com 250 V uma diferença significativa entre as amostras sem e com tratamento térmico. Na trilha da amostra com tratamento térmico nota-se que o desgaste promovido pelo deslizamento não foi capaz de remover a camada de óxido compacta, nota-se apenas o amassamento da camada porosa.

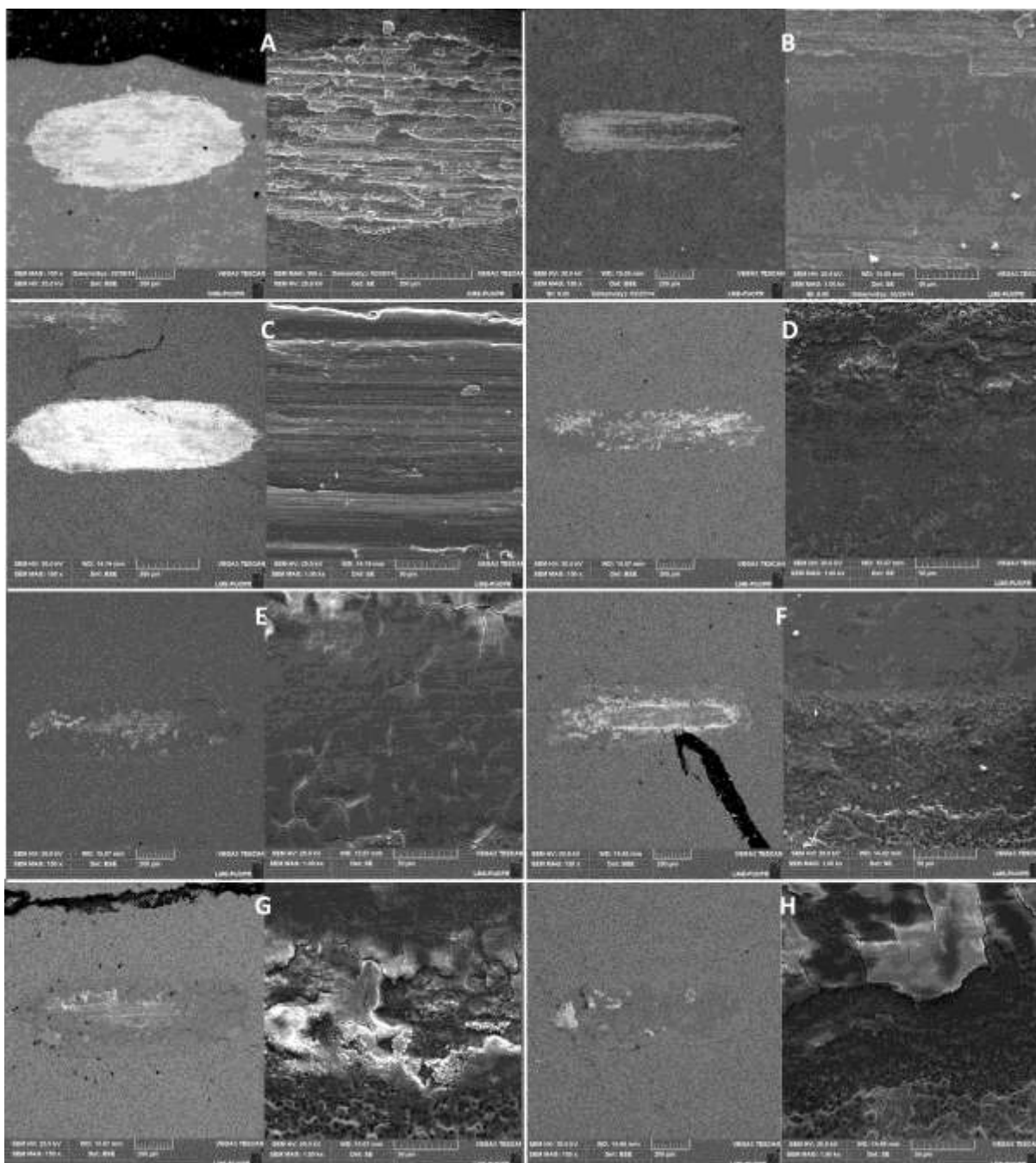
Na imagem da trilha da amostra de 300 V submetida com tratamento térmico, é possível observar a deformação na camada de óxido na região central da trilha, enquanto que na lateral observa-se que a camada de óxido porosa foi totalmente removida.



**Figura 66 -** Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 3 N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 60 s T.T. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 60 s T.T. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 60 s T.T. (G) 400 V 60 s. (H) 400 V 60 s T.T.

O mesmo comportamento observado no ensaio com carga de 1 N também foi observado no ensaio com carregamento de 3 N para as amostras oxidadas com 350 e 400 V,

ou seja o tratamento térmico não promoveu modificações significativas nas trilhas de desgaste.



**Figura 67 -** Imagens das trilhas do ensaio de tribocorrosão com carga normal de 5N. (A) 250 V 60 s. (B) 250 V 60 s T.T. (C) 300 V 60 s. (D) 300 V 60 s T.T. (E) 350 V 60 s. (F) 350 V 60 s T.T. (G) 400 V 60 s. (H) 400 V 60 s T.T.

As trilhas de desgaste obtidas com 5 N de carregamento evidenciam ainda mais a diferença entre as amostras oxidadas com 250 V e 300 V submetidas ao tratamento térmico. Isto fica claro ao observar as imagens das trilhas de desgaste destas amostras (Fig. 68 A, B, C e D). Nas amostras sem tratamento térmico nota-se que ocorreu a total remoção da camada

oxidada evidenciado pelo aumento da largura e da intensidade de sinal (cor clara no interior da trilha). Após o tratamento térmico, entretanto, as trilhas de desgaste tornam-se menores e não ocorre a remoção da camada oxidada.

As imagens das trilhas das amostras de 350 V com e sem tratamento térmico (Fig. 67 E e F), indicam que ocorreu o amassamento da camada porosa e também nota-se a exposição parcial do substrato, principalmente na amostra submetida ao tratamento térmico, justificando a maior  $I_{Tcorr}$  apresentada pela amostra tratada termicamente.

Notou-se também que a camada de óxido porosa mostrou-se mais propensa ao deslocamento, principalmente nas amostras oxidadas com 350 V e 400 V. Esta fragilização da camada oxidada provavelmente está associada ao trincamento da mesma, conforme já discutido no Estudo 3.

Kumar et al. (2010a) explicam que as propriedades de resistência à corrosão e biocompatibilidade do titânio são reduzidas quando o mesmo é submetido às condições de tribocorrosão onde a camada de óxido passiva, naturalmente formada, pode ser removida. Com isso há a alteração do potencial de circuito aberto do titânio puro. A extensão da alteração do OCP vai depender da área de contato, da carga normal aplicada e da frequência de oscilação do movimento. Como o processo de repassivação da camada oxidada não é instantâneo, este intervalo de tempo entre a remoção e reconstrução da camada passiva de óxido permite a exposição direta do titânio ao substrato e assim, fica suscetível ao processo de corrosão.

Kumar et al. (2010b) realizaram ensaios de tribocorrosão em titânio puro, titânio oxidado termicamente à 650 °C por 48 horas e titânio submetido à oxidação anódica com tensão abaixo da ruptura dielétrica da camada de óxido (sem formação dos micro-arcos) em solução de Ringer.

Os resultados indicaram que as amostras submetidas ao tratamento de oxidação térmica e oxidação anódica apresentaram uma menor variação no OCP quando comparadas com o titânio puro. Esta redução foi atribuída ao aumento da espessura da camada de óxido superficial que variou de 4 a 6 nm para a amostra de titânio puro, 150-200  $\mu\text{m}$  para a amostra oxidada anodicamente e 20 a 25  $\mu\text{m}$  para a amostra oxidada termicamente, assim como a mudança das propriedades mecânicas das camadas oxidadas.

Este aumento da  $I_{Tcorr}$  após um determinado número de ciclos também foi observado no trabalho de Garsivaz-Jazi et al. (2014), que monitoraram a variação do OCP durante o deslizamento recíproco sobre amostras oxidadas por plasma eletrolítico com solução de 1.5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 0.3M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com tensões de oxidação de 140, 160 180 e 200V por um tempo

de oxidação de 20 minutos. Os resultados obtidos indicam que com o aumento da tensão de oxidação, ocorre uma melhora no comportamento de tribocorrosão, evidenciado pela redução da queda do OCP durante o deslizamento.

O aumento da espessura da camada oxidada através do aumento da tensão de oxidação, promoveu uma melhora sensível das propriedades de tribocorrosão das amostras, assim como promoveu uma melhora das propriedades de desgaste, avaliadas no Estudo 3.

#### **4.5.3 Conclusões do estudo**

Nossos resultados indicam que a resistência à tribocorrosão melhora com o aumento da tensão de oxidação aplicada. O tempo de oxidação não apresentou influência no resultado, com exceção da amostra oxidada com 300 V e 180 s, que apresentou um comportamento melhor que a amostra oxidada por 60 s.

O tratamento térmico, entretanto, melhorou consideravelmente a resistência à tribocorrosão das amostras, principalmente para as amostras oxidadas com 250 e 300 V. Para as amostras oxidadas com 350 e 400 V não foram observadas mudanças significativas.

## 5 CONCLUSÕES

Nesta tese foi estudado o efeito das condições de oxidação por plasma eletrolítico, avaliando a influência da tensão, a corrente e o tempo de oxidação, bem como o tratamento térmico posterior nas propriedades superficiais da camada de óxido de titânio. Foram avaliadas as propriedades: rugosidade, morfologia, molhabilidade, composição química, cristalinidade, resistência à corrosão e tribocorrosão, e resistência ao desgaste.

Com base nos resultados, podemos concluir:

- a) O aumento da densidade de corrente no processo de oxidação afeta a morfologia (aumento da porosidade), a espessura (aumenta) e a composição química da camada de óxido. Entretanto, existe um limite para a densidade de energia, acima do qual, ocorre uma degradação da camada do óxido, devido à formação de arcos elétricos de alta intensidade. Para as condições de tensão livre (limite em 600 V) e tempos curtos (15 s), a densidade que gera esses arcos de alta intensidade ocorreu acima de 1000 mA/cm<sup>2</sup>. (Estudo 1)
- b) Quando a densidade de corrente é aplicada limitando-se a tensão para evitar a formação desses arcos de alta intensidade, podemos observar que as propriedades da superfície não se alteram. No Estudo 2, a rugosidade, a molhabilidade, a cristalinidade e a porosidade não apresentaram variações com a variação da densidade de corrente. Essas propriedades sofrem uma influência maior da tensão aplicada, como mostrado no Estudo 2.
- c) A tensão aplicada exerce um efeito direto nas propriedades, pois controla a energia disponível para a formação dos micro-arcos.
- d) Para as tensões estudadas de 250, 300, 350 e 400 V, podemos observar que há um aumento na rugosidade e diâmetro dos poros, redução na porosidade aparente, aumento na molhabilidade e aumento na razão Ca/P. Com relação à presença dos óxidos cristalinos rutilo e anatase, foi observado que para as tensões mais baixas (250 e 300 V), a fase anatase é a única fase presente na camada de óxido. Para as tensões mais altas (350 e 400 V), devido à maior energia, a fase rutilo aparece juntamente com a fase anatase. (Estudo 2 e 3).
- e) Foi observado que a camada de óxido é composta por duas partes, uma camada externa e porosa, e outra interna e compacta.
- f) Com relação à resistência ao desgaste e à corrosão, foi observado que com o aumento da tensão, ocorre um aumento da espessura da camada de óxido, principalmente da camada

interna e compacta, promovendo uma melhora na resistência à corrosão e ao desgaste (Estudo 3), e na resistência à tribocorrosão (Estudo 4).

- g) O tratamento térmico tem o efeito de aumentar a cristalinidade da camada de óxido, com um aumento da quantidade de rutilo, modificando as propriedades mecânicas da camada. Isso reflete no aumento da resistência à corrosão, ao desgaste e à tribocorrosão, apesar das trincas formadas, evidenciando a importância da camada interna e compacta. O tratamento térmico não alterou a rugosidade, a espessura, nem a composição química. O ângulo de contato diminuiu com o aumento da fração de rutilo.
- h) Com base no exposto, a condição que apresentou as melhores condições em termos de superfície propícia para implantes, de acordo com a literatura, é a de oxidação no método potencioestático com 400 V sem tratamento térmico.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades mecânicas da camada oxidada, através da técnica de nanoindentação;
- Realizar ensaios de bioatividade através de cultivo células osteoblásticas, nas amostras oxidadas em método potencioestático e galvanostático e também das amostras tratadas termicamente;
- Avaliar a adesão da camada oxidada antes e após o tratamento térmico;
- Avaliar as mudanças na energia de superfície das amostras oxidadas em diferentes condições de tratamento;
- Avaliar diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico e sua influência nas propriedades das camadas oxidadas;
- Avaliar a influência de outros parâmetros de oxidação como a taxa de aumento da tensão de oxidação, composição do eletrólito, tempo de tratamento e temperatura do eletrólito.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, S., BAYATI, M. R., GOLESTANI-FARD, F., REZAEI, H. R., ZARGAR, H. R., SAMANIPOUR, F., & SHOAEI-RAD, V.. Micro arc oxidized HAp–TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrid layers-part I: Effect of voltage and growth time. **Applied Surface Science**, 257(14), 5944–5949; doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.057, 2011.

AIOLOVA M., LEE D.D., REY C., TOFIGHI A., Low temperature calcium phosphate apatite and a method of its manufacture, **Pat. 5783217 US**, July 21, 1998.

ALBREKTSSON T, BRÅNEMARK PI, HANSSON HA, LINDSTRÖM J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone to implant anchorage in man. **Acta Orthopaedica Scandinavica**, 52:155-170, 1981.

ALBREKTSSON, T., WENNERBERG, A. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. Surface topography of titanium implants. **Journal Clinical Oral Implants Research**, Sep; 20 Suppl 4:172-84, 2009.

ALBREKTSSON, T., WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1 – Review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. **The International Journal of Prosthodontics**. v.17, p. 536-543, 2004.

BAGNO A, BELLO C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.15, p. 935-949, 2004.

BOWERS, K., KELLER, J., RANDOLPH, B., WICK, D., MICHAELS, C. Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast responses in vitro. **International Journal of Oral Maxillofacial Implants**, 7(3): 302-310, 1992.

BRÅNEMARK P-I, ADELL R, BREINE U, HANSSON BO, LINDSTRÖM J, OHLSSON A. Intraosseous anchorage of dental prostheses. I. experimental studies. **Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery**, 3:81-100, 1969.

BURNS, G. P. Titanium dioxide dielectric films formed by rapid thermal oxidation. **Journal of Applied Physics**, 65(5), 2095. doi:10.1063/1.342856, 1989.

BUSQUIM, T.P. Estudo in vitro e in vivo da osseointegração de implantes de titânio com superfícies biomimetizadas. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de São Carlos, 2012.

CHENG, Y., WU, X.-Q., XUE, Z., MATYKINA, E., SKELDON, P., & THOMPSON, G. E.. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, 217, 129–139. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.12.003, 2013.

CHOW, T.S. Wetting of rough surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 10 (27), 1998.

CHUANBIN M., HENGDE L., FUZHAI C., CHUNLAI M., QINGLIN F., Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization. **Journal of Crystal Growth**. vol. 206, no. 4, pp. 308-321, 1999.

COOPER, L. F., ZHOU, Y., TAKEBE, J., GUO, J. Fluoride modification effects on osteoblast behavior and bone formation at TiO<sub>2</sub> grit-blasted c.p. titanium endosseous implants. **Biomaterials**, v.27, p. 926-936, 2006.

CUI, W. F., JIN, L., & ZHOU, L.. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of a pre-anodized microarc oxidation coating on titanium alloy. **Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications**, 33(7), 3775–9. doi:10.1016/j.msec.2013.05.011, 2013.

CUNNINGHAM, B. W., HU, N., ZORN, C. M., & MCAFEE, P. C.. Bioactive titanium calcium phosphate coating for disc arthroplasty: analysis of 58 vertebral end plates after 6- to 12-month implantation. **The Spine Journal : Official Journal of the North American Spine Society**, 9(10), 836–45. doi:10.1016/j.spinee.2009.04.015, 2009.

DAVIES, J. E. Understanding peri-implant endosseous healing. **Journal of Dental Education**, v. 67, p.932-949, 2003.

DE SOUZA, G. B., DE LIMA, G. G., KUROMOTO, N. K., SOARES, P., LEPIENSKI, C. M., FOERSTER, C. E., & MIKOWSKI, A. Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 4(5), 796–806. doi:10.1016/j.jmbbm.2010.09.012, 2011.

DEARNLEY, P. A. A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys. **Surface and Coatings Technology**, vol. 198, pp. 483-490, 2005.

DELIGIANNI, D.D. et al. Effect of surface roughness of titanium alloy Ti6Al4V on human bone marrow cell response and protein adsorption. **Biomaterials**, v.22, p.1242-1251, 2001.

DENG, F., ZHANG, W., ZHANG, P., LIU, C., & LING, J. Improvement in the morphology of micro-arc oxidised titanium surfaces: A new process to increase osteoblast response. **Materials Science and Engineering: C**, 30(1), 141–147. doi:10.1016/j.msec.2009.09.010; 2010.

DIAMANTI, M. AND PEDEFERRI, M. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, **Corrosion Science**, vol. 49, no. 2, pp. 939-948, 2007.

DONG, H., & BELL, T.. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. **Wear**, 230, 131-137, (2000)

DURDU, S., & USTA, M. The tribological properties of bioceramic coatings produced on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation. **Ceramics International**, 40(2), 3627–3635. doi:10.1016/j.ceramint.2013.09.062, 2014.

ECKERT, S. E., PAREIN, A., MYSHIN, H. L., PADILLA, J. L. Validation of dental implant system through a review of literature supplied by system manufactures. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 77, p. 1-279, 1997.

ELIAS, C. N., OSHIDA, Y., LIMA, J. H. C., MULLER, C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, vol. 1, no. 3, pp. 234-42, 2008.

ELIAS, C.N. Factors Affecting the Success of Dental Implants, **Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice**, Prof. Ilser Turkyilmaz (Ed.), ISBN: 978-953-307-658-4, InTech, DOI: 10.5772, 2011.

ELIAS, C.N., LIMA, J.H.C., SANTOS, M.V. Modificações na superfície dos implantes dentários: da pesquisa básica à aplicação clínica. **Implant News**, v. 5, n.5, p.467-476, 2008.

ELLINGSEN J.E. Pre-treatment of titanium implants with fluoride improves their retention in bone. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 6(12), 749-753, 1995.

ESPOSITO, M.; HIRSCH, J.M.; LEKHOLM, U.; THOMSEN, P. Biological factors contributing to failures of osseointegrated oral implants. (II) Etiopathogenesis. **European Journal of Oral Sciences**, v.106, n.3, p.721-764, 1998.

FEI, C., HAI, Z., CHEN, C., & YANGJIAN, X. Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation. **Progress in Organic Coatings**, 64(2-3), 264–267. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.08.034, 2009.

FUKUSHIMA, K., YAMADA, I., TAKAGI, T. “Characteristics of TiO<sub>2</sub> films deposited by a reactive ionized cluster beam”, **Journal of Applied Physics**, pp. 4146-4149, 1985.

GARSIVAZ JAZI, M. R., GOLOZAR, M. A., RAEISSI, K., & FAZEL, M. Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti–6Al–4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, 244, 29–36. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.01.042, 2014.

GILBERT, J. L., MEHTA, M., PINDER, B. Fretting crevice corrosion of stainless steel stem-CoCr femoral head connections: comparisons of materials, initial moisture, and offset length. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials**, vol. 88, no. 1, pp. 162-73, 2009.

GILBERT, JL, “Mechanically Assisted Corrosion of Metallic Biomaterials”, **ASM International Handbook**, Volume 13C: Corrosion, 826-836, 2006.

HALLAB, N. J., BUNDY, K. J., MOSES, R. L., JACOBS, J. J. Evaluation of Metallic and Polymeric Biomaterial Surface Energy and Surface Roughness Characteristics for Directed Cell Adhesion. **Tissue Engineering**, vol. 7, no. 1, pp. 55-71, 2001.

HANAOR, D. A. H., & SORRELL, C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, 46(4), 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0, 2010.

HANAOKA, T. Metal ion release from metal implants. **Materials Science and Engineering: C**, 24(6-8), 745–752. doi:10.1016/j.msec.2004.08.018, 2004.

HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3<sup>a</sup> Ed. p.125-136, 1997.

HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. **Lehrbuch der anorganische Chemie**, Berlin, Ed. Walter de Gruyter, 1976.

HUTCHINGS, I. Tribology: Friction and wear of engineering materials. **Edward Arnold**, London, 1992.

ISHIZAWA H, OGINO M. Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. **Journal Biomedical Materials Research**, 29(9):1071-9, 1995.

JACOBS, J. J., GILBERT, J. L., & URBAN, R. M. Current Concepts Review - Corrosion of Metal Orthopaedic Implants Current Concepts Review Corrosion of Metal Orthopaedic Implants. **Journal of Bone And Joint Surgery**, 80; 268-282, 1998.

JAVED, F. & ALMAS, K. Osseointegration of dental implnats in patients undergoing bisphosphonate treatment. A literature review. **Journal of Periodontology** 81; 479-484, 2010.

JAVED, F., & ROMANOS, G. E. Impact of diabetes mellitus and glycemic control on the osseointegration of dental implants: A systematic literature review. **Journal of Periodontology**, 80, 1719-30, 2009.

JAVED, F., & ROMANOS, G. E. The role of primary stability for successful immediate loading of dental implants. A literature review. **Journal of Dentistry**, 38(8), 612–20. doi:10.1016/j.jdent.2010.05.013, 2010.

JIN, F., CHU, P., WANG, K., ZHAO, J., HUANG, A., TONG, H. Thermal stability of titania films prepared on titanium by micro-arc oxidation. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 476, no. 1-2, pp. 78-82, 2008.

KHORASANIAN, M., DEGHAN, A., SHARIAT, M. H., BAHROLOLOOM, M. E., & JAVADPOUR, S. Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti–6Al–4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, 206(6), 1495–1502. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.038, 2011.

KOKUBO, T., & TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, 27(15), 2907–15. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017, 2006.

KOKUBO, T.; KIM, H.M.; KAWASHITA et al. “Bioactive metals: preparation and properties”, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, pp. 99-107, 2004.

KUBIAK, K. J., WILSON, M. C. T., MATHIA, T. G., & CARVAL, P. Wettability versus roughness of engineering surfaces. **Wear**. doi:10.1016/j.wear.2010.03.029, 2010.

KUMAR, S., NARAYANAN, T. S. N. S., GANESH SUNDARA RAMAN, S., & SESHADRI, S. K. Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing. **Materials Science and Engineering: C**, 30(6), 921–927. doi:10.1016/j.msec.2010.03.024, 2010a.

KUMAR, S., NARAYANAN, T. S. N. S., GANESH SUNDARA RAMAN, S., SESHADRI, S. K. Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing. **Materials Science and Engineering: C**, vol. 30, pp. 921-927, Jul2010.

KUMAR, S., SANKARA NARAYANAN, T. S. N., GANESH SUNDARA RAMAN, S., & SESHADRI, S. K.. Evaluation of fretting corrosion behaviour of CP-Ti for orthopaedic implant applications. **Tribology International**, 43(7), 1245–1252. doi:10.1016/j.triboint.2009.12.007, 2010b.

KUNG, K.-C., LEE, T. M., CHEN, J.L., LUI, T.S. Characteristics and biological responses of novel coatings containing strontium by micro-arc oxidation, **Surface and Coatings Technology**, vol. 205, no. 6, pp. 1714-1722, 2010;

KUROMOTO, N., SIMAO, R., & SOARES, G. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Materials Characterization**, 58(2), 114–121. doi:10.1016/j.matchar.2006.03.020, 2007.

LE GUÉHENNEC, L., SOUEIDAN, A, LAYROLLE, P., & AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials**, 23(7), 844–54. doi:10.1016/j.dental.2006.06.025, 2007.

LE GUÉHENNEC, L., SOUEIDAN, A., LAYROLLE, P., AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**, vol. 23, no. 7, pp. 844-54, 2007.

LEE, J. & LEE, W. Calcium phosphate-mediated surface modification of titanium oxide and its effects on surface potential and fibrinogen adsorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19(5), 1448–1456. doi:10.1016/j.jiec.2013.01.008, 2013.

LENG Y.X. et.al. Structure and properties of biomedical TiO<sub>2</sub> films synthesized by dual plasma deposition. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 156, p.295–300, 2002.

LI, L.H. et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, **Biomaterials**. v. 25, n.14, p.2867-2875, 2004.

LIU, F., WANG, F., SHIMIZU, T., IGARASHI, K. ZHAO, L. Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. **Ceramics International**, vol. 32, no. 5, pp. 527-531, 2006.

LIU, F.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. R47, p 49-121, 2004.

LUTZ T., GERLACH J.W., MÄNDL S. Diffusion, phase formation and segregation effects in Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V after oxygen PIII. **Surface and Coatings Technology**. Vol. 201, p.6690–6694, 2007.

MÄNDL S. et. al. Plasma immersion ion implantation treatment of medical implants. **Surface and Coatings Technology**. Vol. 142-144, p.1046-1050, 2001.

MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D., & RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants : Corrosion and its Prevention - A Review. **Recent Patents on Corrosion Science**, (i), 40–54, 2010.

MATHEW, M. T., SRINIVASA PAI, P., POURZAL, R., FISCHER, A., WIMMER, M. A. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. **Advances in Tribology**, vol. 2009, pp. 1-12, 2009.

MISCHLER, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, vol. 41, pp. 573-583, Jul. 2008.

ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro, 2006.

PALMIERI, A., BRUNELLI, G., GUERZONI, L., MUZIO, L.L., SCARANO, A., RUBINI, C., SCAPOLI, L., MARTINELLI, M., PEZZETTI, F., CARCINI, F. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, 2007.

PARK J.Y., DAVIES J.E. Red blood cell and platelet interactions with titanium implant surfaces. **Clinical Oral Implants Research**. v. 11: p. 530–539, 2000.

PARK, I. , “Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte,” **Electrochimica Acta**, vol. 53, pp. 863-870, Dec. 2007.

PISAREK, M., ROGUSKA, A., ANDRZEJCZUK, M., MARCON, L., & SZUNERITS, S. Applied Surface Science Effect of two-step functionalization of Ti by chemical processes on protein adsorption. **Applied Surface Science**, 257(19), 8196–8204. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.120, 2011.

PONSONNET, L., REYBIER, K., JAFFREZIC, N., COMTE, V., LAGNEAU, C., LISSAC, M., MARTELET, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. **Materials Science and Engineering, C**;23:551–60, 2003.

RAGHAVENDRA, S., WOOD, M.C., TAYLOR, T.D. Early wound healing around endosseous implants: a review of the literature. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**. 20(3):425-31, 2005.

RAHBEK O, OVERGAARD S, JENSEN TB, BENDIX K, SOBALLE K. SEALING. Effect of hydroxyapatite coating: a 12-month study in canines. **Acta Orthopaedica Scandinavica**;71:563–73, 2000.

RAMOS-SAENZ, C. R., SUNDARAM, P. A., & DIFFOOT-CARLO, N.. Tribological properties of Ti-based alloys in a simulated bone-implant interface with Ringer’s solution at fretting contacts. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 3(8), 549–58. doi:10.1016/j.jmbbm.2010.06.006, 2010.

ROMANOS, G. Surgical and prosthetic concepts for predictable immediate loading of oral implants. **Journal of the California Dental Association**, 31; 991-1001, 2004.

ROSALES-LEAL, J. I. Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 365, no. 1-3, pp. 222-229, Aug. 2010.

SANTOS JR, E. Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas. **Dissertação de Mestrado**, Rio de Janeiro, 2005.

SHOKOUHFAR, M., DEHGHANIAN, C., & BARADARAN, A.. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance. **Applied Surface Science**, 257(7), 2617–2624. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.032; 2011.

SHOKOUHFAR, M., DEGHANIAN, C., MONTAZERI, M., & BARADARAN, A. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. **Applied Surface Science**, 258(7), 2416–2423. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.064, (2012).

SI, H., SUN, Z., KANG, X., ZI, W., ZHANG, H. Voltage-dependent morphology, wettability and photocurrent response of anodic porous titanium dioxide films. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 119, no. 1-3, pp. 75-81, Mar. 2009.

SIVA RAMA KRISHNA, D., BRAMA, Y. L., & SUN, Y.. Thick rutile layer on titanium for tribological applications. **Tribology International**, 40(2), 329–334. doi:10.1016/j.triboint.2005.08.004, 2007.

SOARES, P., LAURINDO, C. A. H., TORRES, R. D., KUROMOTO, N. K., PEITL, O., ZANOTTO, E. D. Effect of a bioactive glass-ceramic on the apatite nucleation on titanium surface modified by micro-arc oxidation. **Surface & Coatings Technology**, vol.206, 2012.

SONG, H., KIM, M., JUNG, G., VANG, M., PARK, Y. The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, pp. 8738-8745, Aug. 2007.

SONG, H., PARK, S., JEONG, S., PARK, Y. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 209, no. 2, pp. 864-870, Jan. 2009.

SUL Y. T.; On the response to oxidized titanium implants, **PhD Thesis**, Göteborg University, 2002.

SUL, Y. T., JOHANSSON, C. B., JEONG, Y., ROSER, K., et al. Oxidized implants and their influence on the bone response. **Journal of Materials Science: Material in Medicine**, v.12, p.1025-1031, 2001.

SUL, Y. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant,. **Biomaterials**, vol. 24, no. 22, pp. 3893-3907, Oct. 2003.

SURMENEV, R., SURMENEVA, M., IVANOVA, A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis--a review. **Acta Biomaterialia**, 10(2), 557–79. doi:10.1016/j.actbio.2013.10.036, 2014.

SWAMINATHAN, V., GILBERT, J. L. Fretting corrosion of CoCrMo and Ti6Al4V interfaces. **Biomaterials**, vol. 33, no. 22, pp. 5487-503, Aug. 2012.

TANG, G.. Preparation of porous anatase titania film. **Materials Letters**, 58(12-13), 1857–1860. doi:10.1016/j.matlet.2003.11.016, 2004.

TAO, X. J., LI, S. J., ZHENG, C. Y., FU, J., GUO, Z., HAO, Y. L., GUO, Z. X.. Synthesis of a porous oxide layer on a multifunctional biomedical titanium by micro-arc oxidation. **Materials Science and Engineering: C**, 29(6), 1923–1934. doi:10.1016/j.msec.2009.03.004, 2009.

TERLEEVA, O. P., SHARKEEV, Y. P., SLONOVA, A. I., MIRONOV, I. V., LEGOSTAEVA, E. V., KHLUSOV, I. A., ... THOMPSON, G. E. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications. **Surface and Coatings Technology**, 205(6), 1723–1729. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.10.019, 2010.

TRULSON, M. The tooth as a sensor in the masticatory system. **The Journal of the SDA**, 98: 30-38, 2006.

UCHIDA, M., KIM, H.M., KOKUBO, T., FUJIBAYASHI, S., NAKAMURA, T.. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, Vol. 64, 1, pp. 164-170, 2003.

VELTEN, D., BIEHL, V., AUBERTIN, F., VALESKE, B., POSSART, W., BREME, J. Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. **Journal of Biomedical Materials Research**. 59, 2002.

VIEIRA, A. C., RIBEIRO, A. R., ROCHA, L. A., CELIS, J. P. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. **Wear**, vol. 261, pp. 994-1001, Nov. 2006.

VON DER MARK, K., PARK, J. Engineering biocompatible implant surfaces. Part II. Cellular recognition of biomaterials surfaces: lessons from cell-matrix interactions. **Progress in Materials Science**, 58; 327 – 381, 2013.

WEBB, K., HLADY, V., TRESCO, P.A.. Relative importance of surface wettability and changed functional groups on NH3T3 fibroblasts attachment. **Journal of Biomedical Materials Research**. 241, 422, 1998.

WEI, D., ZHOU, Y., JIA, D., WANG, Y. Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, pp. 8723-8729, Aug. 2007.

WENNERBERG, A., ALBREKTSSON, T., LINDHE, J. Surface topography of titanium implants. **Clinical Periodontology and Implant Dentistry**. p. 821-825, 2003

WOOD, R. J. K. Tribocorrosion of coatings: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 40. 2007.

XIE, L., LIAO, X., XU, H., YIN, G., HUANG, Z., YAO, Y., GU, J. A facile one-step anodization treatment to prepare multi-level porous titania layer on titanium. **Materials Letters**, 72, 141–144. doi:10.1016/j.matlet.2011.12.094, 2012.

YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H-M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials**, v. 25, p. 1003-1010, 2004.

YEROKHIN, A. L., NIE, X., LEYLAND, A., & MATTHEWS, A. (2000). Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti . 6Al . 4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, 130, 195 – 206, 2000.



YEROKHIN, A. L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., DOWEY, S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, vol. 122, pp. 73-93, 1999.

YETIM, A. F. Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. **Surface and Coatings Technology**, 205(6), 1757–1763. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.079, 2010.

ZHU, X., CHEN, J., SCHEIDELER, L., REICHL, R., GEIS-GERSTORFER, J. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. **Biomaterials**, vol. 25, no. 18, pp. 4087-103, Aug. 2004.

ZHU, X., KIM, K., & JEONG, Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. **Journal of Biomedical Materials Research**, 22, 2199–2206, 2001.