

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO RIBAS FIDELIX

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TITÂNIO CP 2 E DA LIGA Ti6Al4V ELI PARA
RECOBRIMENTO ATRAVÉS DO MÉTODO BIOMIMÉTICO**

PONTA GROSSA

2023

CRISTIANO RIBAS FIDELIX

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TITÂNIO CP 2 E DA LIGA Ti6Al4V ELI PARA
RECOBRIMENTO ATRAVÉS DO MÉTODO BIOMIMÉTICO**

**Superficial modification of CP 2 titanium and Ti6Al4V ELI alloy for coating
through biomimetic method**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Rozane de Fátima Turchiello Gómez.

PONTA GROSSA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa**



CRISTIANO RIBAS FIDELIX

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TITÂNIO CP 2 E DA LIGA Ti6Al4V ELI PARA
RECOBRIMENTO ATRAVÉS DO MÉTODO BIOMIMÉTICO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Fabricação Mecânica E Materiais.

Data de aprovação: 19 de Dezembro de 2023

Dra. Rozane De Fatima Turchiello Gomez, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dr. Gelson Biscaia De Souza, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/12/2023.

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade da existência, da vida, do entendimento e da ciência.

Agradeço aos meus pais Pedro e Rosa, meus irmãos, sobrinhos e amigos pelo incondicional apoio e incentivo.

Meus agradecimentos à minha esposa Ingrid pelo seu amor, carinho e por estar em todos os momentos desta jornada ao meu lado.

De modo especial agradeço à minha orientadora, Professora Dra. Rozane de Fátima Turchiello Gómez. Sua sabedoria, inteligência, determinação e comprometimento serviu como inspiração para mim durante este meu trajeto. Levarei para sempre comigo esta mesma inspiração, muito obrigado por tudo.

Agradeço aos Professores Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar, Dr. Márcio Silva e Dr. Matheus Pereira Postigo por todo o apoio e auxílio prestado durante a execução de minha pesquisa.

Agradeço aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UTFPR Campus de Ponta Grossa, por todo o suporte e conhecimento dispostos durante esta minha formação.

A todos os colegas de laboratório, e de modo especial ao Me. Eriel e sua esposa Dra. Simone, por partilharem do seu conhecimento e amizade.

Meus agradecimentos ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas – LAMAQ, ambos da UTFPR Campus Curitiba, ao Complexo de Laboratórios Multiusuários – C-Labmu da UEPG Campus Uvaranas e ao Centro de Caracterização Multiusuário – C²MMa da UTFPR Campus Ponta Grossa, pela disponibilização dos equipamentos.

Agradeço à UTFPR pela oportunidade em concluir minha graduação e agora o mestrado nesta respeitada e promissora instituição de ensino superior.

Meus agradecimentos à CAPES (Código de Financiamento 001) e à UTFPR pelo auxílio financeiro.

A dúvida é o princípio da sabedoria.
(Aristóteles, s.d.)

RESUMO

O titânio (Ti) e a liga Ti6Al4V ELI estão dentre os seletos materiais metálicos que podem ser utilizados como materiais de implante. A modificação da superfície destes materiais é requerida para obtenção de uma melhor integração entre o biomaterial e o tecido hospedeiro. Nesta pesquisa buscou-se recobrir a superfície dos substratos de Titânio Comercialmente Puro de Grau 2 (Ti CP 2) e da liga Ti6Al4V ELI pelo processo biomimético. Inicialmente, os materiais passaram pelo processo de modificação superficial através das técnicas de duplo ataque ácido e ataque básico, resultando no aumento da rugosidade e visando uma melhor aderência do revestimento a ser depositado. Logo então, foi realizada a ativação dos substratos por Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio. Logo após, estes materiais foram incubados em uma solução denominada SBF (Fluido Corporal Simulado), cuja composição, pH e temperatura são semelhantes aos do plasma sanguíneo humano. O nível de rugosidade após os ataques químicos e o revestimento obtido foram analisados pelas caracterizações feitas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), Microscopia Óptica (MO), Difração de raios X (DRX) e Perfilometria Óptica. Os substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI que passaram por tratamento de ataque ácido, seguido por ativação superficial através de tratamento térmico e imersão em Silicato de Sódio, e incubados em SBF por 21 dias, mostraram uma eficiência superior em relação à qualidade do material de revestimento.

Palavras-chave: biomateriais; fosfato de cálcio; método biomimético; titânio; ligas de titânio.

ABSTRACT

Titanium (Ti) and the Ti6Al4V ELI alloy are among the select metallic materials used as implant materials. Surface modification of these materials is required to achieve better integration between the biomaterial and the host tissue. This research aimed to coat the surface of commercially pure Grade 2 Titanium (Ti CP 2) substrates and the Ti6Al4V ELI alloy using a biomimetic process. Initially, the materials underwent surface modification through techniques involving double acid etching and basic etching, resulting in increased roughness and aiming for better adhesion of the subsequent coating to be deposited. Subsequently, the substrates were activated through thermal treatment and immersion in Sodium Silicate. These materials were then incubated in a solution known as SBF (Simulated Body Fluid), whose composition, pH, and temperature are similar to human blood plasma. The level of roughness post-chemical treatments and the obtained coating were analyzed through characterizations using Scanning Electron Microscopy (SEM/FEG), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Optical Microscopy (OM), X-ray Diffraction (XRD), and Optical Profilometry. The Ti CP 2 and Ti6Al4V ELI substrates that underwent acid etching, followed by surface activation through thermal treatment and immersion in Sodium Silicate, and were incubated in SBF for 21 days, showed superior efficiency concerning the quality of the coating.

Keywords: biomaterials; calcium phosphate; biomimetic method; titanium; titanium alloys.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Duas formas cristalográficas do Ti (a) Hexagonal Compacta e (b) Cúbica de Corpo Centrado	33
Figura 2 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita	36
Figura 3 - MEV dos grupos de amostras após tratamento ácido (a) AT1, (b) AT2, (c) AT3, (d) AT4, (e) AT5 e (f) Controle, 1000x	40
Figura 4 - Microestrutura da liga Ti6Al4V estudada	41
Figura 5 - Substratos como recebidos do fornecedor de (a) e (b) Ti CP 2 e (c) e (d) Ti6Al4V ELI	47
Figura 6 - MEV das amostras lixadas e polidas, sem tratamento (a) Ti CP 2, 500x e (b) Ti6Al4V ELI, 500x	55
Figura 7 - MO das amostras lixadas e polidas (a) Ti CP 2, 500x e (b) Ti6Al4V ELI, 500x	57
Figura 8 - MO (1000x) da amostra de Ti CP 2 submetida ao tratamento por duplo ataque ácido da superfície (a) 10 minutos, (b) 20 minutos e (c) 30 minutos	60
Figura 9 - MO (1000x) da amostra de Ti6Al4V ELI submetida ao tratamento por duplo ataque ácido da superfície (a) 10 minutos, (b) 20 minutos e (c) 30 minutos	61
Figura 10 - MEV da amostra de Ti CP 2 após duplo ataque ácido em 30 minutos (a) ampliação 500x (b) ampliação 1000x	62
Figura 11 - MEV da amostra de Ti6Al4V ELI após duplo ataque ácido em 30 minutos (a) ampliação 500x (b) ampliação 1000x	63
Figura 12 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras antes do tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti CP 2 (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS	64
Figura 13 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras após o tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti CP 2 (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS	64
Figura 14 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras antes do tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti6Al4V ELI (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS	64
Figura 15 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras após tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti6Al4V ELI (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS	65
Figura 16 - Perfilometria das amostras de Ti CP 2 (a) lixada e polida sem tratamento (b) tratamento ácido a 10 min. (c) tratamento ácido a 20 min. e (d) tratamento ácido a 30 minutos	66
Figura 17 - Perfilometria das amostras de Ti6Al4V ELI (a) lixada e polida sem tratamento (b) tratada a 10 min. (c) tratada a 20 min. e (d) tratada a 30 minutos	66

Figura 18 - MEV ataque básico NaOH 5 M (12h 80°C) em Ti CP 2 (a) 1.000x e (b) 10.000x.....	72
Figura 19 - MEV ataque básico NaOH 5 M (12h 80°C) em Ti6Al4V ELI (a) 1.000x e (b) 10.000x.....	72
Figura 20 - Análise EDS ataque básico NaOH 5 M em Ti CP 2 (12h 80°C).....	73
Figura 21 - Análise EDS ataque básico NaOH 5 M em Ti6Al4V ELI (12h 80°C) ..	74
Figura 22 - Perfilometria Óptica ataque básico NaOH 5M em Ti CP 2 (12h 80°C).....	74
Figura 23 - Perfilometria Óptica ataque básico NaOH 5 M em Ti6Al4V ELI (12h 80°C).....	75
Figura 24 - Perfilometria Óptica em Ti CP 2 após ataque ácido, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade.....	80
Figura 25 - Perfilometria Óptica em Ti6Al4V ELI após ataque ácido, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade.....	81
Figura 26 - Perfilometria Óptica em Ti CP 2 após ataque básico, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade.....	82
Figura 27 - Perfilometria Óptica em Ti6Al4V ELI após ataque básico, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade.....	83
Figura 28 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti CP 2 - duplo ataque ácido (a) 1.000x e (b) 5.000x (c) análise EDS	85
Figura 29 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI - duplo ataque ácido (a) 1.000x e (b) 5.000x (c) análise EDS	86
Figura 30 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti CP 2 - ataque básico (a) 1.000x e (b) 5.000x (c) análise EDS.....	87
Figura 31 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI - ataque básico (a) 1.000x (b) 5.000x (c) análise EDS.....	88
Figura 32 - Ti CP 2 Ataque ácido, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x	90
Figura 33 - Ti6Al4V ELI Ataque ácido, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x.....	90
Figura 34 - MEV/EDS substratos tratados por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e SBF (a) amostra 1 - Ti CP 2 (b) amostra 2 - Ti6AL4V ELI	91
Figura 35 - Perfilometria dos substratos tratados por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade	92

Figura 36 - Perfilometria dos substratos tratados por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade.....	93
Figura 37 - Ti CP 2 Ataque básico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x.....	96
Figura 38 - Ti6Al4V ELI Ataque básico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x.....	96
Figura 39 - MEV/EDS substratos tratados por ataque básico, ativação por Silicato de Sódio e SBF (a) amostra 3 - Ti CP 2 (b) amostra 4 - Ti6AL4V ELI	97
Figura 40 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade	98
Figura 41 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade.....	99
Figura 42 - Ti CP 2 Ataque básico, tratamento térmico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x.....	102
Figura 43 - Ti6Al4V ELI Ataque básico, tratamento térmico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x.....	102
Figura 44 - MEV/EDS substratos tratados por ataque básico, tratados termicamente, ativação por Silicato de Sódio e SBF (a) amostra 5 - Ti CP 2 (b) amostra 6 - Ti6AL4V ELI.....	103
Figura 45 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, tratados termicamente, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade	104
Figura 46 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, tratados termicamente, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade.....	104
Figura 47 - Ti CP 2 Ataque ácido, SBF (a) 5.000x e (b) 10.000x.....	107
Figura 48 - Ti6Al4V ELI Ataque ácido, SBF (a) 5.000x e (b) 10.000x	107
Figura 49 - MEV/EDS substratos tratados por ataque ácido e SBF (a) amostra 7 - Ti CP 2 (b) amostra 8 - Ti CP 2	108
Figura 50 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque ácido e imersos em SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade	109
Figura 51 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque ácido e imersos em SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade.....	109
Figura 52 - MEV - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti CP 2 tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) 1.000x (b) 2.000x (c) 5.000x (d) 20.000x	112
Figura 53 - MEV - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias(a) 1.000x (b) 2.000x (c) 5.000x (d) 20.000x.....	113

Figura 54 - EDS - Análises semiquantitativas (EDS) após tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti CP 2 tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) espectro EDS; (b) análise química.....	114
Figura 55 - EDS - Análises semiquantitativas (EDS) após tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) espectro EDS; (b) análise química.....	114
Figura 56 - Perfilometria Óptica - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti CP 2 tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) perfil e (b) parâmetros de rugosidade.....	115
Figura 57 - Perfilometria Óptica - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) perfil e (b) parâmetros de rugosidade.....	116

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Mapeamento EDS dos substratos como recebidos (a) Ti CP 2; (b) Ti6Al4V ELI.....	56
Gráfico 2 - Difratoograma do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI, como recebidas.....	57
Gráfico 3 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq do Ti CP 2 em função do tempo de tratamento em solução ácida	68
Gráfico 4 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento em solução ácida	68
Gráfico 5 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento em solução ácida	69
Gráfico 6 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento em solução ácida	69
Gráfico 7 - Difratoograma do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI após o tratamento por duplo ataque ácido	70
Gráfico 8 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq de Ti CP 2 em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica	76
Gráfico 9 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica	77
Gráfico 10 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti CP 2 em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica	77
Gráfico 11 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica	78
Gráfico 12 - Difratoogramas das amostras 1 (a) Ti CP 2 e amostra 2 (b) Ti6Al4V ELI.....	94
Gráfico 13 - Difratoogramas das amostras 3 (a) Ti CP 2 e amostra 4 (b) Ti6Al4V ELI.....	100
Gráfico 14 - Difratoogramas das amostras 5 (a) Ti CP 2 e amostra 6 (b) Ti6Al4V ELI.....	105
Gráfico 15 - Difratoogramas das amostras 7 (a) Ti CP 2 e amostra 8 (b) Ti6Al4V ELI.....	110
Gráfico 16 - Difratoogramas das amostras 9 (a) Ti CP 2 e amostra 10 (b) Ti6Al4V ELI.....	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais metais e ligas utilizadas em aplicações biomédicas.....	30
Quadro 2 - Identificação das amostras submetidas ao processo biomimético após os tratamentos químicos.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões ASTM de Ti e ligas à base de Ti usadas como implantes cirúrgicos	31
Tabela 2 - Norma ASTM F-67 regulamentadora da produção de Ti CP para implantes cirúrgicos	32
Tabela 3 - Norma ASTM F-136 regulamentadora da produção da liga Ti6Al4V ELI para implantes cirúrgicos	35
Tabela 4 - Detalhes dos grupos de ataque ácido	39
Tabela 5 - Detalhes dos grupos de amostras submetidos ao tratamento ácido	40
Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade superficial antes e após tratamento por duplo ataque ácido de Ti6Al4V ELI	41
Tabela 7 - Protocolo para preparação do SBF	45
Tabela 8 - Composição química dos substratos de (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI.....	47
Tabela 9 - Concentrações iônicas (mM)	51
Tabela 10 - Preparação do SBF.....	51
Tabela 11 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, microdeformação residual média, grupo de simetria, fração volumétrica do Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI como recebidas	58
Tabela 12 - Valores dos parâmetros de rugosidade (μm) obtidos das amostras como recebidas	59
Tabela 13 - Valores dos parâmetros de rugosidade S_a , S_q e S_z (μm) em função do tempo de ataque químico dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI lixados e polidos sem tratamento e tratados via duplo ataque ácido da superfície	67
Tabela 14 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica do Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI após duplo ataque ácido.....	70
Tabela 15 - Valores dos parâmetros de rugosidade S_a , S_q e S_z em função do tempo de ataque básico de 12 horas e temperatura de 80°C de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI.....	75
Tabela 16 - Valores dos parâmetros de rugosidade S_a , S_q e S_z em função do tempo de ataque químico e temperatura de 80 °C dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI tratados via ataque básico da superfície.....	76
Tabela 17 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 1 e 2 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI.....	95

Tabela 18 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 3 e 4 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI.....	101
Tabela 19 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 5 e 6 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI.....	106
Tabela 20 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 7 e 8 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI.....	111
Tabela 21 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 9 e 10 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
ACP	Fosfato de Cálcio Amorfo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BCP	Fosfato de Cálcio Bifásico
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaP	Fosfato de Cálcio
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
Cu	Cobre
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ELI	<i>Extra Low Interstitial</i>
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
HAP	Hidroxiapatita
HC	Hexagonal Compacta
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
N	Nitrogênio
Na	Cálcio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Nb	Nióbio

O	Oxigênio
OCP	Fosfato Octacálcico
OH	Hidroxila
P	Fosfato
RMS	<i>Root Mean Square</i>
SBF	Fluido Corporal Simulado
Ti	Titânio
Ti CP	Titânio comercialmente puro
Ti CP 2	Titânio comercialmente puro grau 2
TiO ₂	Óxido de Titânio
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Vanádio

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
β	Beta
α -TCP	Alfa-Fosfato Tricálcico
β -TCP	Beta-Fosfato Tricálcico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivos	25
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos.....	25
1.2	Justificativa	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	Histórico dos biomateriais	27
2.2	Biomateriais	29
2.3	Titânio como biomaterial	30
2.3.1	Graus do titânio	32
2.3.2	Transformações de fase do titânio	32
2.3.3	Liga Ti6Al4V ELI.....	33
2.4	Fosfato de cálcio	35
2.5	Osseointegração	37
2.6	Tratamento químico por duplo ataque ácido	38
2.7	Tratamento químico por ataque básico	42
2.8	Método biomimético	43
3	METODOLOGIA	47
3.1	Materiais e métodos	47
3.1.1	Titânio e liga de titânio.....	47
3.1.2	Recobrimento de titânio e ligas de titânio.....	48
3.2	Planejamento experimental	48
3.3	Preparação metalográfica	49
3.4	Processo de duplo ataque ácido	50
3.5	Processo de ataque básico	50
3.6	Método biomimético	50
3.7	Caracterização das amostras	52
3.7.1	Rugosidade	52

3.7.2	Microscopia Óptica (MO).....	52
3.7.3	Microestrutura Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	52
3.7.4	Microestrutura Eletrônica de Varredura (FEG)	52
3.7.5	Perfilometria óptica.....	53
3.7.6	Difração de Raios X (DRX).....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Caracterização dos substratos	55
4.2	Tratamento superficial por duplo ataque ácido.....	59
4.3	Tratamento superficial por ataque básico	71
4.4	Ativação superficial por tratamento térmico e silicato de sódio.....	78
4.5	Caracterização do recobrimento biomimético.....	89
4.5.1	Modificação superficial por duplo ataque ácido, recobertas por Silicato de Sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 1 e 2.....	89
4.5.2	Modificação superficial por ataque básico, recobertas por Silicato de Sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 3 e 4	95
4.5.3	Modificação superficial por ataque básico, tratamento térmico a 600°C por uma hora, recobertas por silicato de sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 5 e 6	101
4.5.4	Modificação superficial por duplo ataque ácido e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 7 e 8	106
4.5.5	Modificação superficial por duplo ataque ácido, tratamento térmico a 600°C por uma hora, recobertas por silicato de sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 9 e 10.....	111
5	CONCLUSÃO	120
	REFERÊNCIAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

O termo biomaterial pode receber inúmeras definições. Entende-se como sendo materiais utilizados em dispositivos que são alocados junto ao sistema biológico e possuem aplicações cirúrgicas, terapêuticas etc. Devido ao avanço no segmento de novos materiais, as atualizações e aprimoramentos em relação aos conhecimentos e técnicas sobre os biomateriais são constantemente necessários. O biomaterial pode ser uma substância ou o arranjo de substâncias, sejam estas de origem sintética ou natural, utilizadas por tempo indeterminado, como um todo ou parte do sistema cuja intenção é tratar, aumentar ou até mesmo substituir algum tecido, órgão ou função corporal (CAKIR *et al.*, 2022; PARK; BRONZINO, 2002; PIRES *et al.*, 2015; SPAŁEK *et al.*, 2022).

O aprimoramento e descoberta de novos materiais com avançada capacidade de regeneração de tecidos e provimento de uma boa resposta do sistema imunológico se faz essencial em aplicações biomédicas. Por anos, os biomateriais vêm sendo bastante utilizados na área médica em processos de substituição de tecidos do corpo humano, em processos de administração de medicamentos por sistemas de alta precisão e como parte de dispositivos médicos importantes em diversos tratamentos. No segmento da engenharia de tecido ósseo-dentária, os implantes já foram explorados de modo significativo em relação às diferentes técnicas de tratamento superficial, onde excelentes resultados puderam ser conferidos (SANTOS-COQUILLAT *et al.*, 2018; SPAŁEK *et al.*, 2022).

Dentre as principais ligas metálicas para aplicações biomédicas, como enxertos e procedimentos ortopédicos, o titânio (Ti) e suas ligas ocupam lugar de destaque, pela relevância de suas características quando comparadas a outros materiais. Em relação às propriedades do Ti e suas ligas, estes apresentam boa biocompatibilidade, notável resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade, relação de peso específico elevados e estabilidade química, sendo essas as razões pela ampla utilização destes materiais em aplicações biomédicas (CAKIR *et al.*, 2022; DZHURINSKIY *et al.*, 2015; ELDEEB *et al.*, 2022).

A capacidade do Ti de manter sua integridade em ambientes corrosivos é uma característica excepcional desse metal, o que o torna uma opção altamente vantajosa em suas diversas aplicações. Sua notável resistência à corrosão é em grande parte atribuída à criação de uma camada protetora de óxido de titânio (TiO₂) em sua

superfície, sendo uma característica importante que o torna um material biocompatível. A formação da camada nativa de TiO_2 acontece de maneira espontânea por uma reação, logo que o Ti entra em contato com oxigênio (O). Logo, as propriedades atreladas ao Ti em torno de sua biocompatibilidade e resistência à corrosão é resultante da formação desta camada de TiO_2 (LAISNEY *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2022). Quando comparado a outros materiais biomédicos, como o aço inoxidável por exemplo, o Ti tende a apresentar uma menor taxa de corrosão e uma capacidade mais rápida de repassivação. Isso implica que os implantes de Ti têm uma probabilidade reduzida de sofrer corrosão em ambientes biológicos, pelo fato do seu potencial de corrosão estar bem acima do fluido corpóreo, possuindo também uma habilidade superior para se recuperar de danos superficiais. Essas características fazem com que o titânio seja uma opção ideal em diversas aplicações biomédicas.

A liga Ti6Al4V ELI (Extra Low Intersticial), que contém alumínio e vanádio em sua composição, com as fases $\alpha+\beta$ dispostas em sua microestrutura, é considerado o material de maior pureza dentre a classificação de grau 5, pois os elementos intersticiais como o carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O) estão presentes em pequenas quantidades nesta composição, fornecendo assim uma melhor resistência à oxidação quando imerso em meio biológico após o implante. Deste modo, pela sua elevada resistência à corrosão e boa estabilidade mecânica, esta liga tem sido amplamente utilizada como biomaterial em próteses ortopédicas não cimentadas, cirurgias dentárias, traumáticas e em implantes. Estes materiais podem ligar-se facilmente de modo físico ao tecido ósseo, porém a ligação química não ocorre com a mesma facilidade quando in vivo. Mesmo que uma camada de TiO_2 se faça presente sobre a superfície da liga Ti6Al4V ELI, conferindo a este material resistência à corrosão, se faz necessário potencializar a capacidade deste dispositivo de se osseointegrar através de modificação superficial (SOUZA *et al.*, 2020; KU *et al.*, 2002; SANTIAGO-MEDINA *et al.*, 2014; SANTOS-COQUILLAT *et al.*, 2018; SONNTAG *et al.*, 2015; RACOVITA, 2022).

Os processos físicos e tratamentos químicos para modificação superficial das ligas metálicas utilizadas como biomateriais podem melhorar a biocompatibilidade dos materiais. Diversos estudos, como os de Almeida e Reis (2018), têm sido desenvolvidos na busca pelo aprimoramento destes métodos. O propósito dos tratamentos superficiais em Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI está em modificar a morfologia de suas superfícies, sendo possível adequar as características destes materiais,

melhorando assim propriedades como a biocompatibilidade, resistência à corrosão, molhabilidade e rugosidade. Pela otimização destas propriedades, o material pode apresentar um desempenho satisfatório no que se refere à estabilização, possibilitando o seu emprego em implantes biomédicos (CANCIANI *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022; SHENG *et al.*, 2022).

Várias técnicas de tratamento de superfície foram desenvolvidas com o objetivo de modificar a topografia superficial de implantes, visando melhorar a biocompatibilidade, aumentando assim a estabilidade de curto e longo prazo destes materiais. Entre os processos, incluem-se métodos mecânicos, químicos e revestimentos bioativos. Os implantes ortopédicos disponíveis comercialmente podem passar por tratamentos como, por exemplo, pulverização de plasma, tratamentos térmicos, sinterizações, jateamentos, tratamentos químicos e biomimetização (CIVANTOS *et al.*, 2017; SANTOS-COQUILLAT *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2022).

Um grande avanço na ciência dos biomateriais é o desenvolvimento das biocerâmicas. A utilização das biocerâmicas, na forma de fosfato de cálcio (CaP), são comuns em diferentes procedimentos médicos e odontológicos, como em tratamentos de defeitos ósseos e fraturas, substituição total da articulação, cirurgia espinhal e implantes. Quanto à aplicabilidade dos materiais com revestimento constituído por CaP, pode-se incluir fraturas as quais exijam a necessidade de preenchimentos locais e reestruturação óssea. Os métodos e materiais processados para integração de revestimento superficial à base de CaP tem sido abordado em diversos estudos, em razão de sua compatibilidade e propriedades osseointegrativas, pois neste ambiente as células conseguem se proliferar mais facilmente sobre a superfície destes dispositivos (AMORIM *et al.*, 2020; PIERFELICE *et al.*, 2022; QIU *et al.*, 2022).

As biocerâmicas à base de CaP mais comumente utilizadas são a hidroxiapatita (HAP), α - e β -fosfatos tricálcicos (α -TCP, β -TCP), fosfato de octacálcio (OCP), fosfato de cálcio amorfo (ACP) e fosfato de cálcio bifásico (BCP), sendo esta última a junção entre duas fases diferentes de CaP (AL-QAHTANI *et al.*, 2022; EBRAHIMI; BOTELHO; DOROZHKIN, 2017; JAMIL *et al.*, 2022; QIU *et al.*, 2022).

Basicamente, a relação Ca:P determina a solubilidade do material e sua tendência de reabsorção no corpo. A HAP ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), com Ca:P = 1,67 (razão cálcio/fosfato da HAP estequiométrica, a β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), com a relação Ca:P = 1,5 e compostos de HAP-TCP, têm recebido atenção especial em inúmeras pesquisas. A principal diferença entre as propriedades da HAP e β -TCP é a sua taxa

de degradação relativa; enquanto a HAP é considerada relativamente não degradante, os TCPs degradam-se rapidamente e podem ser completamente substituídos pelo osso recentemente restabelecido após o implante (BOAVENTURA *et al.*, 2020; DESCAMPS *et al.*, 2013; PIERFELICE *et al.*, 2022; WAGONER JOHNSON; HERSCHLER, 2011).

Considerando o processo para obtenção da HAP, esta pode apresentar propriedades e características físico-químicas diferentes. Diversas técnicas e métodos (biomimético, por exemplo) podem ser utilizados para sua síntese. Por esta razão, sua aplicação nas áreas médicas e odontológicas é muito ampla, como em preenchimentos de cavidades ósseas e como material de revestimento superficial em implantes metálicos (CABALLERO; OZUNA; MONTEIRO, 2019; JARDIM *et al.*, 2020; NETO *et al.*, 2019; VANDERLEI DO AMORIM *et al.*, 2019).

Quanto às características da HAP, este material é encontrado no osso humano como um mineral natural, constituindo cerca de 30 e 70% da massa dos ossos e dentes. Em virtude de suas propriedades como a biocompatibilidade e osseointegração, é possível que este material seja aplicado em implantes e próteses para substituição do osso humano. A HAP sintética é um material muito utilizado em procedimentos de implantes, justificado pelo sucesso que este tipo de biocerâmica apresenta ao formar ligações químicas com a HAP óssea. A ligação química covalente formada viabiliza a conexão entre o implante e o tecido vivo, para que assim suportem os esforços mecânicos requeridos e auxiliem no estímulo ao crescimento ósseo. Por estas características encontradas na HAP sintética, este material tornou-se altamente eficaz e bastante utilizado pela medicina moderna (AMORIM *et al.*, 2020; NETO *et al.*, 2019; PIERFELICE *et al.*, 2022; QIU *et al.*, 2022).

A viabilidade de desenvolver materiais com revestimentos de superfície biomiméticos, capazes de desencadear uma interface sensível e induzir múltiplos estímulos e respostas para a rápida integração óssea, tratamento terapêutico de doenças sistêmicas, tratamento e prevenção de infecções, bem como resposta ao pH e temperatura, tem sido objeto de estudo por inúmeros pesquisadores. Resultados promissores obtidos em estudos anteriores, como pode-se observar pelos trabalhos de Man *et al.* (2009) e Ou *et al.* (2011), estes indicaram um grande potencial no desenvolvimento de materiais e na sua aplicação biológica de forma eficaz e eficiente (BALAZIC, *et al.*, 2007; GLADIUS, 2013).

Nesta pesquisa serão abordados os processos de tratamento químico por duplo ataque ácido e ataque básico como uma estratégia para a modificação da superfície do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI. Em seguida, após a ativação superficial dos substratos, estes serão tratados pelo método biomimético. Este trabalho utiliza desta técnica com a intenção de melhorar a biocompatibilidade dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI pela modificação da superfície e aumento da rugosidade, melhorando assim a biocompatibilidade destes materiais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo principal modificar a superfície dos substratos de Ti CP 2 (ASTM F67 grau 2) e da liga Ti6Al4V ELI (ASTM F 136 grau 5), através do tratamento químico por duplo ataque ácido e ataque básico, aumentando deste modo a rugosidade superficial destes materiais e posteriormente recobri-los pelo método biomimético utilizando solução de SBF, a fim de se obter revestimentos característicos a base de fosfato de cálcio.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Analisar e caracterizar a morfologia e topografia superficial antes e após o processo de modificação superficial dos substratos através do tratamento químico por duplo ataque ácido e ataque básico;
- b) Avaliar a influência da rugosidade gerada pelos tratamentos químicos em relação a morfologia das camadas dos revestimentos obtidas pelo processo biomimético;
- c) Caracterizar os revestimentos formados provenientes da deposição pelo processo biomimético (SBF);
- d) Analisar as fases obtidas e a razão de Ca:P dos revestimentos depositados sobre a superfície dos substratos.

1.2 Justificativa

O aumento da necessidade por implantes ortopédicos é promovido pelo número crescente de cirurgias para substituições ósseas e revisões de próteses e implantes. Assim, o desenvolvimento de implantes ósseos com características

adequadas ao bom funcionamento junto ao organismo hospedeiro, tem sido um tópico muito discutido entre pesquisadores. Dentre os principais problemas das próteses ortopédicas estão a corrosão e a liberação de detritos e íons aos tecidos hospedeiros, ao longo do período de utilização destes dispositivos. Os detritos e os íons liberados podem gerar inflamação dos tecidos, ocasionando o afrouxamento dos implantes. Por esta razão, pelos últimos anos tem-se desenvolvido diversos tipos de revestimentos superficiais para aplicação sobre os dispositivos biomédicas (SANLI *et al.*, 2016; Davis *et al.*, 2022; Sheng *et al.*, 2022).

Para que as próteses apresentem uma melhor eficácia, o material de revestimento deve apresentar elevada dureza e ser inerte o suficiente para impedir determinadas ações como o desgaste, corrosão e a formação de detritos (DAVIS *et al.*, 2022).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura sobre biomateriais, seus diferentes tipos, aplicações, características e biocompatibilidade. Será abordada a importância dos biomateriais metálicos e, de modo particular, do Ti e suas ligas, tanto em relação às técnicas e tipos de revestimento superficial, quanto da utilização de compostos de CaP como material de revestimento.

2.1 Histórico dos biomateriais

Os biomateriais são dispositivos que apresentam algum modo de interação com o sistema biológico, como tecidos vivos e órgãos. A evolução dos biomateriais pode ser classificada em quatro fases principais:

- Primeira Geração - Os primeiros biomateriais enfrentaram diversos desafios, alguns dos problemas incluíam sua limitada biocompatibilidade, propensão a reações inflamatórias devido a impurezas ou incompatibilidade dos materiais utilizados, restrições nas propriedades mecânicas, degradação, instabilidade química e estrutural;
- Segunda Geração - Nesta etapa, os materiais não apenas eram biocompatíveis, mas também interagiam de maneira ativa com o corpo. Exemplos incluem vidros bioativos e cerâmicas, que auxiliam na regeneração de tecidos e na formação de conexões fortes com os ossos;
- Terceira Geração - A terceira geração de biomateriais concentra-se na criação de estruturas tridimensionais que imitam os tecidos naturais do corpo. Isso envolve o uso de polímeros, hidrogéis e estruturas de suporte para a engenharia de tecidos, com o objetivo de auxiliar na regeneração de tecidos danificados ou perdidos;
- Quarta Geração - A quarta geração está associada à criação de biomateriais inteligentes e funcionais. Esses materiais têm a capacidade de responder a estímulos externos, liberar medicamentos de acordo com a necessidade ou monitorar o ambiente interno do corpo. Nanomateriais e sistemas microeletromecânicos (MEMS) desempenham um papel importante nessa fase.

O desenvolvimento histórico dos biomateriais remonta a um longo período e reflete a progressão do conhecimento científico e das exigências clínicas ao longo das eras. Desde épocas antigas, materiais naturais como ossos, conchas e ligaduras de tecidos animais foram empregados em procedimentos cirúrgicos e tratamentos médicos. Durante períodos posteriores, como a Idade Média e o Renascimento, houve um refinamento nas técnicas de tratamento de feridas e cirurgias, com a introdução de materiais como seda e linho para suturas. No século XIX, avanços em química e metalurgia possibilitaram a adoção de novos materiais, como ligas metálicas de platina e ouro para implantes dentários e ortopédicos. O século XX marcou uma expansão significativa no campo dos biomateriais, impulsionada pelo crescimento da indústria biomédica e pela pesquisa em ciência dos materiais. Desde então, tem havido uma proliferação de inovações em biomateriais, incluindo polímeros biodegradáveis, biomateriais bioativos e nanotecnologia aplicada. Esses avanços contínuos prometem influenciar ainda mais o panorama futuro da medicina e da saúde. A evolução dos biomateriais é um processo contínuo, à medida que os pesquisadores buscam constantemente a melhoria da eficácia e segurança dos dispositivos médicos de implante. Cada geração representa um avanço em termos de funcionalidade e capacidade de interação com o corpo humano (LEI *et al.*, 2020; SINHORETI, VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013; STODDART *et al.*, 2009; SUWARDI *et al.*, 2022).

A utilização dos biomateriais em terapias de reparação de órgãos doentes teve seu início a bastante tempo. Sua aplicação era restrita pelo difícil acesso a estes materiais. O conhecimento sobre suas propriedades, desenvolvimento e manipulação eram limitados (LEI *et al.*, 2020; PARK, 2020; TOURI *et al.*, 2019).

Há registros indicadores que, na antiga Fenícia, dentes artificiais eram confeccionados utilizando fios de ouro (HENESS; BEN-NISSAN, 2004; IGE *et al.*, 2012). A literatura é prolixa em relação ao uso de biomateriais para uso em reparos odontológicos pelas civilizações antigas e conseqüentes. Isto se deve pelas numerosas provas encontradas em suas mais diversas formas, destes implantes dentários a obturações, uso de fios para junções dentárias etc. Em contrapartida, mesmo com uma visão imagética de membros doentes sendo substituídos por elementos de madeira, é bastante complexo resgatar evidências de outros tipos de biomateriais utilizados na antiguidade. Cirurgias ortopédicas, vasculares e oftálmicas provavelmente tiveram seu início muito tempo depois. Pode-se dizer que os

biomateriais surgiram na antiguidade, no entanto a ciência dos biomateriais é algo recente (LEI *et al.*, 2020; STODDART *et al.*, 2009; SUWARDI *et al.*, 2022).

No ano de 1891, o primeiro procedimento de artroplastia de quadril foi realizado pela utilização de marfim para substituir uma cabeça femoral, cuja articulação do quadril havia sido danificada pela tuberculose acometida. Uma compreensão moderna em relação aos implantes de quadril metálico surgiu na década de 1960, pelo pioneirismo de John Charnley. Desde então, o mercado global de implantes ortopédicos tem crescido significativamente (KNIGHT; AUJLA; BISWAS, 2011; VALLET-REGÍ, 2022; WROBLEWSKI, 2002)

Por volta de 1791, o mineralogista William Gregor descobriu o titânio. Porém foi apenas na década de 1930 que o Ti e suas ligas foram utilizados como biomateriais, em virtude de suas propriedades (NIINOMI, 2019; SUWARDI *et al.*, 2022).

2.2 Biomateriais

O Ti e suas ligas possuem propriedades mecânicas favoráveis à biocompatibilidade e, por esta razão, este material é muito utilizado em implantes na atualidade. Estes biomateriais favorecem a produção de dispositivos ortopédicos, odontológicos e até mesmo cardiológicos, sendo utilizados tanto em aplicações temporárias quanto permanentes (CHEN; THOUAS, 2015; SUWARDI *et al.*, 2022).

No Quadro 1 estão representadas algumas das vantagens e desvantagens das ligas metálicas mais comumente utilizadas como biomateriais e suas respectivas aplicações.

Quadro 1 - Principais metais e ligas utilizadas em aplicações biomédicas

Metal ou liga	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
Ti CP, Ti6AL4V, Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr, Ti15MO, Ti MO ZR FE	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, revestimento de marca-passo	Alta biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão, baixa densidade	Possuem elementos tóxicos como Al e V
Aço inox 316L	Fixação de fraturas, stents, instrumentos cirúrgicos	Alta resistência ao desgaste	Alto módulo de elasticidade, alta densidade, Ni, Cr e Co podem causar efeitos alérgicos

Fonte: Adaptado de Hussein, Mohammed e Al-Aqeeli (2015) e Pires *et al.* (2015)

Estes materiais podem ser apresentados na forma de próteses, implantes odontológicos e ortopédicos, parafusos de fixação em fraturas, pinos e placas. Um biomaterial metálico deve se integrar com o meio biológico humano, possuir resistência às possíveis degradações causadas pelos fluidos biológicos, possuir módulo de elasticidade próximo ao do osso humano e resistência ao desgaste, em virtude dos esforços mecânicos aos quais será submetido (CHEN; THOUAS, 2015; GEETHA *et al.*, 2009; TOURI *et al.*, 2019).

2.3 Titânio como biomaterial

O Ti é o nono elemento de maior abundância presente na superfície terrestre. A anatase, broquita e rutilo são exemplos de óxidos cujas composições possuem fontes minerais de Ti. A anatase e o rutilo possuem estruturas cristalinas tetragonais, e a broquita possui estrutura cristalina ortorrômbica (GIL *et al.*, 2016; KAUR; SINGH, 2019).

O Ti puro é um metal de transição, cujo número atômico é o 22. Seu ponto de ebulição é de 3.287°C, enquanto seu ponto de fusão é de 1.668°C. O Ti forma uma camada fina de TiO₂ que recobre sua superfície, logo quando em contato com o ar atmosférico, sendo este comportamento também conferidos a outros materiais como o alumínio, silício e zircônia. Quando o implante de Ti encontra-se em contato junto ao tecido biológico, observa-se um aumento na espessura da camada do óxido, atribuindo a este material uma excelente biocompatibilidade. O Ti pode ser utilizado

em sua forma pura ou com a atribuição de elementos ligantes, como o Al, V e Nb (LOIS *et al.*, 2021; VINICIUS *et al.*, 2022).

Segundo a ASTM, o Ti é classificado em quatro classes distintas, variando de acordo com a quantidade de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono aplicados no decorrer do processo de purificação. A quinta classificação (grau 5), caracteriza-se por uma liga contendo 6% de alumínio e 4% de vanádio (Ti6Al4V) em sua composição. De modo geral, os biomateriais quando implantados, permanecem em contato direto junto ao tecido humano, isto leva à necessidade do cuidado em relação à supressão de íons dos elementos que possam por ocasião causar efeitos prejudiciais ao organismo hospedeiro (IKEDAA *et al.*, 2020).

A condição de biomaterial atribuída ao Ti se deu pela combinação de suas características especiais aliadas à sua biocompatibilidade, como o módulo de Young por exemplo, quando comparado a outros materiais para implantes metálicos. Na Tabela 1 apresenta-se os padrões ASTM do Ti e suas ligas mais comumente utilizados em dispositivos ortopédicos.

Tabela 1 - Padrões ASTM de Ti e ligas à base de Ti usadas como implantes cirúrgicos

Liga	Padrão ASTM
TI CP (Graus 1,2,3,4)	F-67
TI6AL4V ELI	F-136
TI6AL4V	F-1472
TI6AL7NB	F-1295

Fonte: Adaptado de Rodríguez-González (2009)

Estes materiais são aplicados em diversos segmentos da ortopedia como, por exemplo, em reparo de fraturas de quadril e artroplastia de joelho.

O Ti possui características de biocompatibilidade em razão de sua inércia e resistência à corrosão quando em contato com fluidos e tecidos corporais. Os implantes à base de Ti são praticamente imunes à rejeição pelo corpo, possuindo uma elevada taxa de fixação física junto aos tecidos e ossos do hospedeiro, sendo bastante úteis na fabricação de implantes cirúrgicos e dispositivos protéticos (RONOH *et al.*, 2022).

Sua resistência à fadiga é suficiente para impedir fraturas do implante causadas por tensões cíclicas. A densidade das ligas de Ti é de aproximadamente 4.507 kg/m³, fazendo com que o peso do implante seja reduzido e que o material

apresente um comportamento mecânico satisfatório (EZUGWU *et al.*, 2017; REINKE *et al.*, 2020; RONOHO *et al.*, 2022).

Dentro das especificações exigidas pelo segmento de implantes, a American Society for Testing and Materials (ASTM), seguido pelo seu respectivo comitê técnico, instrui os fabricantes em relação ao modo como o Ti deve ser produzido em relação ao seu formato, considerando suas características específicas. Quanto ao acabamento, a região externa deve se abster de modificações que possam comprometer a sua utilização. Isto também se aplica para a região microestrutural do material, onde qualquer interferência pode resultar em algum tipo de imperfeição e por consequência, ser inutilizado (DUCOS, 2010; LEI *et al.*, 2020).

2.3.1 Graus do titânio

Os quatro graus atribuídos ao Ti CP indicam a presença de menos de 1% de outros elementos de liga em sua composição. Pode-se observar em relação a aplicabilidade destes materiais que a taxa de resistência à corrosão do Ti CP é menor em graus menores (grau 1) em comparação aos graus mais elevados deste material (grau 4). Conforme a norma ASTM F-67, esta orienta sobre a composição química a ser utilizada para a fabricação do Ti CP, como descrita na Tabela 2:

Tabela 2 - Norma ASTM F-67 regulamentadora da produção de Ti CP para implantes cirúrgicos

NORMA ASTM F-67				
Elemento Químico	Grau 1 (max.)	Grau 2 (max.)	Grau 3 (max.)	Grau 4 (max.)
N	0,03%	0,03%	0,05%	0,03%
C	0,08%	0,08%	0,08%	0,08%
H	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
Fe	0,20%	0,30%	0,30%	0,50%
O	0,18%	0,25%	0,35%	0,40%
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

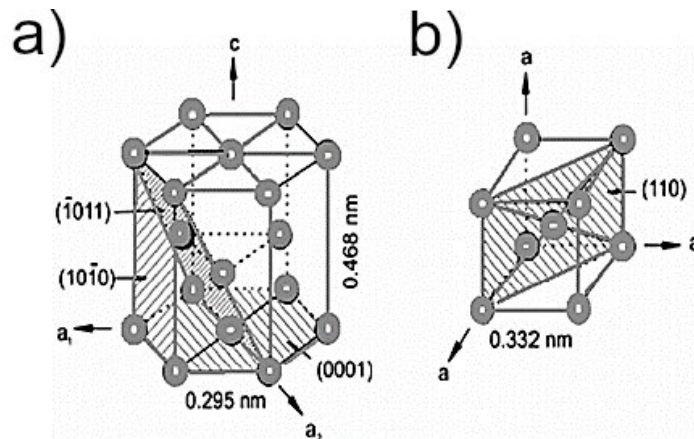
Fonte: Norma ASTM F-67

2.3.2 Transformações de fase do titânio

As numerosas possibilidades as quais o Ti pode ser empregado, se deve pela modificação das suas propriedades e pelas variações dos componentes químicos do material quando este é processado.

As duas formas cristalográficas do Ti puro estão apresentadas na Figura 1 a seguir:

Figura 1 - Duas formas cristalográficas do Ti (a) Hexagonal Compacta e (b) Cúbica de Corpo Centrado



Fonte: Adaptado de Banerjee e Williams (2013)

A microestrutura do Ti possui características particulares que impactam em suas propriedades mecânicas e desempenho. O Ti puro exibe uma estrutura cristalina hexagonal compacta à temperatura ambiente, podendo transformar-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado quando em temperaturas especificamente elevadas.

Fatores como processos de fabricação, tratamentos térmicos e adição de elementos de liga influenciam a microestrutura do Ti. Ligas de Ti, como a Ti6Al4V, apresentam uma matriz de Ti alfa (α) com precipitados de Alumínio e Vanádio, resultando em uma microestrutura complexa que aprimoram as propriedades mecânicas do material. Compreender a microestrutura do Ti é essencial para projetos de ligas com propriedades específicas, que possam atender às exigências requeridas tanto do setor biomédico como em setores aeroespaciais e indústrias de petróleo e gás.

2.3.3 Liga Ti6Al4V ELI

Nos últimos tempos, têm-se desenvolvido diversas ligas de Ti, cujas composições apresentam elementos biocompatíveis que definem características relevantes para aplicações em biomateriais, com propriedades mecânicas que contribuem na melhora do desempenho à longo prazo dos biomateriais (IKEDAA *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2022).

Os biomateriais para implantes devem satisfazer algumas propriedades mecânicas que sejam concordantes com a biocompatibilidade, pela resistência à tração e à fratura, ductilidade, módulo de elasticidade, limite de escoamento, resistência à fadiga, resistência mecânica e a corrosão. Por este motivo, a escolha destes como sendo os principais materiais metálicos utilizados em dispositivos para implantes tem sido bastante difundida (TRUONG *et al.*, 2010, COSTA *et al.*, 2020; GJURIN *et al.*, 2021).

Destacando os substratos de Ti6Al4V ELI, mesmo as ligas do tipo beta apresentando elevada biocompatibilidade e módulo de elasticidade mais baixo, o Ti6Al4V ELI se sobrepõe em relação às ligas alfa em virtude de suas propriedades mecânicas. O Ti6Al4V ELI dispõe de uma estrutura cristalina alfa-beta, possui resistência à tração (950 MPa) e limite de escoamento (750 MPa) maiores em comparação ao Ti CP, que apresenta resistência à tração e limite de escoamento de 550 MPa e 485 MPa, respectivamente (GEETHA *et al.*, 2009; XIANG *et al.*, 2020).

Este material apresenta uma capacidade sinérgica para interagir de forma eficaz com os tecidos ósseos e o ambiente biológico no qual será implantado. Além disso, possui características como módulo de elasticidade e tenacidade ao impacto muito semelhantes ao do tecido ósseo e capacidade de promover interações bioativas e bioreativas que favorece a osseointegração (COSTA *et al.*, 2020; GJURIN *et al.*, 2021; GUSHCHINA *et al.*, 2023).

Esta liga especificada pela norma ASTM F-136 ELI, é definida pelas características de produção do Ti ligado para implantes dentários e ortopédicos. Bastante similar à liga Ti6Al4V de grau 5, esta torna-se biocompatível em razão da baixa porcentagem de oxigênio, nitrogênio, carbono e ferro presente em sua composição. Pela baixa presença de oxigênio e de ferro, a tenacidade e ductilidade no material são potencializadas. Pela presença dos elementos químicos alumínio e vanádio, a estes são conferidas o controle das fases presentes na liga. Sua composição química pode ser conferida na Tabela 3:

Tabela 3 - Norma ASTM F-136 regulamentadora da produção da liga Ti6Al4V ELI para implantes cirúrgicos

NORMA ASTM F-136 ELI	
Elemento Químico	(% max.)
N	0,05%
C	0,08%
H	0,01%
Fe	0,25%
O	0,13%
Al	5,5-6,5
V	3,5-4,5
Ti	Balanço

Fonte: Norma ASTM F-136 ELI

A liga Ti6Al4V ELI, uma variante da liga Ti6Al4V, com teor ainda mais baixo de elementos intersticiais, exibe propriedades distintas, podendo ser empregada em diversas aplicações. Em relação às suas propriedades, a liga Ti6Al4V ELI mantém a alta resistência mecânica da liga base, tendo sua aplicação em situações que demandam uma solicitação por cargas maiores. Este material consegue manter as características intrínsecas do Ti, sendo a liga Ti6Al4V ELI muito valorizada em aplicações onde a redução de peso do componente é requerida.

Além da área médica, esta liga é amplamente utilizada na fabricação de componentes estruturais para aeronaves, devido a sua resistência mecânica. Sua resistência à corrosão faz da Ti6Al4V ELI uma escolha apropriada para elementos marítimos, como cascos de embarcações e equipamentos subaquáticos (KAO *et al.*, 2018; LIANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020).

2.4 Fosfato de cálcio

Fosfato de cálcio é um termo que se refere a uma família de compostos químicos. Esses compostos têm um papel significativo no corpo humano, especialmente na formação e manutenção dos ossos e dentes. É composto por uma combinação de íons de Cálcio (Ca^{2+}) e íons de Fosfato (PO_4^{3-}). Existem diferentes formas de Fosfato de Cálcio, incluindo Fosfato Tricálcico (TCP), Fosfato Bicálcico (DCP), Fosfato de Cálcio Dibásico (DCPD) e Fosfato de Cálcio Hidroxiapatita (HAP), sendo esta última a forma predominante encontrada em ossos e dentes.

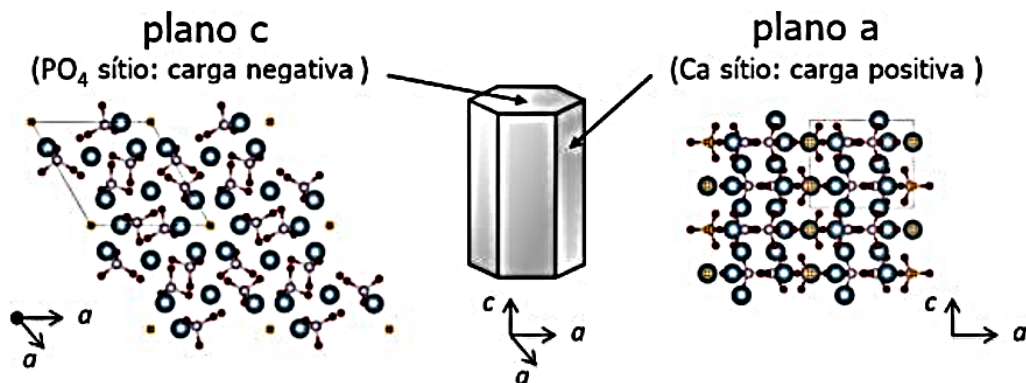
A HAP tem sua grande importância em razão de suas propriedades, tais como biocompatibilidade, boa adsorção e estabilidade em ambiente fisiológico. As ligações superficiais que ocorrem neste material são do tipo dipolo-dipolo (FIHRI *et al.*, 2017; PUPO *et al.*, 2021).

A HAP é classificada como uma biocerâmica, possui propriedades bioativas, sendo o mineral de maior concentração junto ao tecido ósseo, com uma taxa de aproximadamente 70% do volume total em massa (HENCH, 2015; SZCZES *et al.*, 2017; MURUGESAN *et al.*, 2021).

Sua estrutura cristalográfica definida é pertencente ao sistema hexagonal, englobada ao grupo espacial (P 63/m), com parâmetros de rede $a = b = 0.942$ nm e $c = 0.688$ nm. Quanto à célula unitária da HAP, esta possui 10 íons de Ca^{2+} , 6 íons de fosfatos PO_4^{3-} e 2 íons de hidroxila OH^- , onde cada íon é distribuído na estrutura hexagonal de forma a ocupar sítios característicos aos grupos funcionais específicos (LEGEROS, 2014).

Pela Figura 2 é possível visualizar a estrutura cristalina da HAP, composta pelos elementos de cálcio, fósforo, oxigênio e hidroxila.

Figura 2 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita



Fonte: Adaptado de Okada e Matsumoto (2015)

A HAP natural é geralmente extraída de fontes biológicas ou residuais, tais como ossos de mamíferos, casca de ovos, espinhas e escamas de peixes. A extração pode acontecer por calcinação, hidrólise alcalina, hidrotérmica ou uma combinação entre métodos. Para se obter a HA sintética, esta acontece através de métodos a seco, métodos por via úmida como precipitação química, sol-gel, hidrotérmica, emulsão e processos de alta temperatura, como a combustão (MOHD PU'AD *et al.*, 2019). Conforme os estudos de Mohd Pu'ad *et al.* (2019), a obtenção de HAP através de fonte natural foi feita utilizando ossos de mamíferos, aquecidos a temperaturas variadas até atingir 1400°C , pelo processo de calcinação. Este método tem como

finalidade a remoção de matéria orgânica e a eliminação de patógenos que porventura estejam inseridos no material biológico.

2.5 Osseointegração

Aspectos como micro e nanoescalas e composição química superficial do biomaterial são fatores que determinam o processo inicial da osseointegração do material implantado. Para que ocorra a formação óssea de interface osso-implante, este processo depende de uma sequência complexa de eventos biológicos, adsorção de proteínas e reconhecimento biológico da superfície (SUWARDI *et al.*, 2022).

Pela seleção inadequada das propriedades em implantes, isto pode contribuir para a formação de uma camada de tecido fibroso não desejada entre o implante e o osso, podendo ocorrer a soltura do material implantado. Situações que contribuem para o bom desempenho dos implantes em relação à osseointegração são o aumento da resistência ao desgaste, resistência à corrosão, composição química, hidrofobicidade e rugosidade superficial. Dentre estes, a rugosidade superficial do implante quando otimizada, tem se mostrado bastante promissor, principalmente quando se requer um aumento da hidrofobicidade do material (LEITE *et al.*, 2019; MUNIZ *et al.*, 2021).

Com o aumento da rugosidade da superfície do implante, aumenta-se também a força de fixação. Essas duas situações ocasionam a melhora da migração celular para o material de implante. Atualmente existem diversas técnicas de modificação superficial, as quais atribui-se também a possibilidade da combinação entre si, sendo estas o jateamento de areia, tratamentos térmicos, tratamentos químicos como o duplo ataque ácido, ataque básico e oxidações anódicas. Estudos relatam que tais procedimentos melhoram significativamente o processo de osseointegração, contribuindo com a modificação superficial do material e na modificação química.

Assim como todos os materiais de implantes metálicos, o Ti e suas ligas possuem uma camada passivadora, tendo como particularidade o tempo de repassivação e o potencial de corrosão maiores, pela formação de uma camada de proteção fina de óxido, evitando corrosão futura (COSTA *et al.*, 2020).

Superfícies rugosas de materiais de implante à base de Ti podem ser obtidas pelo processo de jateamento e pela aplicação de tratamento químico, provendo a elaboração de pesquisas com enfoque na modificação superficial (BARROS *et al.*, 2018; LEITE, *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2022).

A aplicação de métodos de comparação entre superfícies ásperas e lisas, por si só não são suficientes para se obter resultados otimizados da rugosidade do material de implante visando a osseointegração e formação óssea. Neste sentido, a caracterização da superfície dos materiais de implante tem-se concentrado na medição de parâmetros, como mencionados anteriormente na seção 2.5. Para se obter melhores resultados quanto ao processo de modificação superficial, é importante observar o desenvolvimento e protocolos de análise das técnicas aplicadas para a otimização da topografia com características rugosas (BARROS *et al.*, 2018; LEITE, *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2022).

Portanto, neste estudo têm-se a intenção de realizar a caracterização das superfícies dos substratos de Ti CP 2 e da liga Ti6A4V ELI, através de medições topográficas dos materiais modificadas pelas técnicas de duplo ataque ácido e ataque básico, e posteriormente tratadas pelo método biomimético. Contudo, pretende-se elevar a otimização dos parâmetros superficiais dos implantes relacionados ao processo de osseointegração. Usando os implantes dentários como exemplo, os números obtidos pelos materiais à base de titânio, em relação ao seu sucesso no que se refere ao prazo de vida útil, chega a uma taxa de 87,8%, considerando o período das últimas três décadas e meia. Deste modo, a taxa de sucesso clínico de um implante está diretamente relacionada a superfície do material implantado e da estabilização da relação implante-osso a longo prazo (LEITE *et al.*, 2020; VINICIUS *et al.*, 2022).

2.6 Tratamento químico por duplo ataque ácido

Segundo Souza *et al.* (2020), muitos tratamentos superficiais, sejam estes químicos, mecânicos ou físicos, têm sido estudados com o intuito da obtenção de um aumento da rugosidade superficial para contribuir na diminuição do tempo de osseointegração, estabilidade mecânica do implante e otimização da cicatrização após o implante. Os tratamentos superficiais que resultam na modificação superficial, modificação da composição e topografia do material, melhoram e elevam consideravelmente as taxas de osseointegração, diminuindo a probabilidade de falhas do dispositivo. Em virtude da junção entre o biomaterial e o tecido biológico, a região superficial do material se torna um fator crítico quando se considera fatores como a biocompatibilidade e a osseointegração.

O processo de duplo ataque ácido é uma técnica de texturização por subtração. Em tal procedimento, o material é imerso em uma solução ácida (HF, HF+HCL, por exemplo) em temperatura e tempo controlado, promovendo uma corrosão superficial e alteração da rugosidade superficial do material de implante. A influência do processo de duplo ataque ácido em Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI pelo aumento da rugosidade superficial contribui diretamente no equilíbrio biomecânico do implante, auxiliando também na aderência do recobrimento a ser depositado sobre a superfície (LARIO *et al.*, 2018; SOUZA, 2020).

Segundo a pesquisa de Chrcanovic e Martins (2014), estes observaram a influência dentre cinco tratamentos em condicionamento ácido com composições químicas diferentes e amostras com superfícies topográficas distintas de Ti CP, divididos em grupos (AT1 a AT5) contendo três amostras em cada grupo. Segundo os autores, as condições de maior evidência foram as que resultaram em valores maiores em relação aos parâmetros de rugosidade de amplitude, caracterizados pelo uso de uma combinação de ácidos fortes contendo HF e HCL/ H₂SO₄ (AT2, AT3 e AT4) em concentrações elevadas, sob temperatura de 60° C, por cerca de 60 minutos.

Tabela 4 - Detalhes dos grupos de ataque ácido

Grupo	Solução Ácida	Temp. (°C)	Tempo de exposição (min)	Tratamento Adicional	Referências
AT1	1% HF / 30% HNO ₃	Amb.	60	–	Orsini <i>et al.</i> (2000)
AT2	12% HF	Amb.	2	–	Cho and Park (2003)
	70% HCl / H ₂ SO ₄	80	5	–	
AT3	70% HCl / 60% H ₂ SO ₄	60	60	–	Carvalho <i>et al.</i> (2010)
AT4	0.11 mol/L HF + 0.09 mol/L HNO ₃	Amb.	10	Seco em estufa a 50 °C p/ 24 hrs	Yang <i>et al.</i> (2008)
	5.80 mol/L HCl + 8.96 mol/L H ₂ SO ₄	80	20	Seco em estufa a 50 °C p/ 24 hrs	
AT5	48% H ₂ SO ₄	60	60	Queima em vácuo a 600 °C p/ 10 min	Iwaya <i>et al.</i> (2008)

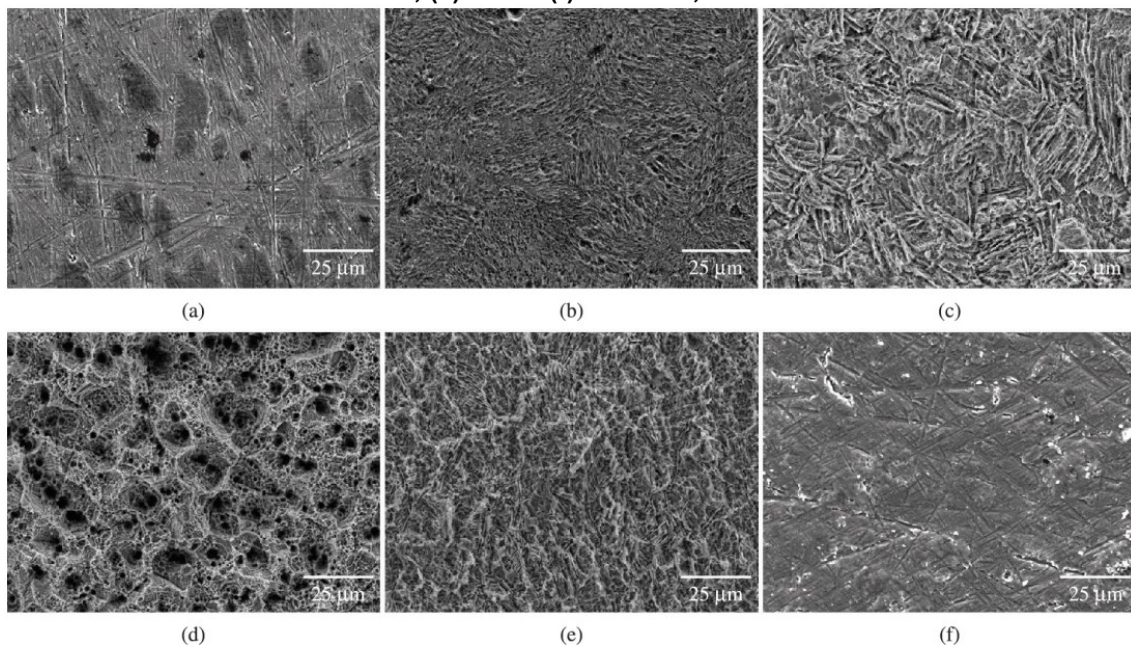
Fonte: Chrcanovic e Martins (2014)

Conforme a Tabela 5 apresentada pelos autores em seus trabalhos, é possível observar os detalhes de cada condicionamento ácido realizado.

Tabela 5 - Detalhes dos grupos de amostras submetidos ao tratamento ácido

Grupo	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
Controle	0.11 ± 0.02	0.14 ± 0.03	0.65 ± 0.19
AT1	0.11 ± 0.02	0.14 ± 0.03	0.76 ± 0.20
AT2	0.78 ± 0.13	0.97 ± 0.16	3.21 ± 0.31
AT3	0.85 ± 0.15	1.06 ± 0.17	3.42 ± 0.23
AT4	0.57 ± 0.16	0.73 ± 0.19	2.55 ± 0.44
AT5	0.16 ± 0.05	0.22 ± 0.08	1.48 ± 0.56

Fonte: Chrcanovic e Martins (2014)

Figura 3 - MEV dos grupos de amostras após tratamento ácido (a) AT1, (b) AT2, (c) AT3, (d) AT4, (e) AT5 e (f) Controle, 1000x

Fonte: Chrcanovic e Martins (2014)

As considerações dos autores foram que os tratamentos superficiais de Ti utilizando ácidos não resultam em topografias padronizadas, pois esta depende de diversos fatores como tratamentos prévios, combinações de ácidos, tempo e temperatura de trabalho. Os condicionamentos denominados AT2, AT3 e AT4 foram capazes de produzir valores maiores dos parâmetros de rugosidade de amplitude em comparação aos tratamentos AT1 e AT5.

Pelos estudos de Lario *et al.* (2018), estes aplicaram em sua pesquisa o processo de duplo ataque ácido em ligas de Ti6Al4V e Ti35Nb10Ta1.5Fe, imergindo os substratos em HF sob agitação constante por 15 segundos. Na sequência, para a neutralização do efeito do HF, os substratos foram imersos em uma solução contendo bicarbonato de sódio. Após, foram lavadas em banho ultrassônico em água destilada e secadas com auxílio de um secador portátil. Logo após, imergiram estes mesmos

substratos em uma solução contendo HF, HCL e água para o segundo ataque, sob agitação constante por 30 minutos. Na sequência foram utilizados os mesmos processos de neutralização e limpeza dos substratos descritos anteriormente.

Os valores de Sa da rugosidade do Ti6Al4V ELI tiveram um aumento após o processo de duplo ataque ácido. A superfície usinada antes do condicionamento ácido apresentava um valor de Sa de 0,07 μm , aumentando para 0,09 após o processo. A modificação mais relevante foi detectada em Sq e Sz para Ti6Al4V ELI, conforme a Tabela 6 a seguir:

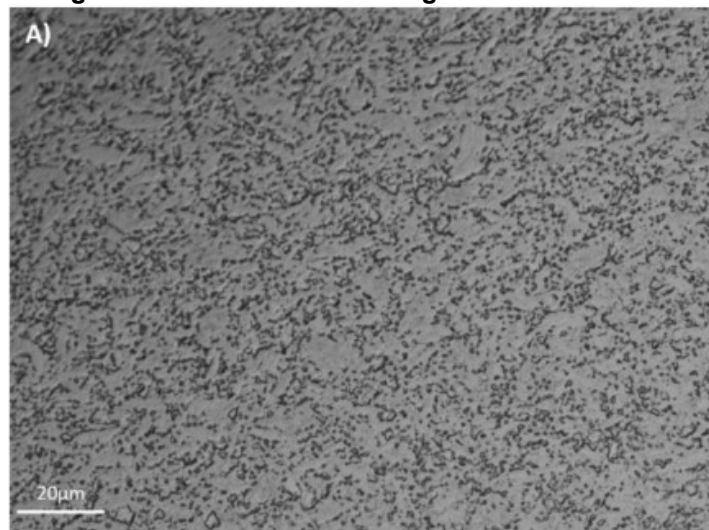
Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade superficial antes e após tratamento por duplo ataque ácido de Ti6Al4V ELI

Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti6Al4V ELI Usinado	Ti6Al4V ELI Ataque Ácido
Sa	0.07 \pm 0.003	0.09 \pm 0.005
Sq	0.08 \pm 0.003	0.10 \pm 0.005
Sz	0.34 \pm 0.051	0.42 \pm 0.046

Fonte: Lario *et al.* (2018)

Pela Figura 4, observa-se que a microestrutura da liga Ti6Al4V ELI apresentou uma microestrutura formada por $\alpha + \beta$, composta por grãos resultantes do processo de trabalho a frio utilizado, com uma fina dispersão das fases α e β .

Figura 4 - Microestrutura da liga Ti6Al4V estudada



Fonte: Lario *et al.* (2018)

Segundo Lario *et al.* (2018), os resultados obtidos pelo processo de duplo ataque ácido foram benéficos, pois com isso foi possível aumentar a área superficial e alterar a topografia de Ti6Al4V ELI. Por apresentar uma microestrutura bifásica, a

amostra de Ti6Al4V ELI apresentou variações de rugosidade em regiões distintas. A região $\alpha+\beta$, em razão de sua menor resistência química, apresentou valores maiores de rugosidade, enquanto a região β apresentou valores menores.

2.7 Tratamento químico por ataque básico

O tratamento químico em superfícies de Ti e suas ligas por meio de ataque básico é um procedimento que implica na imersão dos substratos em uma solução alcalina com a finalidade de eliminar óxidos, impurezas ou de criar uma textura superficial específica. Geralmente, esse tratamento é realizado em Ti ou ligas de Ti. O propósito desse processo pode variar, abrangendo desde a remoção de camadas superficiais contaminadas até a preparação da superfície para aplicações específicas (TAKESUE *et al*, 2019).

Uma solução alcalina é preparada, normalmente com o uso de hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), dissolvidos em água. O substrato é imerso na solução alcalina e mantida a uma temperatura controlada. Este tratamento auxilia na remoção de camadas de óxidos e outras impurezas, resultando em uma superfície mais limpa e reativa. Em algumas situações, o tratamento pode ser empregado para criar uma textura específica na superfície de Ti, o que pode ser útil em aplicações que demandem aderência (ZHAO *et al*, 2019).

Oliveira *et al.* (2021) investigaram os efeitos do tratamento alcalino e térmico na obtenção de uma superfície ativa de Ti puro para aplicações biomédicas. Utilizando diversas técnicas de análise, como microscopia eletrônica, espectroscopia e difração de raios X, constaram em seus estudos que tais tratamentos aceleram a formação de revestimento contendo CaP na superfície do Ti. As amostras tratadas geraram camadas de titanato de sódio hidrogenado ou titanato de sódio com diferentes espessuras, enquanto a presença de TiO₂ (Rutilo) aumentou com a temperatura. A superfície se tornou mais hidrofílica com o aumento da temperatura, acompanhado por um crescimento notável na rugosidade e área superficial, principalmente nas amostras tratadas a 900°C.

Os substratos de Ti utilizados como base foram dispostos em discos com diâmetro de 12,7 mm e espessura de 3,0 mm. Todas as amostras foram limpas com acetona em uma lavadora ultrassônica por 20 minutos e secas a 40°C. As amostras

designadas para o tratamento alcalino foram então imersas em uma solução aquosa de NaOH 5M a 60°C, sob agitação, por um período de 24 horas.

Após serem retiradas da solução, essas amostras foram enxaguadas delicadamente com água desmineralizada e secas a 40°C. Dois grupos dessas amostras tratadas foram posteriormente aquecidos a diferentes temperaturas: 600°C e 900°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Mantiveram-se nessas temperaturas por uma hora e depois foram deixadas para esfriar naturalmente.

Os resultados obtidos neste estudo foi que o uso de tratamentos térmicos e alcalinos se mostraram eficazes. Isso ocorreu devido à formação de compostos como o titanato de sódio, que aumenta a rugosidade e a área superficial dos materiais.

2.8 Método biomimético

A biomimetização é um processo no qual é possível obter um revestimento com as características da mineralização óssea, onde o material metálico de implante é imerso em solução SBF (fluido corporal simulado), com pH fisiológico e temperatura controlados. As circunstâncias de trabalho são bastante próximas a da temperatura do corpo humano, em cerca de 36,5°C, e das condições do plasma sanguíneo humano, com a finalidade do recobrimento de substratos com elementos resultantes de fosfato de cálcio.

Esta técnica é bastante propícia pois, emprega-se as propriedades pertinentes dos fosfatos de cálcio sobre as superfícies dos implantes, tendo como resultado a sua bioatividade.

Segundo as pesquisas de Nommeots-Nomm *et al.*, (2019) muitas soluções foram desenvolvidas e utilizadas nas últimas três décadas para analisar a formação de apatitas para aplicação em biomateriais. Dentre as soluções estão a SBF, solução tampão Tris, soluções diluídas de fosfatos e diversos outros meios de obtenção de cultura celular. No ano de 2007, uma solução padrão de SBF foi aplicada em testes de bioatividade *in vitro*, para se analisar a capacidade de formação de apatita em materiais de implante, cuja formulação está inclusa na ISO 23317:2012.

As propriedades químicas do biomaterial exercem influência direta em suas propriedades bioativas, ou seja, a capacidade de formação de apatita deste material após sua imersão em SBF estará condicionada a estes fatores. No entanto, se os materiais metálicos não forem tratados adequadamente, estes não serão capazes de auxiliar na formação da apatita (WANG *et al.*, 2012; VARGAS-BECERRIL, 2020).

O termo biomimético tem como significado a análise da natureza, seus modelos, elementos, processos e sistemas, para que seja fornecida a inspiração necessária para a resolução dos problemas humanos. A derivação da biologia, adaptação, imitação da natureza é definida como biomimética. Esta ciência tem como base a convicção pela qual a natureza sempre segue o trajeto de menor resistência, ou seja, menor gasto energético (KOKUBO *et al.*, 2019; NOMMEOTS-NOMM *et al.*, 2019; VARGAS-BECERRIL, 2020).

O processo biomimético, que consiste em um método de revestimento com fosfato de cálcio, reproduz as condições de precipitação da HAP do corpo humano, sendo aplicado sobre a superfície de variados tipos de substratos, uma camada de HPA biológica.

A aplicação de substratos de Ti provém de sua excelente interação com a solução SBF, para a composição da camada de apatita. O método biomimético para a formação de óxidos e decomposição de CaP aplicados em Ti e suas ligas têm como objetivo a modificação superficial destes materiais, combinando as propriedades do material bioinerte com as propriedades de bioatividade dos CaP, resultando na potencialização do processo de osseointegração. Em relação às ligas de Ti biocompatíveis e suas propriedades eletroquímicas, a aderência do revestimento da camada de HAP sobre sua superfície decorrerá da natureza e porosidade do óxido que a recobre. Sendo assim, deve-se aliar os estudos de crescimentos destes óxidos com o processo de deposição de HAP (KOKUBO *et al.*, 2019; VARGAS-BECERRIL, 2020).

Kokubo e Yamaguchi (2019) descrevem em seu estudo as condições essenciais para a formação de revestimentos na superfície de titânio através do método biomimético, uma técnica promissora para a criação de biomateriais em ambientes convencionais. Este método permite o revestimento de superfícies metálicas, poliméricas e cerâmicas com uma camada semelhante à hidroxiapatita (HA) presente no tecido ósseo, representando uma abordagem com grande potencial na produção de biomateriais.

A estratégia proposta por Kokubo e Yamaguchi (2019) envolve a imersão do material a ser revestido em SBF. Uma placa de vidro bioativo foi colocada junto ao sistema, na qual íons silicato se dissolvem e aderem à superfície do substrato, promovendo a formação de hidroxiapatita (HAP). Durante um período de sete dias, o sistema é mantido em pH 7,4 e 36,5°C, permitindo a formação de uma camada

uniforme composta por cristais de hidroxiapatita de baixa cristalinidade, similar àquela encontrada biologicamente. Posteriormente, os substratos são submetidos a uma nova imersão em uma solução SBF mais concentrada, o que resulta no aumento da espessura do revestimento (GUSTALDI; APARECIDA, 2010).

Baino e Yamaguchi (2020) relatam em seus estudos a evolução dos métodos de testes de bioatividade *in vitro* usando SBF, dando destaque aos parâmetros de formulação e circulação da solução. Esta camada biomimética formada semelhante ao osso humano é apontada como fundamental para a capacidade de ligação óssea *in vitro*.

Conforme os estudos feitos por Müller (2006), este propôs analisar os efeitos da alternância da concentração iônica do SBF. Este analisou cinco diferentes tipos de SBF, variando a concentração de HCO_3^- , observando a interferência desta em relação a resultante do recobrimento sobre amostras de titânio. Suas pontuações foram que, mesmo com a alternância do volume de bicarbonatos, a simulação inorgânica do plasma humano ocorreu. Pela supersaturação desta solução, a probabilidade de ocorrer a formação de apatita com carbonato em SBF é muito maior do que a formação de hidroxiapatita estequiométrica.

Pelos estudos de Türk *et al.* (2018), estes propuseram o recobrimento de substratos de Ti com revestimentos de HAP pelo método biomimético. As amostras foram imersas em solução SBF saturada conforme descrito pela Tabela 7, com pH em 7,4 e temperatura de trabalho em 37°C , sendo analisadas na primeira, segunda e quarta semanas.

Tabela 7 - Protocolo para preparação do SBF

Ordem	Reagente	Quantidade (g)
1	NaCl	11.994 g
2	NaHCO_3	0.525 g
3	KCl	0.336 g
4	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.342 g
5	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.458 g
6	HCl 1M	60 ml
7	CaCl_2	0.417 g
8	Na_2SO_4	0.107 g
9	Tris	9.086 g
10	HCl 1M	0-5 ml

Fonte: Türk *et al.* (2018)

As amostras de Ti foram submersas pelo período de sete dias em solução SBF com concentração de 1,5 vezes, a fim de analisar o comportamento da formação de biocamadas sobre suas superfícies. A solução SBF, como descrita na Tabela 7, foi preparada para o volume de 1000 ml. Os reagentes químicos utilizados para esta solução foram o cloreto de sódio (NaCl), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), cloreto de potássio (KCl), fosfato de potássio dibásico tri-hidratado ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), cloreto de magnésio hexa-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cálcio (CaCl_2) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Estes foram dissolvidos em água destilada em concentração iônica 1,5 vezes maior. Durante a preparação da solução, o pH foi ajustado em 7,4 pela utilização de TRIS e HCl 1 mol para prevenir uma possível precipitação. O 1,5 SBF pode ser armazenado sob refrigeração por um mês, sem apresentar degradação.

Os pesquisadores selecionaram três diferentes tratamentos de superfície, para assim determinar o qual seria mais adequado, sendo estes a imersão dos substratos em soluções de NaOH, HCl e NaOH + HCl antes do tratamento térmico a 600°C por 1 h. A imersão em solução contendo NaOH mostrou-se mais eficaz.

Pelas análises obtidas por DRX constatou-se a presença de HAP bifásica ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) e Fosfato Tricálcico (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) sobre a superfície das amostras. Foram observados por MEV que os revestimentos de HAP com morfologia nano esféricas formadas sobre os substratos de Ti, com pré-tratamento em solução de NaOH, ao final da primeira semana, eram mais densos e com espessuras maiores em razão do aumento do tempo em imersão. As análises realizadas por EDS revelaram que a relação Ca/P estava próxima de 1,5.

3 METODOLOGIA

Esta pesquisa tem natureza exploratória e delineamento experimental; a análise dos dados foi realizada por meio de procedimentos quantitativos. No presente capítulo são apresentados os materiais, os métodos e os equipamentos empregados neste trabalho.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Titânio e liga de titânio

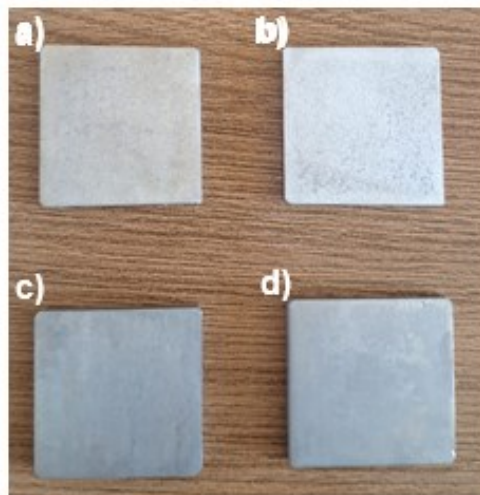
Nesta pesquisa foram utilizadas chapas de Ti CP 2 como pode-se observar na Figura 5 (a) e (b), segundo a norma técnica ASTM F67 GR2 e ISO 5832-2, e chapas da liga Ti6Al4V ELI, como observado pela Figura 5 (c) e (d) segundo a norma técnica ASTM F136 e ISO 5832-3, conforme a Tabela 8:

Tabela 8 - Composição química dos substratos de (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI

ASTM F 67		ASTM F-136 ELI	
Elemento Químico	Grau 2 (max.)	Elemento Químico	(% max.)
N	0,03%	N	0,05%
C	0,08%	C	0,08%
H	0,02%	H	0,01%
Fe	0,30%	Fe	0,25%
O	0,25%	O	0,13%
Ti	Balanço	Al	5,5-6,5
		V	3,5-4,5
		Ti	Balanço

Fonte: Fornecedor comercial

Figura 5 - Substratos como recebidos do fornecedor de (a) e (b) Ti CP 2 e (c) e (d) Ti6Al4V ELI



Fonte: Autoria própria (2023)

3.1.2 Recobrimento de titânio e ligas de titânio

Os materiais utilizados para a execução da pesquisa estão relacionados ao recobrimento superficial do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI, pelo processo de modificação superficial através do duplo ataque ácido e ataque básico, com o intuito de aumentar a rugosidade superficial dos substratos para promover uma melhor aderência do material a ser depositado, e em seguida, a realização da deposição de Fosfato de Cálcio na forma de revestimento pelo método biomimético, sob o controle de condições e parâmetros do processo. Pela razão Ca:P após a deposição originada pela imersão em eletrólito de SBF, espera-se a formação de um revestimento contendo a fase de HAP, aumentando deste modo a bioatividade do Ti e da liga.

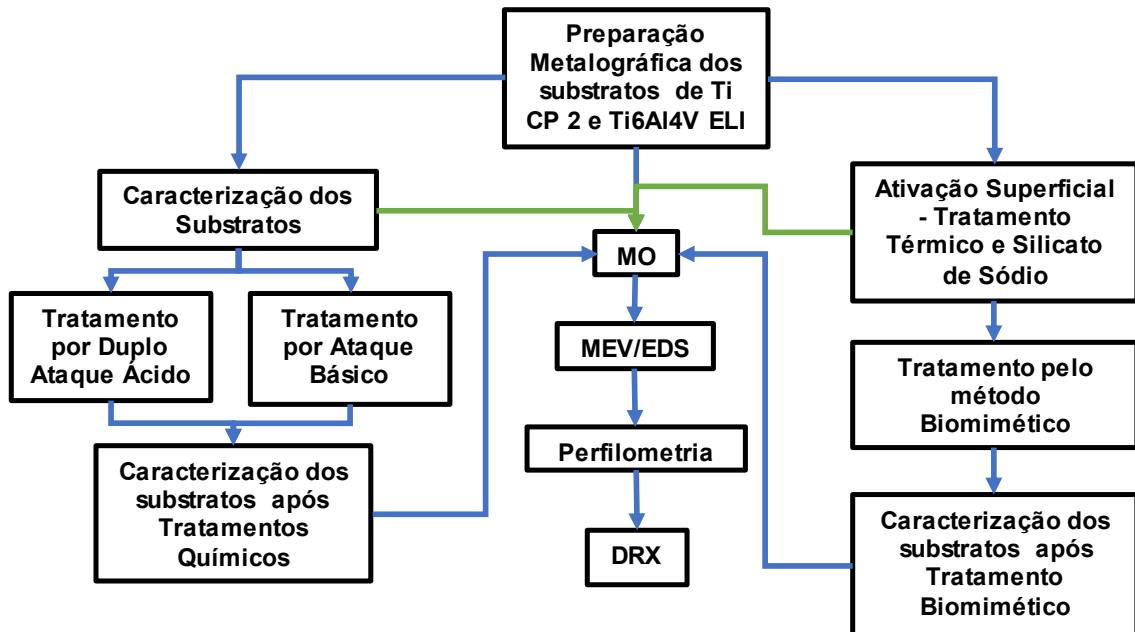
3.2 Planejamento experimental

O processo experimental deste trabalho está dividido em cinco partes:

- a) Modificação superficial dos substratos por duplo ataque ácido;
- b) Modificação superficial dos substratos por ataque básico;
- c) Deposição de Fosfato de Cálcio sobre substratos pelo método biomimético;
- d) Caracterização morfológica superficial;
- e) Caracterização das propriedades químicas dos elementos.

Encontra-se a seguir, o fluxograma relacionado às fases do processo a serem executadas:

Fluxograma 1 - Mapeamento da pesquisa



Fonte: Autoria própria (2023)

3.3 Preparação metalográfica

Para a realização de análises como a Microdureza Vickers, Rugosidade, Perfilometria Óptica, Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, e Difração de Raio X dos materiais assim como recebidos do fornecedor, foi utilizada a técnica de preparação metalográfica, seguindo determinados procedimentos. As amostras de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI foram cortadas em formato de chapas com dimensões de 25 mm x 25 mm x 3 mm, respectivamente, utilizando uma Cortadeira Metalográfica de Precisão da marca Buehler, Modelo Isomet 4000.

O processo de preparo metalográfico das amostras foi realizado com o auxílio de um sistema automatizado de lixamento e polimento automático da marca Buehler, modelo Vector, utilizando lixa metalográfica de carbetto de silício (SiC) com malhas de 220, 320, 400, 800 e 1200, nesta ordem, com o uso de água para lubrificação. As amostras foram giradas em 90° a cada troca de lixa e o tempo médio de lixamento das amostras foi de 5 minutos em cada lixa, respectivamente. A rotação da lixadeira foi programada em 250 rpm. No processo de polimento foi utilizado pano de polimento metalográfico com suspensão de diamante de 3 µm, com rotação de 250 rpm.

3.4 Processo de duplo ataque ácido

O procedimento de duplo ataque ácido em superfícies das amostras de Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI ocorreram em duas etapas. Primeiramente, as amostras foram imersas em ácido fluorídrico (HF) por 15 segundos (s) à temperatura ambiente. Durante a imersão, foi realizada agitação manual para remover as bolhas de Hidrogênio geradas pela reação química. Após esse processo, as amostras foram submetidas a uma limpeza com solução de bicarbonato de sódio para neutralização do eletrólito e finalizada com limpeza ultrassônica utilizando água deionizada em uma cuba ultrassônica por 180 s, a fim de se eliminar resíduos.

Na segunda etapa do processo, as amostras foram imersas em uma solução contendo Ácido Clorídrico e Ácido Fluorídrico (HCL+HF), por um período de 30 min. Durante a imersão, foi realizada agitação manual para remoção de bolhas de hidrogênio geradas pela reação química. A limpeza com Bicarbonato de Sódio para neutralizar o eletrólito foi novamente realizada. Por fim, as amostras foram secas pelo uso de um secador portátil. Ambos os procedimentos foram realizados em temperatura ambiente. Estes procedimentos foram baseados nos estudos realizados por Lario *et al.* (2018).

3.5 Processo de ataque básico

O tratamento por ataque básico foi realizado com tempo de submersão de 12 horas a temperatura de 80°C em solução contendo NaOH 5 M. Logo após, foi realizada uma comparação com os dados dos trabalhos de Coppla e Mesquita (2022), em que os autores submeteram os mesmos materiais ao tratamento em solução de NaOH 5 M, sem tratamento térmico, a temperatura de 80°C, pelos períodos de 1, 2 e 3 horas.

3.6 Método biomimético

Kokubo e Yamaguchi (1990) foram quem primeiramente propuseram uma concentração iônica de SBF. Desde então, esta solução foi sendo melhorada e refinada, buscando a sua máxima proximidade ao plasma sanguíneo humano. Posteriormente, o Comitê Técnico através da ISO-TC150 acatou a solução disposta na Tabela 9, como sendo uma solução capaz de produzir a formação de apatita “in vitro” sobre matérias de implantes em SBF.

Tabela 9 - Concentrações iônicas (mM)

	Na +	K +	Mg +2	Ca +2	Cl -	HCO ₃ -	H ₂ PO ₄ -2	SO ₄ -2
Plasma humano	142.0	5.0	1.5	2.5	103	27	1.0	0.5
SBF Corrigido	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
SBF Revisado	142.0	5.0	1.5	2.5	103	27	1.0	0.5
SBF Melhorado	142.0	5.0	1.5	2.5	103	4.2	1.0	0.5

Fonte: Adaptado de Ágreda (2013)

Por ser uma solução supersaturada, o SBF deve ser preparado de modo bastante criterioso, para que durante o processo não ocorra precipitação dos sais. Conforme a Tabela 10, Kokubo (2019) prescreve os reagentes utilizados em sua pesquisa, bem como a ordem de realização do preparo.

Tabela 10 - Preparação do SBF

Ordem	Reagente	Quantidade
1	NaCl	8.035 g
2	NaHCO ₃	0.355 g
3	KCl	0.225 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.231 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311 g
6	HCl 1M	39 ml
7	CaCl ₂	0.292 g
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g
9	Tris	6.118 g
10	HCl 1M	0-5 ml

Fonte: Adaptado de Kokubo (2019)

Para este estudo, foi preparada uma solução SBF concentrada (1,5x). Ao preparo desta solução, a temperatura de trabalho deverá estar em torno de 36,5°C, e com o pH na faixa de 2 e 3, devendo ser elevado posteriormente para 7,4 pela utilização do Tris. Quanto ao armazenamento da solução, esta deverá ser depositada em um recipiente de polietileno, tampado, refrigerado em temperatura em torno de 5° e 10°C, sendo utilizável por 30 dias. Quanto a posição em que os substratos forem alocados, esta deverá predispor a adsorção dos íons sobre a superfície. Este procedimento de preparação do SBF é normatizado de acordo com a ISO/FDIS 23317.

3.7 Caracterização das amostras

3.7.1 Rugosidade

A rugosidade das amostras de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI como recebidas foram obtidas com auxílio de um Rugosímetro Portátil SurfTest modelo SJ-210 - 178-561-12a da marca Mitutoyo e por Perfilômetro Óptico da marca Taylor Hobson CCI Lite (Laboratório C²MMA, UTFPR Campus Ponta Grossa). Os parâmetros específicos observados foram a rugosidade média da superfície (Sa), profundidade da rugosidade da superfície (Sz) e a rugosidade média quadrática da superfície (Sq).

3.7.2 Microscopia Óptica (MO)

Para a obtenção de imagens por Microscopia Óptica, foi utilizado um Microscópio Óptico Metalográfico da Marca Zeiss, Modelo A2.m (Laboratório C²MMA, UTFPR Campus Ponta Grossa).

3.7.3 Microestrutura Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Tescan, Modelo Vega 3 com Metalizador da marca Quorum, Modelo SC7620, um equipamento destinado para investigação de superfície de amostras sólidas (condutoras e não condutoras). Está acoplado ao sistema um detector de Espectroscopia por Energia Dispersiva, EDS (Oxford, x-Act) para microanálises químicas com identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes nas amostras (Laboratório C²MMA, UTFPR Campus Ponta Grossa) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Tescan, Modelo Vega 3 (C-LABMU, UEPG Campus de Uvaranas).

3.7.4 Microestrutura Eletrônica de Varredura (FEG)

Para a obtenção de imagens foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG) por emissão de campo com alta performance para rápidos processamentos de aquisições de imagens, com sistemas EBSD e EDS acoplados (Laboratório C-LABMU, UEPG Campus Uvaranas).

3.7.5 Perfilometria óptica

A obtenção dos dados topográficos tridimensionais das superfícies dos substratos antes e após o tratamento por duplo ataque ácido foi possível pelo uso de um perfilômetro óptico da marca Taylor Hobson CCI Lite, alocado no laboratório de Materiais da UTFPR, Campus Ponta Grossa. As ampliações foram obtidas, utilizando lentes de ampliações de 10x e 50x. As análises superficiais foram realizadas, seguindo os conceitos da norma ISO 25178.

Os parâmetros considerados para esta análise serão o S_a , S_q ou RMS (Root Mean Square) e S_z , os quais serão descritos a seguir:

S_a , parâmetro que corresponde à altura média dos picos e vales da superfície, sendo a média dos desvios de altura dos pontos obtidos pela altura média de todos os pontos. Define-se pela seguinte equação:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{ji}|$$

Equação 1

Fonte: ISO (2012)

Sendo M e N o número de pontos obtidos nas direções de x e y , respectivamente, e Z_{ji} sendo a altura relacionada ao plano médio nas posições j no eixo y e i no eixo x .

S_q ou RMS, parâmetro pelo qual corresponde a raiz do desvio quadrático médio superficial da amostra. O princípio deste parâmetro é semelhante ao desvio padrão. Define-se pela seguinte equação:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N Z^2(x_i, y_j)}$$

Equação 2

Fonte: ISO (2012)

Sendo M e N números de pontos obtidos nas direções x e y , respectivamente, e Z a altura relacionada ao plano médio.

S_z , parâmetro pelo qual corresponde à média das diferenças de altura entre os cinco maiores picos e os cinco vales mais profundos. Define-se pela seguinte equação:

$$S_z = \frac{1}{5} \left[\sum_{i=1}^5 |\eta_p| - \sum_{i=1}^5 |\eta_v| \right]$$

Equação 3

Fonte: ISO (2012)

Sendo η_p e η_v as alturas absolutas dos maiores picos e maiores vales, respectivamente.

3.7.6 Difração de Raios X (DRX)

A identificação das fases presentes das amostras antes do duplo ataque ácido foi realizada pela utilização de um difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD-7000 (presente no Lactec, Curitiba), com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, em geometria Bragg-Brentano. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 10-90° em modo contínuo, com varredura de 2° por minuto.

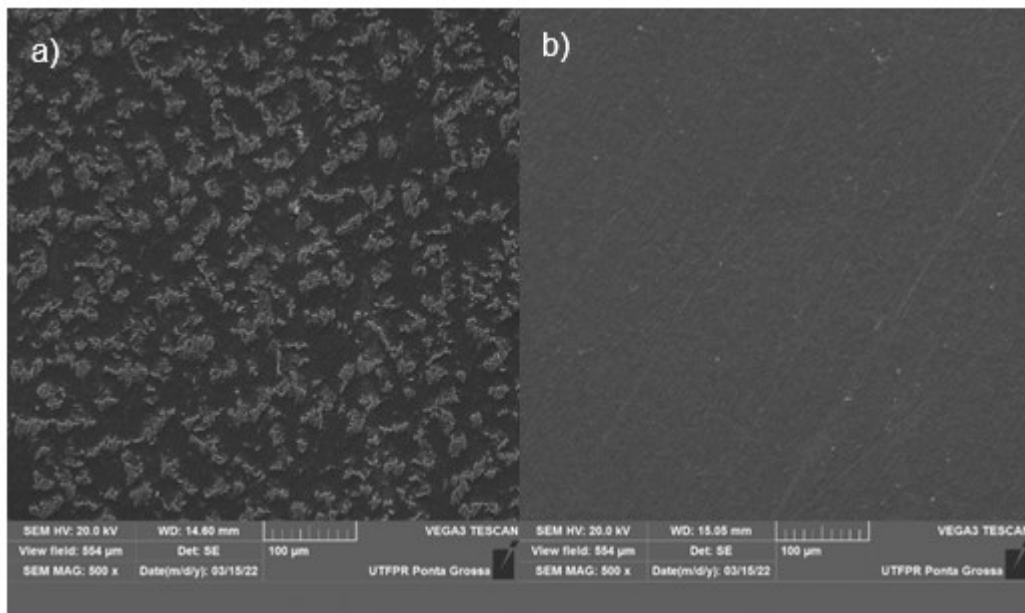
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos durante a realização das etapas de modificação superficial pelos tratamentos por duplo ataque ácido e ataque básico, e posteriormente pelo recobrimento biomimético. Cada etapa foi descrita individualmente, de maneira a detalhar os resultados e proporcionar seu melhor entendimento.

4.1 Caracterização dos substratos

Os resultados das análises morfológicas e químicas das superfícies de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI estão ilustrados pela Figura 6 (a) e (b), as quais mostram as imagens das superfícies de Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI como recebidas do fornecedor, obtidas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O Ti se divide em categorias, cuja distinção está relacionada à quantidade de oxigênio, ferro e outros elementos presentes no material, conforme definido pelas normas ASTM F 67 para o Ti CP 2 e ASTM F-136 para a liga Ti6Al4V ELI.

Figura 6 - MEV das amostras lixadas e polidas, sem tratamento (a) Ti CP 2, 500x e (b) Ti6Al4V ELI, 500x



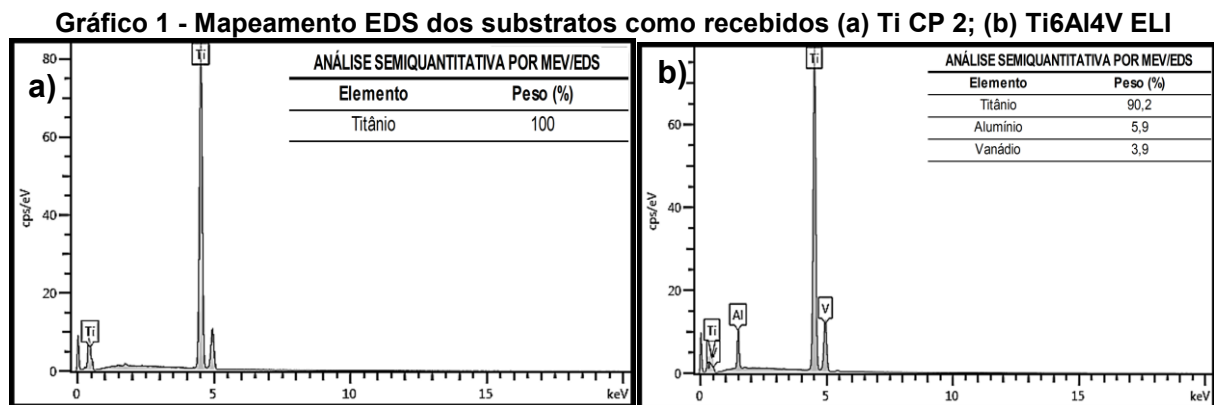
Fonte: Autoria própria (2023)

A superfície do Ti CP 2 apresentou uma rugosidade de $0.388 \pm 0.05 \mu\text{m}$ (S_a), enquanto a liga Ti6Al4V ELI apresentou uma rugosidade de $0.116 \pm 0.03 \mu\text{m}$ (S_a).

Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos pelos estudos de Silva *et al.* (2022).

Quando se remete à superfície de Ti6Al4V ELI, esta tende a ser um pouco menos rugosa do que a superfície de Ti CP 2, devido a diferença entre suas propriedades mecânicas e microdureza, por exemplo. As superfícies exibem pequenos arranhões, micro-ranhas e pequenos orifícios, com uma diferença de altura total entre o ponto mais alto e o ponto mais baixo da superfície rugosa, sendo um pouco menor em Ti6Al4V ELI.

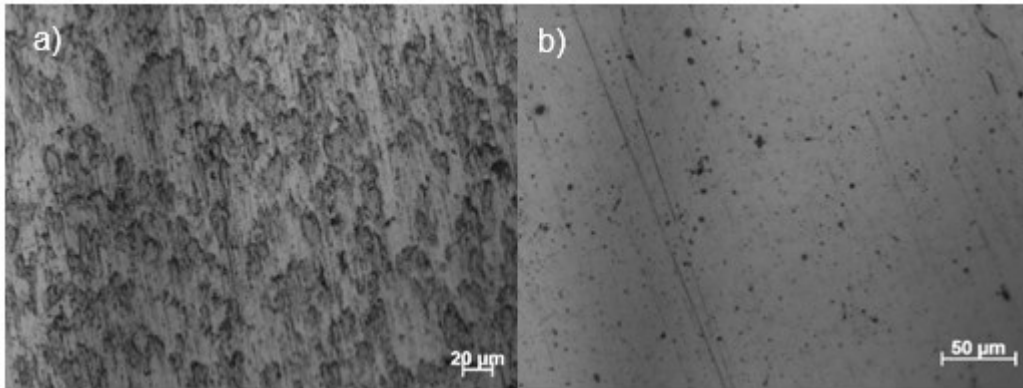
Pelo Gráfico 1 observa-se os espectros obtidos pelo mapeamento por MEV/EDS das superfícies das amostras de Ti CP 2 (a) e da liga Ti6Al4V ELI (b) assim como recebidas pelo fornecedor.



Fonte: Autoria própria (2023)

Pela análise semiquantitativa realizada através do mapeamento químico obtido por EDS, pode-se acrescentar a confirmação em relação à veracidade das composições químicas descritas pelo fornecedor. As análises dos níveis dos elementos químicos nos materiais, de acordo com as especificações de fábrica e a análise das superfícies por MEV/EDS, indicaram que as composições são congruentes.

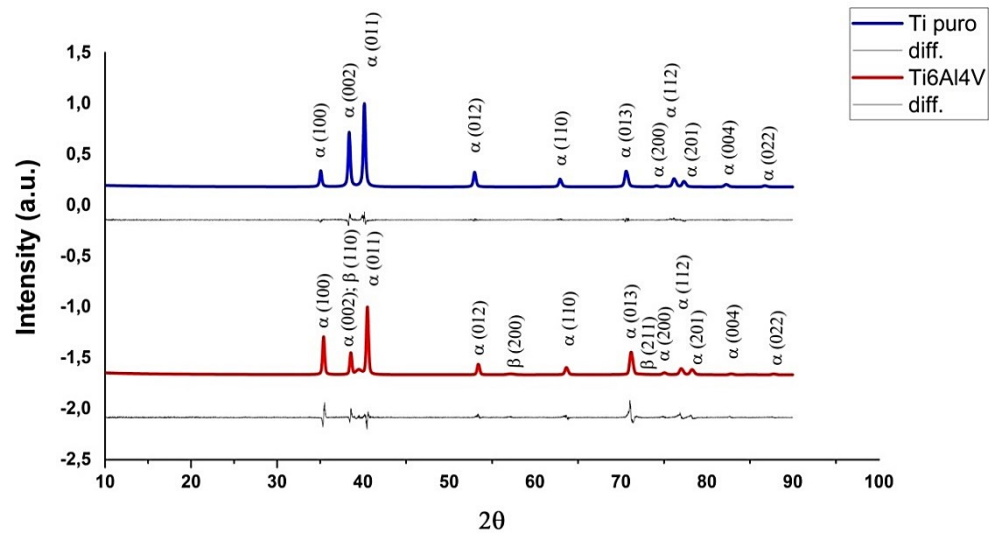
Figura 7 - MO das amostras lixadas e polidas (a) Ti CP 2, 500x e (b) Ti6Al4V ELI, 500x



Fonte: Autoria própria (2023)

Pela Figura 7 (a) e (b) obtidas por MO, pode-se observar uma morfologia com distribuição uniforme, apresentando uma estrutura granular, juntamente com a presença de maclas, que são defeitos cristalinos causados pelo deslocamento dos átomos de suas posições regulares. Essa característica é típica da fase α do titânio e foram confirmadas pelos picos identificados junto ao difratograma apresentado pelo Gráfico 2:

Gráfico 2 - Difratograma do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI, como recebidas



Fonte: Autoria própria (2023)

O perfil obtido por DRX em questão exibe picos distintos e estreitos. Logo, este comportamento indica que o material possui uma estrutura cristalina altamente definida.

Pela Tabela 11 é possível observar os valores encontrados para os parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria, fração volumétrica do Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI, correlacionando os picos em função da intensidade, do ângulo

2θ e distância interplanar, dispostos no perfil de DRX, correspondentes das fases α encontrados nas amostras de Ti CP 2 e das fases α e β da liga Ti6Al4V ELI.

Tabela 11 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, microdeformação residual média, grupo de simetria, fração volumétrica do Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI como recebidas

Nome	Fase	Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
		a	b	c			
Ti CP 2	Ti alfa	2,948	2,948	4,68	520	P63/mmc	100
Ti6Al4V ELI	Ti alfa	2,921	2,921	4,659	251	P63/mmc	92
	Ti beta	3,22	3,22	3,22	180	Im3m	8

Fonte: Autoria própria (2023)

Através da observância dos picos encontrados pelo difratograma, pela análise dos valores da distância interplanar e o ângulo 2θ obtidos, foi possível determinar a presença das fases correspondentes à cada amostra. Em relação ao Ti CP 2, foi comprovada a presença da fase α , que apresenta estrutura hexagonal compacta (HC).

Para a liga Ti6Al4V ELI, sua superfície condiz com uma estrutura comumente composta por grãos alfa (α) de estrutura Hexagonal Compacta e grãos beta (β) de estrutura Cúbica de Corpo Centrado. Observou-se que o segundo ângulo de difração (110) do Ti de fase β possui posicionamento similar ao plano (002) para o Ti de fase α . Nota-se que o terceiro pico da liga Ti6Al4V ELI, apresenta-se como o pico mais intenso, e corresponde ao ângulo de reflexão (011), característico para o Ti de fase α . O último pico desta análise, é peculiar ao Ti de fase β , correspondendo ao plano de reflexão (022).

Pelo intuito desta pesquisa em modificar a superfície dos substratos para uma melhor adesão ao recobrimento, foi realizada uma análise da rugosidade inicial dos materiais. Com os dados obtidos após as medições por Perfilometria, uma análise estatística da rugosidade foi feita, sendo considerados os valores médios obtidos de três medições em cada amostra e o desvio padrão, conforme a Tabela 12. A rugosidade média da superfície (S_a), profundidade da rugosidade da superfície (S_z) e a rugosidade média quadrática da superfície (S_q) foram observadas. S_a é o valor médio aritmético da saída do perfil da linha média, dentro do comprimento de uma amostragem. Considera-se S_z como sendo a rugosidade parcial definida como a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maiores afastamentos.

Matematicamente, S_q é a raiz quadrada da média de todos os valores, depois de serem elevados ao quadrado.

Tabela 12 - Valores dos parâmetros de rugosidade (μm) obtidos das amostras como recebidas

Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti CP 2	Ti6Al4V ELI
Sa	0.388 \pm 0.05	0.116 \pm 0.03
Sq	0.490 \pm 0.04	0.154 \pm 0.05
Sz	2.78 \pm 0.07	1.880 \pm 0.06

Fonte: Autoria própria (2023)

A rugosidade depende do processo de fabricação e dos requisitos específicos de sua aplicação em superfícies relativamente rugosas, especialmente para implantes ortopédicos. Todavia, a liga Ti6Al4V ELI frequentemente utilizada em implantes ortopédicos devido à sua resistência mecânica superior, tende a apresentar uma superfície rugosa variando normalmente entre 0,1 μm a 3 μm (S_a), apresentando superfícies um pouco mais lisas em comparação ao Ti CP 2. Portanto, a rugosidade requerida da superfície pode ser adaptada de acordo com os requisitos do implante.

4.2 Tratamento superficial por duplo ataque ácido

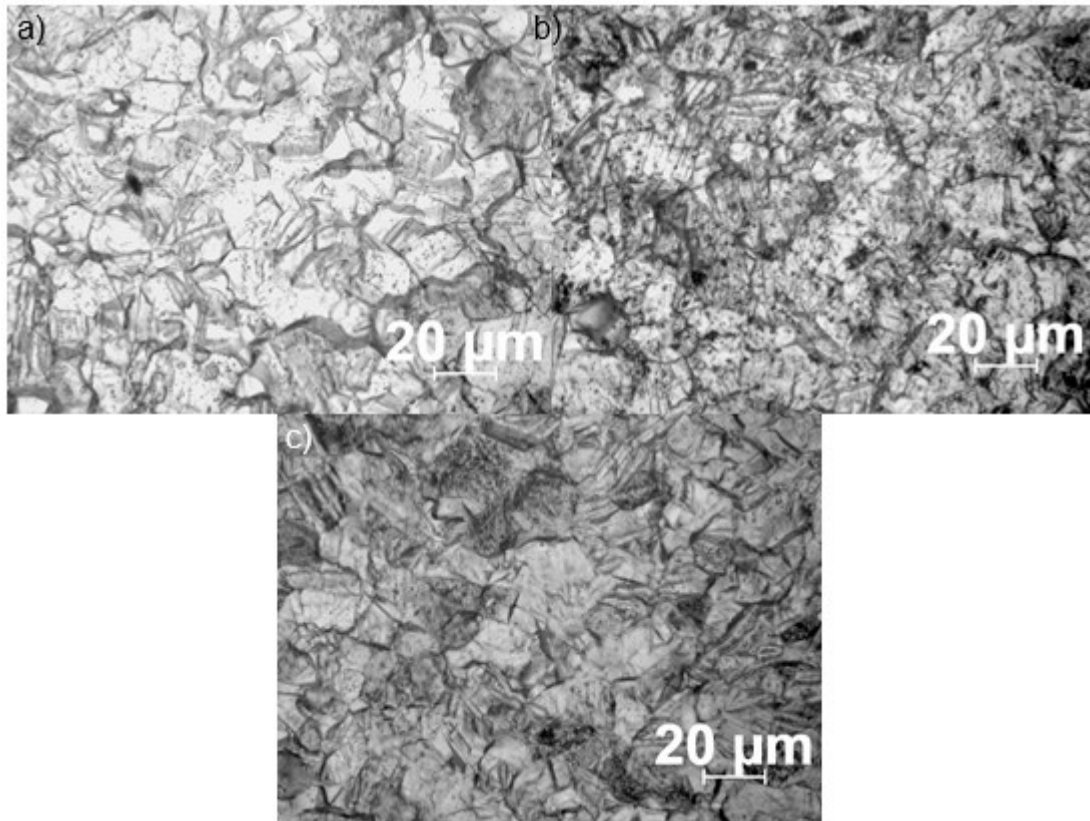
Os materiais de base foram submetidos a um processo de duplo ataque ácido com o objetivo de criar superfícies mais rugosas, avaliando a qualidade dessas mudanças. A alteração da superfície dos implantes de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI é feita com o intuito de melhorar a aderência ao osso, estimulada por modificações químicas e revestimentos. Isso permite a criação de texturas microscópicas ou estruturas que favorecem a fixação óssea. Esse aspecto é crucial para a osseointegração, onde ocorre a união sólida do osso à superfície do implante, assegurando sua estabilidade e sucesso a longo prazo.

Para o duplo ataque ácido foram utilizados 3% de HF, 7% de HCl e 90% de água destilada, conforme os trabalhos realizados por Lario *et al.*, 2018. O tempo de imersão inicial foi de 15 segundos em solução contendo apenas HF, e a segunda etapa de imersão foi realizada em solução contendo HF+HCl. Todo o processo foi realizado em temperatura ambiente (25 °C).

Para avaliar o comportamento das superfícies das amostras de Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI em relação ao tempo de imersão em solução química, os substratos

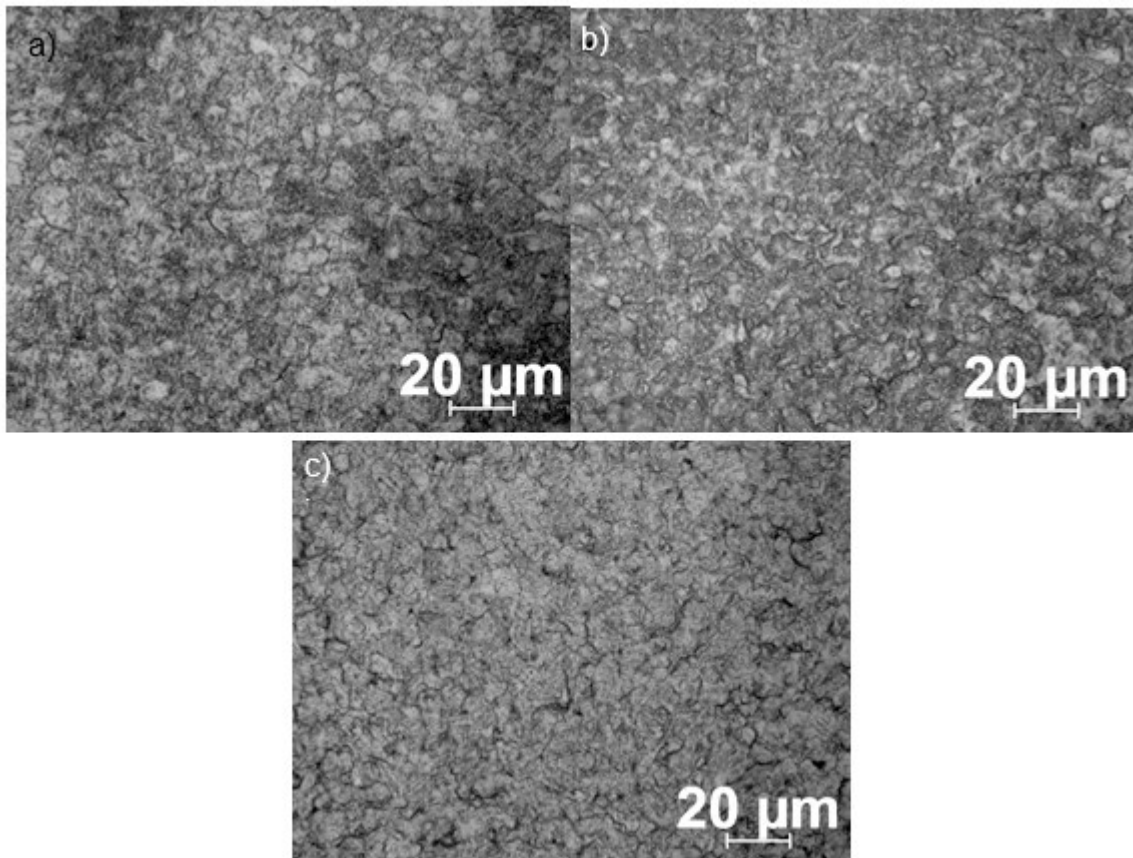
foram submetidos ao tratamento químico pelos períodos de 10, 20 e 30 minutos. Após a conclusão dos procedimentos, incluindo a neutralização do ataque químico com bicarbonato de sódio e secagem dos substratos, as amostras foram caracterizadas.

Figura 8 - MO (1000x) da amostra de Ti CP 2 submetida ao tratamento por duplo ataque ácido da superfície (a) 10 minutos, (b) 20 minutos e (c) 30 minutos



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 9 - MO (1000x) da amostra de Ti6Al4V ELI submetida ao tratamento por duplo ataque ácido da superfície (a) 10 minutos, (b) 20 minutos e (c) 30 minutos



Fonte: Autoria própria (2023)

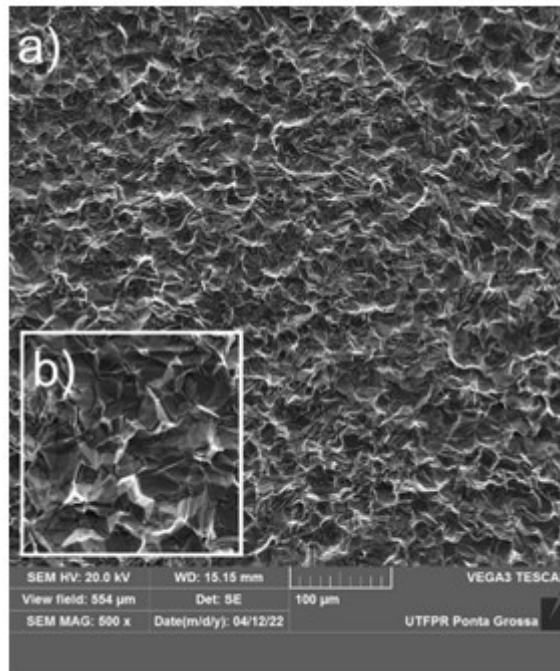
Pode-se verificar a evolução da morfologia quando se observa cada imagem correspondente ao tempo de permanência ao tratamento, conforme visto na Figura 8. Isto afirma que o tratamento químico, pelo uso desta solução específica aplicada a este material corrobora com a modificação superficial, podendo ser ajustado conforme o nível de rugosidade a que seja pretendida.

Em relação a Figura 9, que se refere ao substrato de Ti6Al4V ELI, observa-se a coexistência de estruturas delineadas por contornos de grão. A morfologia superficial foi bastante afetada em razão desta solução, principalmente pelo período de 30 minutos de imersão, podendo ser observada em detalhes através das caracterizações pelas quais foram submetidas.

Para uma compreensão mais detalhada de como a rugosidade superficial foi afetada pelo tratamento por duplo ataque ácido, considerando o tempo de 30 minutos de imersão como a condição de modificação superficial mais acentuadas para Ti CP 2 e para Ti6Al4V ELI, foi realizada análises por Microscopia Eletrônica de Varredura nestas condições. Uma análise química por EDS também foi feita, a fim de averiguar

se houve alterações químicas sobre a superfície após o tratamento químico. As imagens a seguir destacam as superfícies do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI.

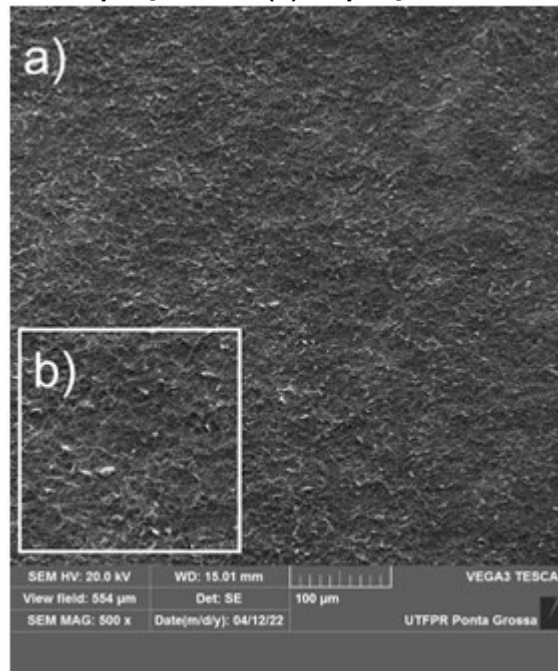
Figura 10 - MEV da amostra de Ti CP 2 após duplo ataque ácido em 30 minutos (a) ampliação 500x (b) ampliação 1000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Pela Figura 10 é possível notar que as amostras sofreram relevantes alterações superficiais, passando de uma aparência ligeiramente refletiva para uma superfície completamente opaca. Esse fenômeno é resultado das reações provocadas pelos ácidos HF e HCL nas superfícies do Ti CP 2. Isto também ocorre com a liga Ti6Al4V ELI (Figura 11), resultando na elevação dos níveis de rugosidade.

Figura 11 - MEV da amostra de Ti6Al4V ELI após duplo ataque ácido em 30 minutos (a) ampliação 500x (b) ampliação 1000x

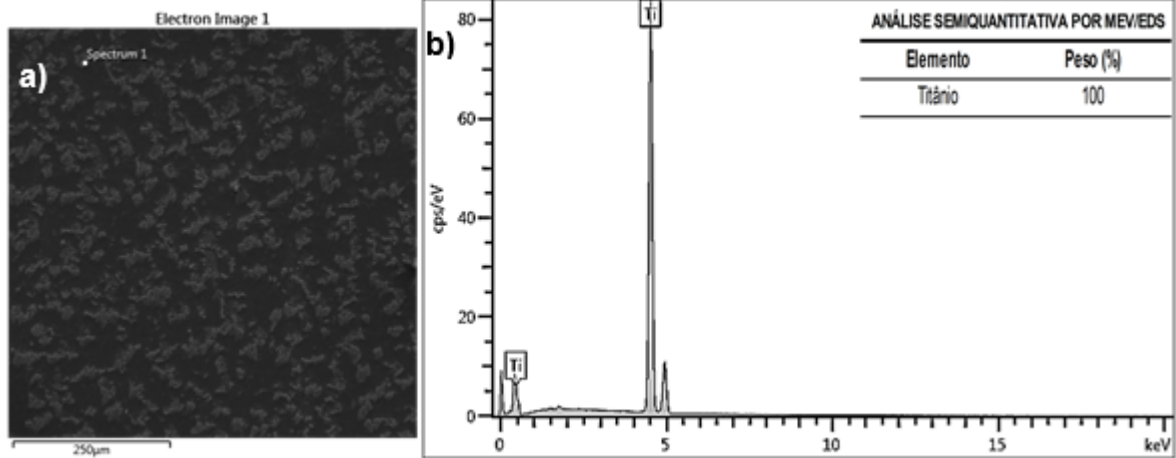


Fonte: A autoria própria (2023)

A fase β é caracterizada por um baixo teor de Alumínio (Al), enquanto o elemento Vanádio (V) é altamente concentrado, sendo este elemento responsável por estabilizar essa fase. Em contrapartida, na fase α , ocorre o contrário, pois há elevadas concentrações de Alumínio e baixas concentrações de Vanádio, sendo o Alumínio o elemento estabilizador desta fase. Estas características impactam diretamente no modo como as superfícies destes materiais reagem ao tratamento químico aplicado, em relação à modificação da rugosidade superficial (BALAZIC; KOPAC, 2007).

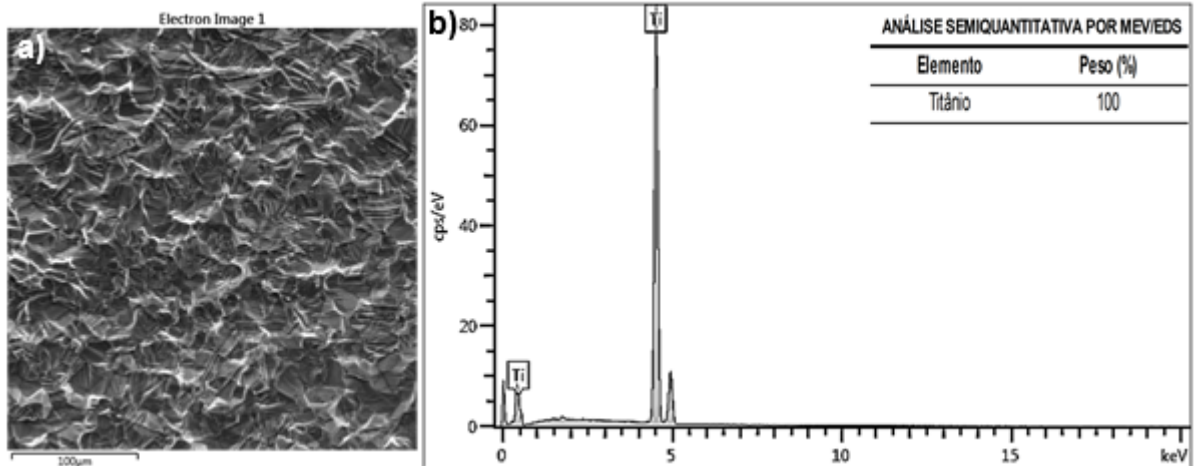
Para aprofundar o estudo das superfícies das amostras de Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI após o tratamento por duplo ataque ácido, foi realizada uma microanálise semiquantitativa em regiões distintas dos substratos com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes. Foram conduzidas microanálises das amostras de Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI após o tratamento, com o objetivo de verificar se houve alguma alteração na composição química superficial desses substratos.

Figura 12 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras antes do tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti CP 2 (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS



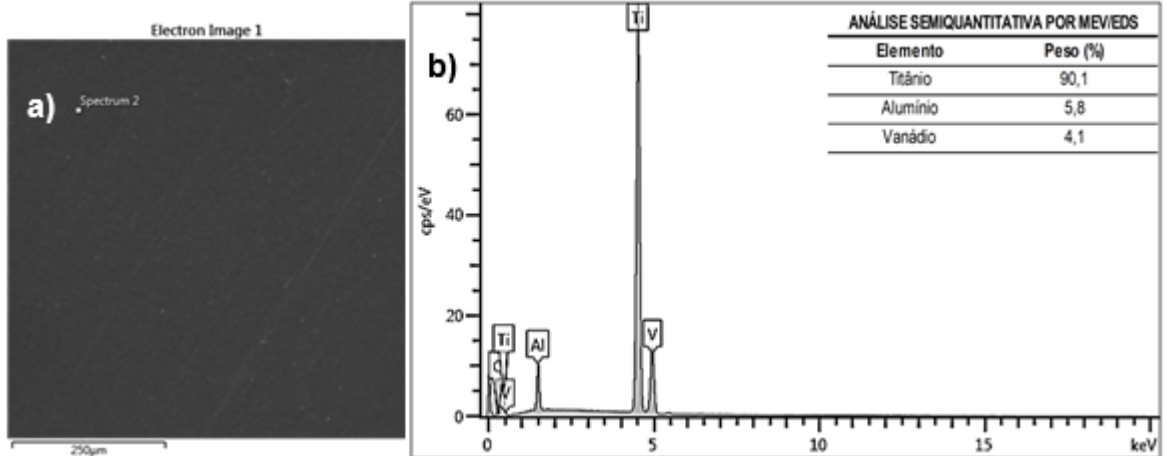
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 13 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras após o tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti CP 2 (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS



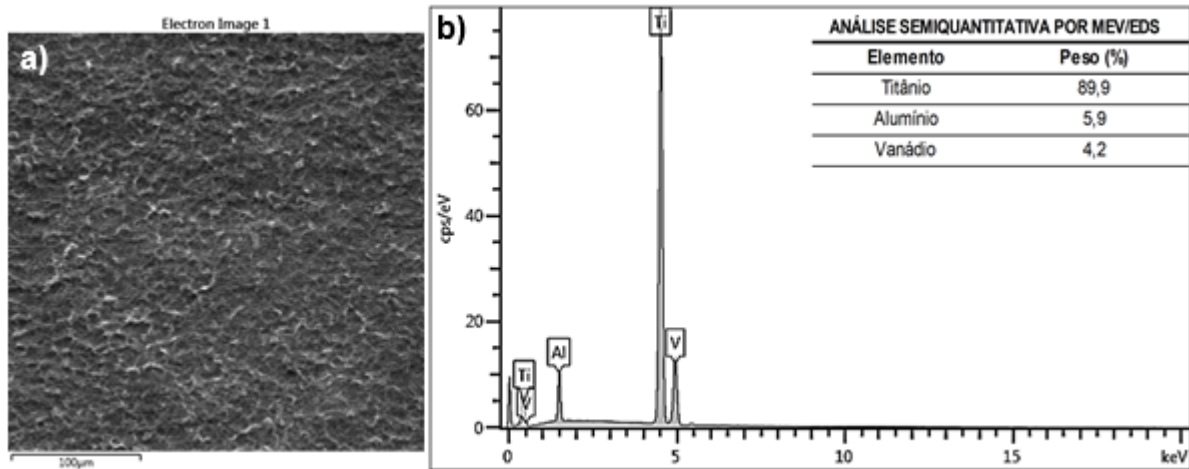
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 14 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras antes do tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti6Al4V ELI (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 15 - Espectros obtidos por MEV/EDS de microrregiões das amostras após tratamento por duplo ataque ácido (a) Ti6Al4V ELI (1000x) (b) análise semiquantitativa por EDS



Fonte: Autoria própria (2023)

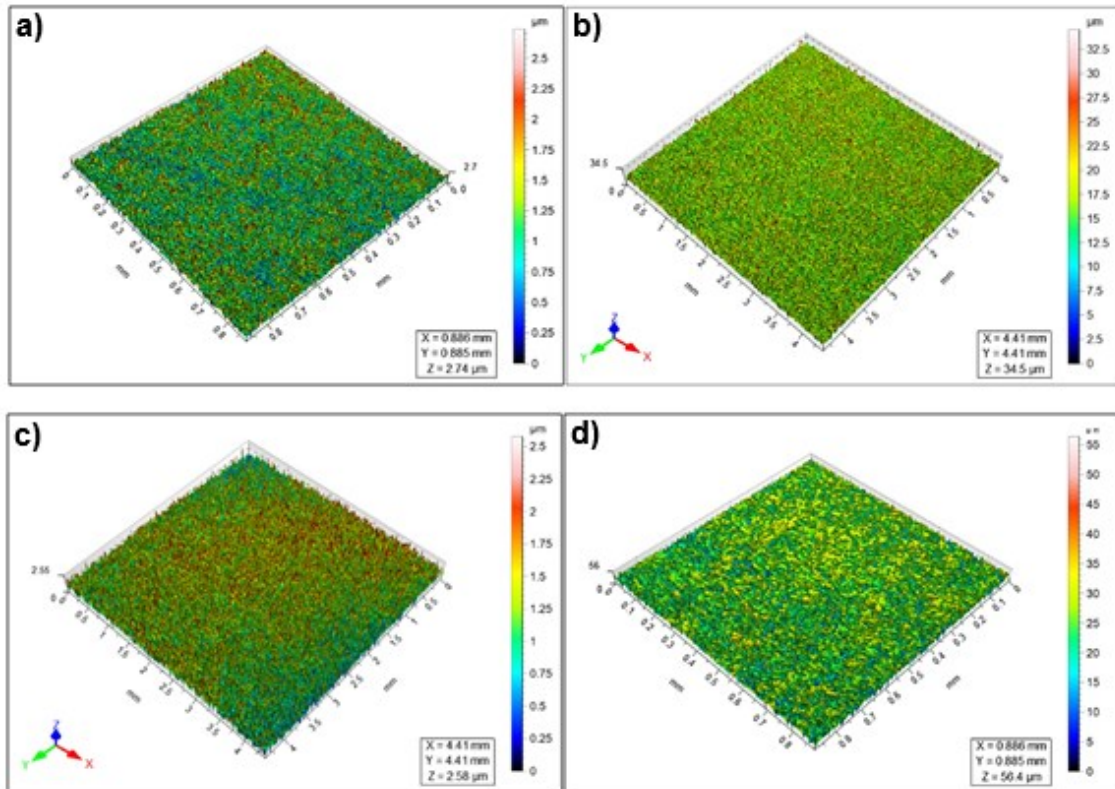
Pela microanálise semiquantitativa realizada por EDS das superfícies dos substratos, a Figura 13 revela apenas a presença do elemento Ti, o que já se esperava para o Ti CP 2. Pela Figura 14 foi possível observar a presença dos elementos Al e V, além do próprio Ti, na amostra da liga Ti6Al4V ELI. Nessa análise, nota-se uma sobreposição nos picos dos elementos químicos Ti e V na amostra da liga Ti6Al4V ELI.

Como observado pelas microanálises das amostras realizadas antes do tratamento por duplo ataque ácido, ficou evidente a presença de Ti com uma composição de 100% em peso no Ti CP 2. No caso do substrato de Ti6Al4V ELI, foi identificada uma composição que consiste em aproximadamente 5.9% de Al, 4.1% de V e 90% de Ti em massa. Após o tratamento, o Ti CP 2 não apresentou mudanças significativas em sua composição, enquanto a liga Ti6Al4V ELI apontou uma composição de aproximadamente 5.8% de Al, 4.1% de V e 90.1% de Ti em massa após o tratamento, conforme as Figuras 14 e 15.

Deste modo, ao comparar os espectros obtidos por EDS, tanto de Ti CP 2 quanto da liga Ti6Al4V ELI, pode-se observar que as composições químicas se mantiveram muito próximas após o processo de tratamento por duplo ataque ácido.

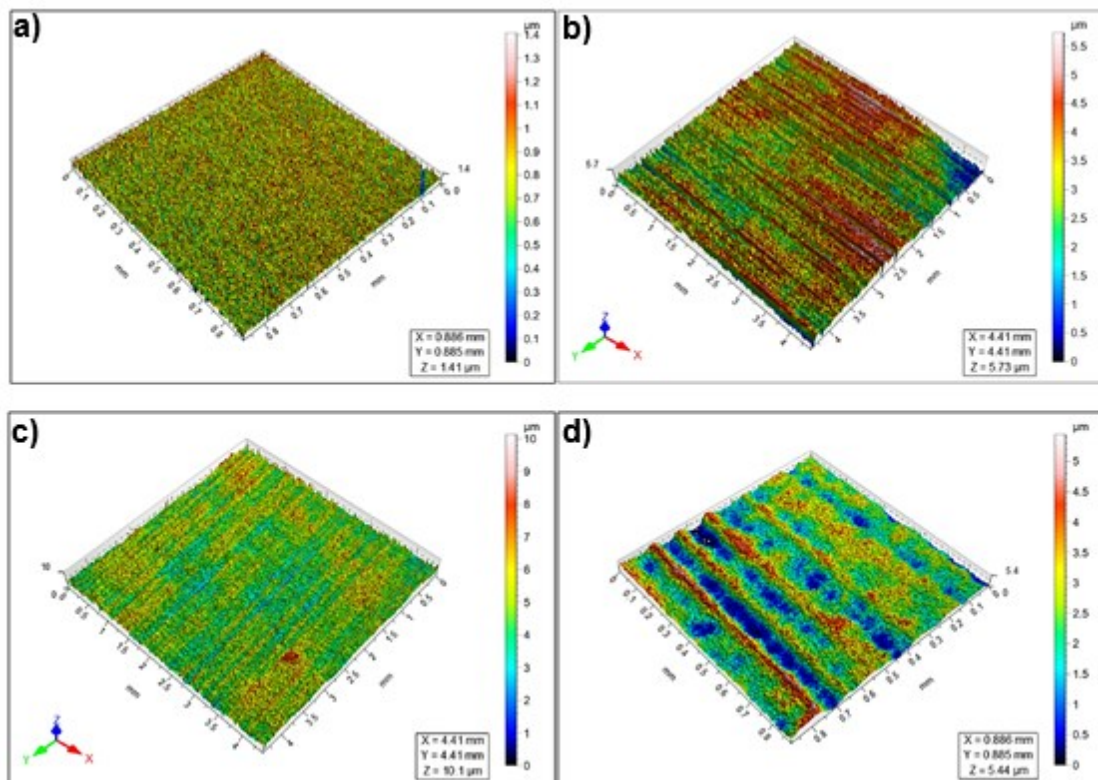
Para um melhor entendimento em relação a escala de altura da rugosidade obtida após o ataque químico, foi realizada a análise das superfícies pela utilização do Perfilômetro Óptico, através da coleta dos dados superficiais pelo equipamento. A caracterização da superfície pode ser verificada, conforme a análise topográfica impressa pelas imagens apresentadas a seguir.

Figura 16 - Perfilometria das amostras de Ti CP 2 (a) lixada e polida sem tratamento (b) tratamento ácido a 10 min. (c) tratamento ácido a 20 min. e (d) tratamento ácido a 30 minutos



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 17 - Perfilometria das amostras de Ti6Al4V ELI (a) lixada e polida sem tratamento (b) tratada a 10 min. (c) tratada a 20 min. e (d) tratada a 30 minutos



Fonte: Autoria própria (2023)

As Figuras 16 e 17 ilustram o impacto do tratamento por duplo ataque ácido nas superfícies. As amostras sem tratamento, usadas como referência, exibem uma morfologia superficial aparentemente plana. Conforme o tratamento é aplicado, considerando a evolução do tempo de exposição em solução ácida, nota-se uma texturização com a formação de saliências e reentrâncias.

As superfícies caracterizadas por Perfilometria Óptica, serviram como referência para a observação do aumento da rugosidade superficial, mostrando assim o comportamento da variação dos parâmetros, tanto para o Ti CP 2 quanto para o Ti6Al4V ELI. Esses valores estão de acordo os níveis de rugosidade apresentados nos estudos de Chauhan *et al.*, 2021. No entanto, as amostras não tratadas também apresentam níveis de rugosidade coerentes, como se observa através dos parâmetros obtidos por Perfilometria Óptica, sendo um ponto de comparação útil para os substratos tratados quimicamente, onde é possível observar um aumento nos parâmetros Sa e Sq. O comportamento do parâmetro Sz exhibe pontos em maiores escalas à medida que os substratos são tratados.

A modificação superficial em relação ao tempo de exposição ao duplo ataque ácido considerando os parâmetros de rugosidades Sa, Sq e Sz, pode ser observada pelos parâmetros obtidos conforme as representações dispostas pela Tabela 13 a seguir:

Tabela 13 - Valores dos parâmetros de rugosidade Sa, Sq e Sz (μm) em função do tempo de ataque químico dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI lixados e polidos sem tratamento e tratados via duplo ataque ácido da superfície

Amostra	Sa	Sq	Sz
Ti CP 2 – base	0.388 \pm 0.05	0.490 \pm 0.04	2.78 \pm 0.07
Ti CP 2 – 10min	1.588 \pm 0.07	1.980 \pm 0.06	9.85 \pm 0.09
Ti CP 2 – 20min	1.601 \pm 0.04	2.017 \pm 0.09	9.90 \pm 0.05
Ti CP 2 – 30min	1.640 \pm 0.03	2.640 \pm 0.07	36.60 \pm 0.04
Ti6Al4V ELI – base	0.116 \pm 0.03	0.154 \pm 0.05	1.880 \pm 0.06
Ti6Al4V ELI – 10min	0.567 \pm 0.07	0.722 \pm 0.06	9.15 \pm 0.08
Ti6Al4V ELI – 20min	0.581 \pm 0.03	0.812 \pm 0.06	15.10 \pm 0.05
Ti6Al4V ELI – 30min	0.833 \pm 0.09	1.040 \pm 0.07	5.49 \pm 0.03

Fonte: Autoria própria (2023)

Para uma análise mais detalhada em relação ao comportamento da modificação superficial dos substratos pelos diferentes tempos de imersão em solução ácida, os gráficos de comportamento dos parâmetros Sa, Sq e Sz foram dispostos a

seguir, também sendo apresentado através de linhas pontilhadas o comportamento da tendência do aumento da rugosidade em razão do tempo de exposição em solução ácida.

Gráfico 3 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq do Ti CP 2 em função do tempo de tratamento em solução ácida

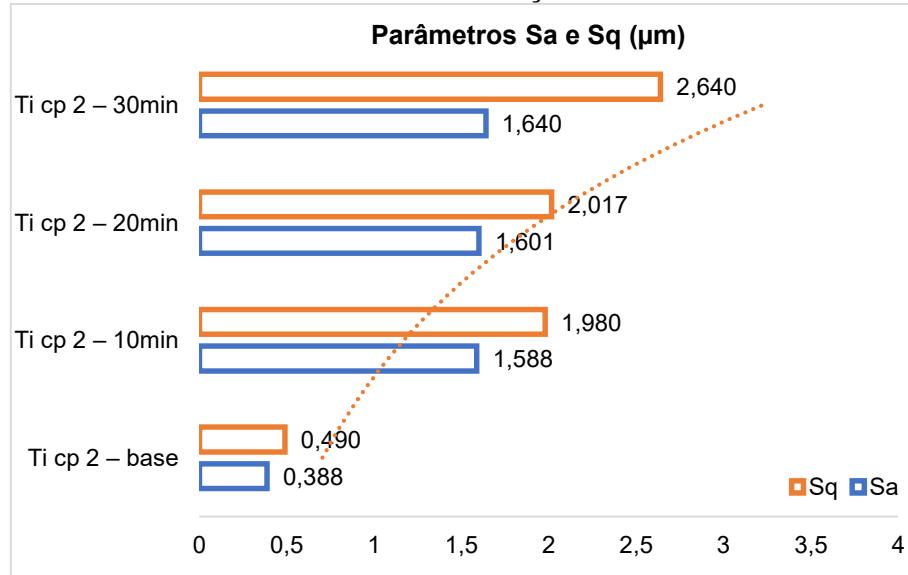


Gráfico 4 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento em solução ácida

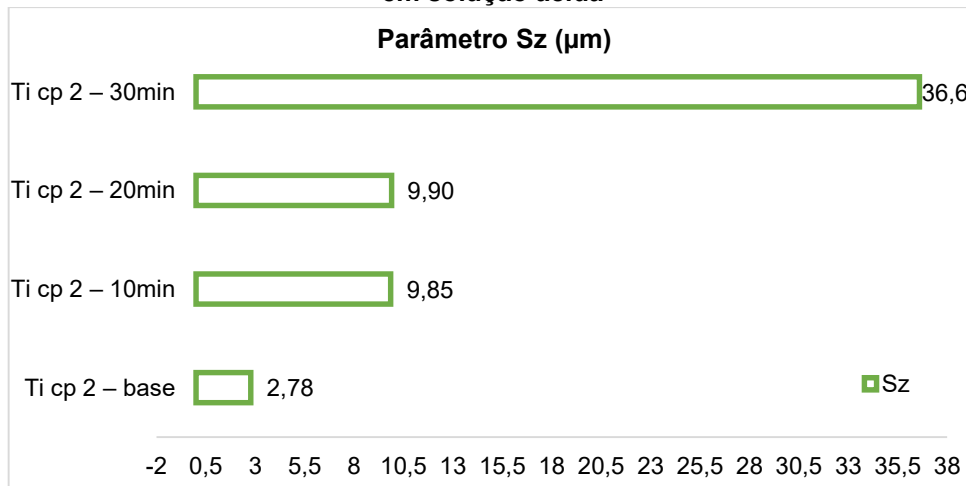
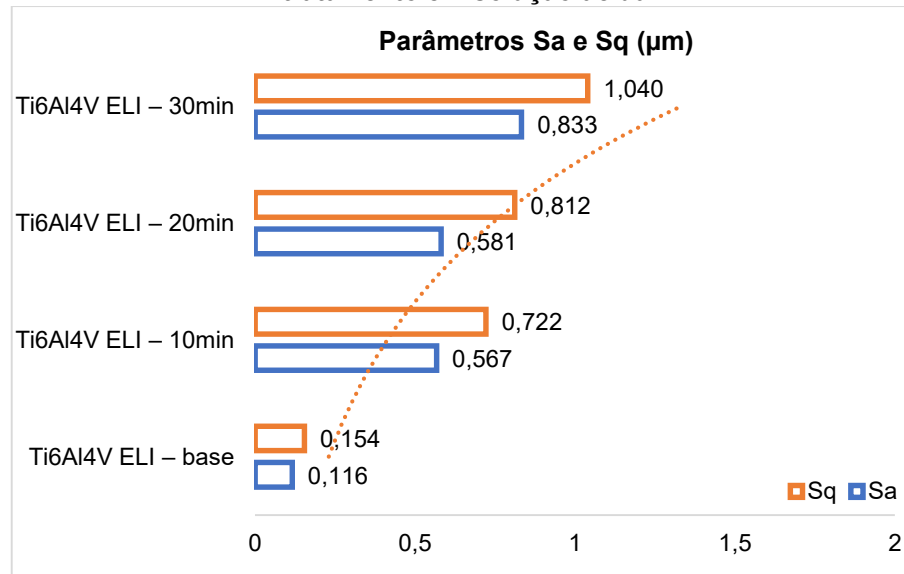
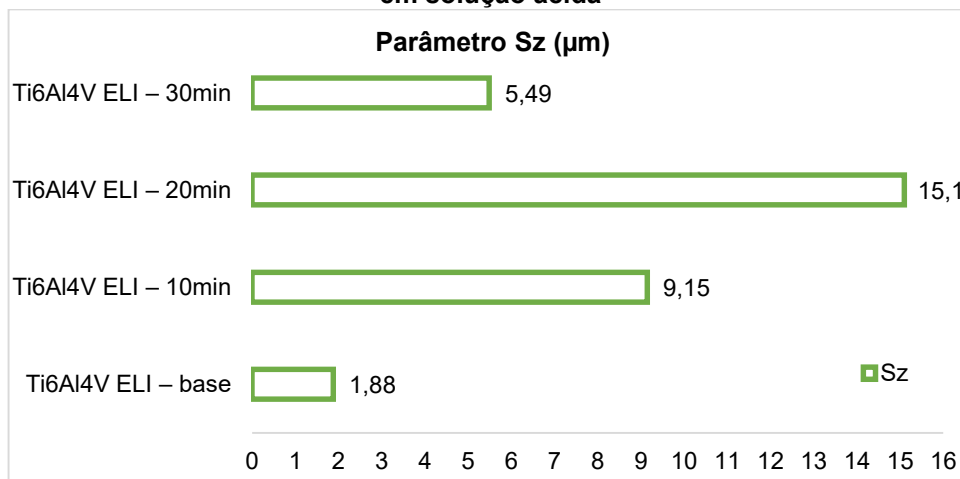


Gráfico 5 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento em solução ácida



Fonte: Autoria própria (2023)

Gráfico 6 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento em solução ácida

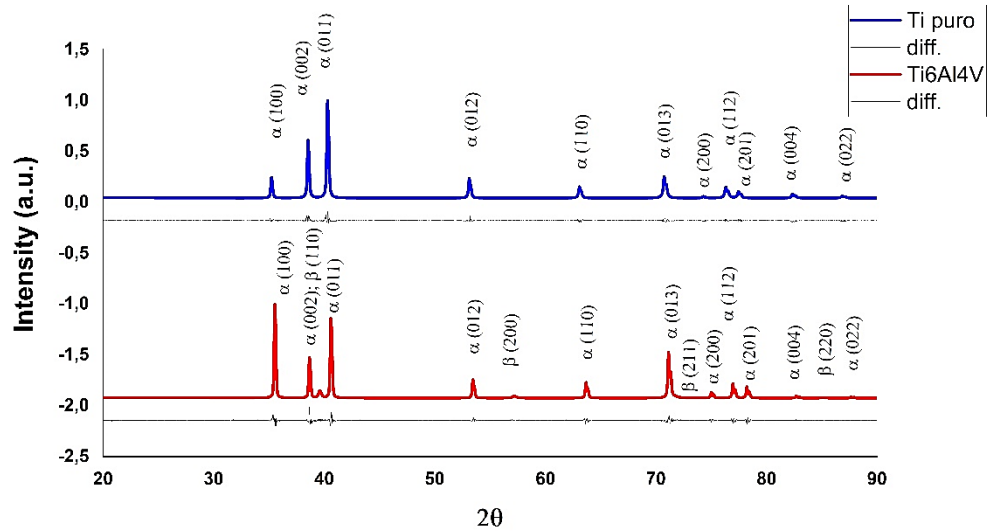


Fonte: Autoria própria (2023)

Através dos gráficos apresentados anteriormente, é possível observar a alteração na rugosidade das amostras de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI, visíveis pelas mudanças nos parâmetros Sa, Sq e Sz, à medida que o tempo de exposição dos substratos à solução ácida foi estendida. Há um aumento significativo desses parâmetros com o prolongamento do tempo de exposição.

Pela difração de raios X e pelos dados dispostos na Tabela 13 foi constatado que a modificação ocorreu exclusivamente em relação ao aumento da rugosidade superficial do material após o ataque químico, neste caso não sendo observado alterações em relação às fases presentes nos materiais pelo Gráfico 7:

Gráfico 7 - Difratoograma do Ti CP 2 e da liga Ti6Al4V ELI após o tratamento por duplo ataque ácido



Fonte: Autoria própria (2023)

Pela Tabela 14, observa-se que os dados dos substratos que passaram pelo tratamento por duplo ataque ácido, quando comparados aos dados dos substratos quando recebidos, praticamente não sofreram alterações significativas. Esse comportamento era o esperado, pois a modificação acontece exclusivamente sobre a superfície do material, não afetando as fases presentes.

Tabela 14 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica do Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI após duplo ataque ácido

Nome	Fase	Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
		a	b	c			
Ti CP 2	Ti alfa	2,952	2,952	4,687	520	P63/mmc	100
	Ti alfa	2,926	2,926	4,67	251	P63/mmc	91
Ti6Al4V ELI	Ti beta	3,228	3,228	3,228	180	Im3m	9

Fonte: Autoria própria (2023)

Pelos dados obtidos pela modificação superficial após o tratamento por duplo ataque ácido, as condições que mais se adequam para o TI CP 2 foi o tempo de exposição em 30 minutos, considerando o aumento da rugosidade de modo satisfatório tanto pela morfologia superficial quanto pelos parâmetros de rugosidade apresentados.

Em relação ao Ti6Al4V ELI, na condição de 30 minutos de exposição, notou-se a formação de vales acentuados, observada através da topografia superficial obtida por perfilometria óptica. Este comportamento pode ser explicado por uma dissolução dos elementos da liga quando em contato com a solução ácida. Deste modo, a condição do tratamento ácido para a liga Ti6Al4V ELI mais adequada foi o tratamento em 20 minutos de imersão, que apresentou parâmetros e topografias coerentes.

Deste modo, as condições de tratamento por duplo ataque ácido escolhidas para o tratamento de recobrimento pelo processo de biomimetização foram para o Ti CP 2 de 30 minutos de imersão e para a liga Ti6Al4V ELI, 20 minutos de imersão.

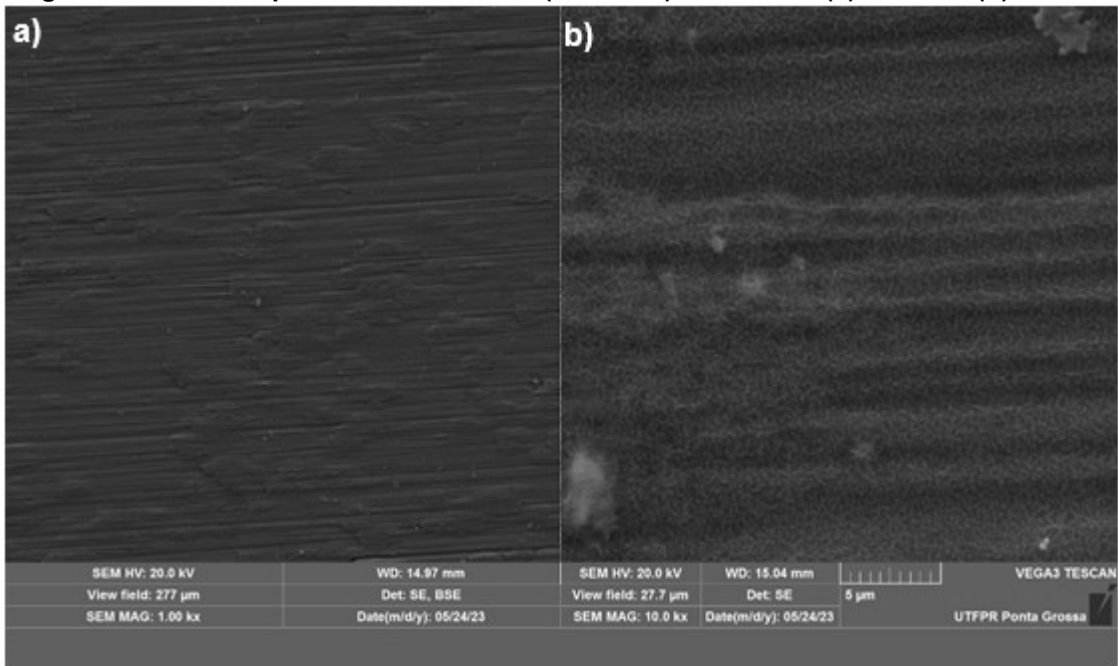
4.3 Tratamento superficial por ataque básico

Conforme os protocolos estabelecidos por Hsu *et al.* (2017) em sua pesquisa, os substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI foram inseridos em uma solução básica contendo NaOH 5 M. O tratamento por ataque básico foi conduzido pela condição de imersão em solução por 12 horas, a uma temperatura de 80°C. Durante o tratamento, a temperatura de trabalho foi monitorada pelo uso de um termômetro. Os parâmetros obtidos foram comparados posteriormente junto aos dados obtidos pelos estudos de Mesquita e Coppla (2022).

Os resultados das caracterizações realizadas por MEV/EDS podem ser observados pelas Figuras 18 e 19 a seguir.

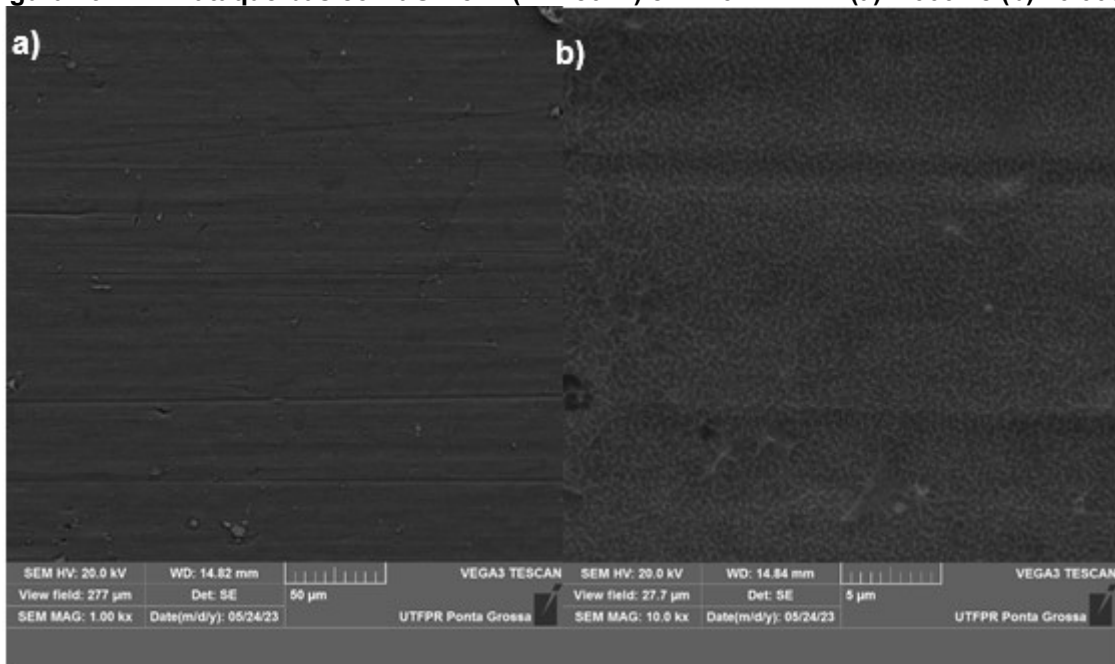
Os resultados obtidos da modificação da superfície dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI, indicaram um aumento notável da rugosidade, considerando os parâmetros adotados para o tratamento químico em relação ao preparo e concentração da solução de NaOH, tempo de permanência das amostras em imersão e temperatura de trabalho, isto para ambos os substratos, conforme observa-se pelas caracterizações apresentadas a seguir.

Figura 18 - MEV ataque básico NaOH 5 M (12h 80°C) em Ti CP 2 (a) 1.000x e (b) 10.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 19 - MEV ataque básico NaOH 5 M (12h 80°C) em Ti6Al4V ELI (a) 1.000x e (b) 10.000x



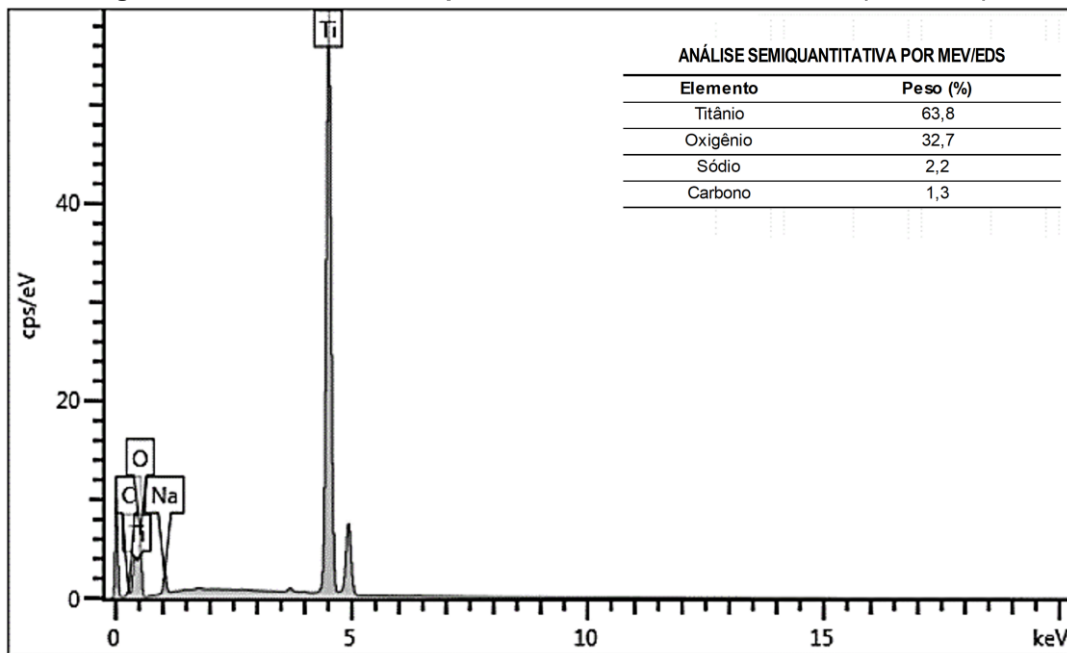
Fonte: Autoria própria (2023)

Pelas Figuras 18 e 19, observa-se uma regularidade topográfica característica deste tratamento químico, tanto para o Ti CP 2 quanto para Ti6Al4V ELI após estas serem tratadas por ataque básico. Neste tratamento, por envolver a imersão dos substratos em soluções alcalinas (NaOH), ocorre a limpeza e remoção de impurezas da superfície dos substratos e alteração de textura, oferecendo uma melhor aderência para revestimentos posteriores.

O tratamento alcalino também altera a rugosidade superficial do substrato, porém de uma maneira diferente do ataque ácido. Ambos os processos têm o potencial de modificar as características da superfície do Ti e da liga, mas o resultado específico depende das substâncias químicas das soluções utilizadas e das condições de aplicação, como tempo e temperatura.

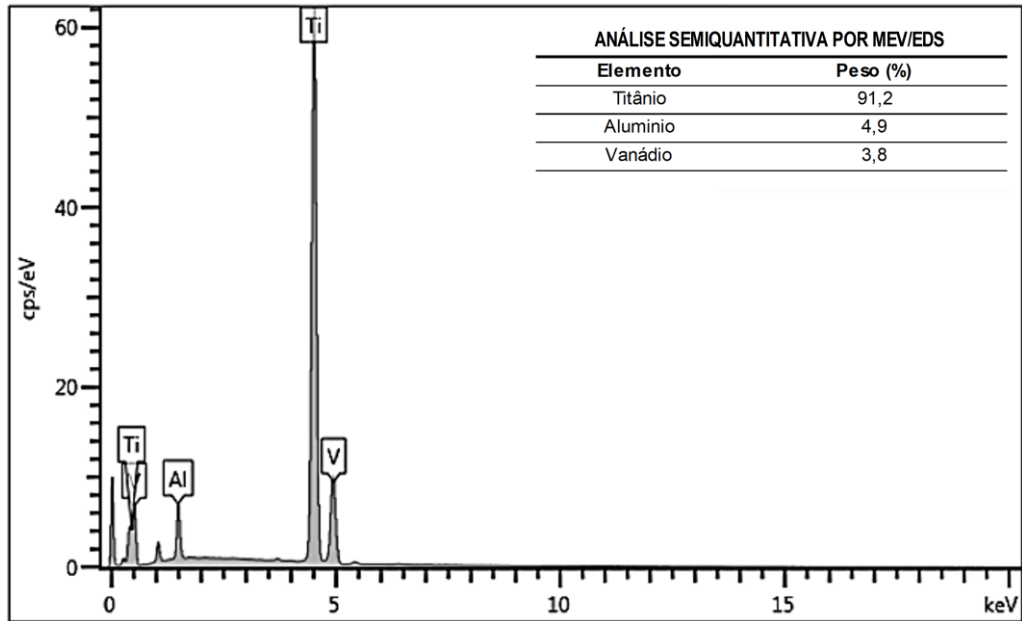
Segue abaixo os resultados obtidos pela análise química por MEV/EDS:

Figura 20 - Análise EDS ataque básico NaOH 5 M em Ti CP 2 (12h 80°C)



Fonte: Autoria própria (2023)

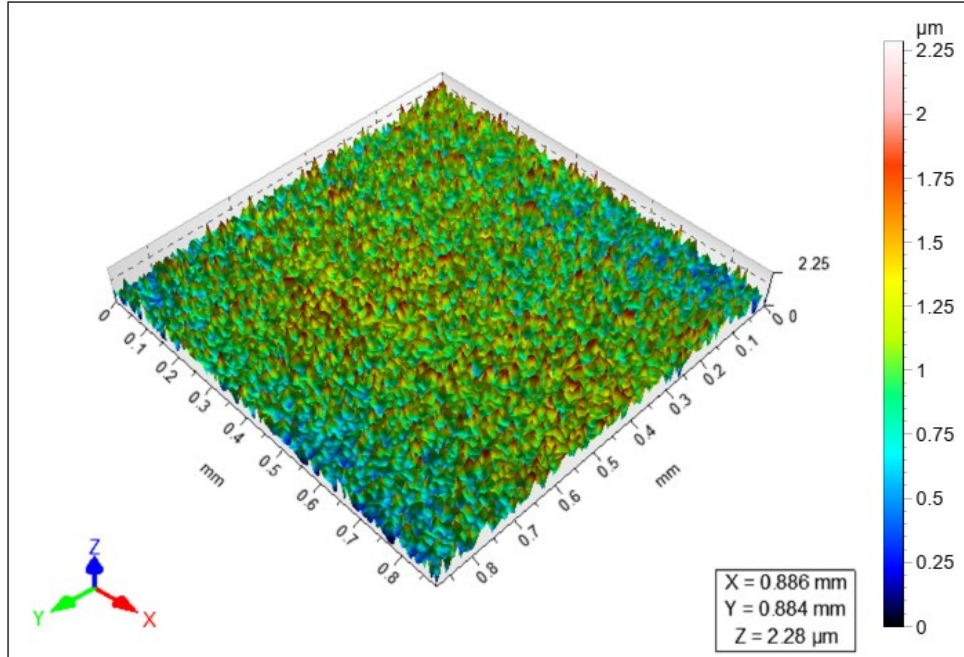
Figura 21 - Análise EDS ataque básico NaOH 5 M em Ti6Al4V ELI (12h 80°C)



Fonte: Autorial própria (2023)

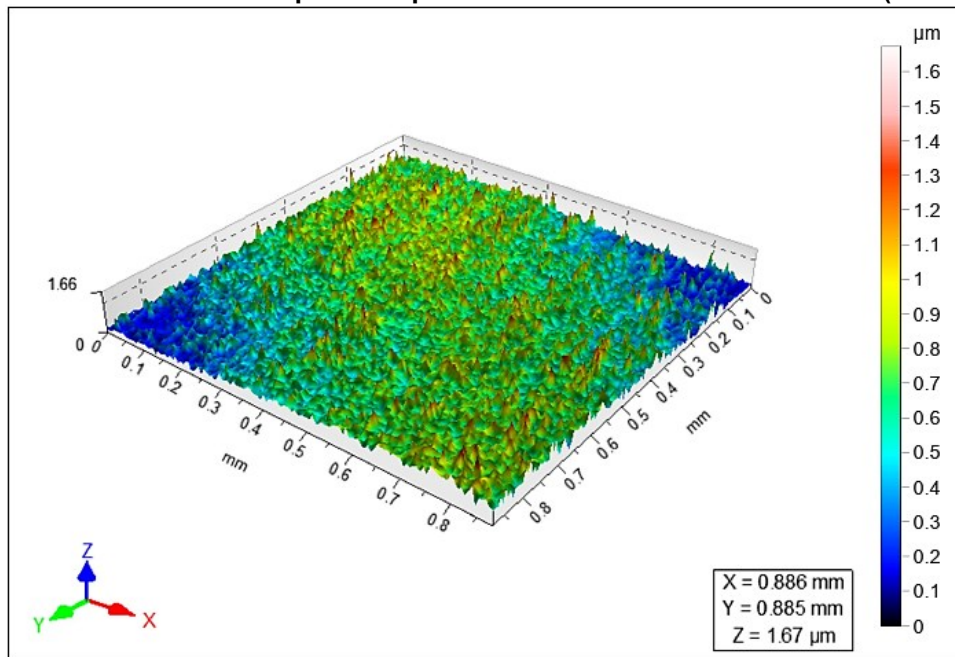
Esta análise revelou que a composição química de ambos os materiais tratados por meio do ataque básico apresentou a formação de titanato de sódio. Após o ataque básico, os substratos formam uma camada protetora de óxido de titânio sobre a superfície, tornando-o resistente a reações químicas adicionais em ambientes básicos.

Figura 22 - Perfilometria Óptica ataque básico NaOH 5M em Ti CP 2 (12h 80°C)



Fonte: Autorial própria (2023)

Figura 23 - Perfilometria Óptica ataque básico NaOH 5 M em Ti6Al4V ELI (12h 80°C)



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 15 - Valores dos parâmetros de rugosidade Sa, Sq e Sz em função do tempo de ataque básico de 12 horas e temperatura de 80°C de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI

Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti CP 2 Base	Ti Cp2	Ti6Al4V ELI Base	Ti6Al4V ELI
Sa	0.388 ± 0.05	$0.537 \pm 0,03$	0.116 ± 0.03	$0,347 \pm 0,07$
Sq	0.490 ± 0.04	$0.604 \pm 0,04$	0.154 ± 0.05	$0,457 \pm 0,08$
Sz	2.78 ± 0.07	$4.52 \pm 0,03$	1.880 ± 0.06	$5,02 \pm 0,07$

Fonte: Autoria própria (2023)

A morfologia das superfícies apresentadas pelas Figuras 22 e 23 vê-se uma modificação da rugosidade regular, não sendo altamente agressiva, como pode-se observar pelos dados dos parâmetros de rugosidade conforme a Tabela 15.

Para um melhor entendimento da influência do tempo de exposição em relação ao aumento da rugosidade, os dados obtidos pelo tempo de imersão de 12 horas a 80°C em solução alcalina foram comparados com os dados obtidos por Mesquita e Coppla (2022) em seus estudos, a fim de confrontar o comportamento da modificação superficial em relação ao tempo de imersão neste tipo de solução.

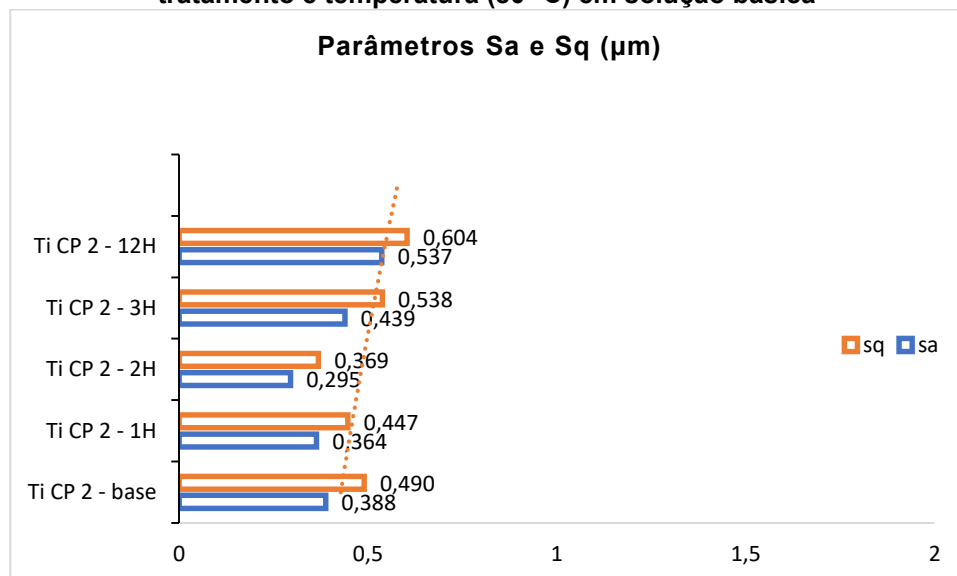
Tabela 16 - Valores dos parâmetros de rugosidade Sa, Sq e Sz em função do tempo de ataque químico e temperatura de 80 °C dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI tratados via ataque básico da superfície

Amostra	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)
Ti CP 2 – 1H	0.364	0.447	3.37
Ti CP 2 – 2H	0.295	0.369	3.11
Ti CP 2 – 3H	0.439	0.538	3.71
Ti6Al4V ELI – 1H	0.130	0.172	1.90
Ti6Al4V ELI – 2H	0.679	0.858	8.68
Ti6Al4V ELI – 3H	0.134	0.179	2.88

Fonte: Mesquita e Coppla (2022)

Segundo Coppla e Mesquita (2022), através das análises realizadas por Perfilometria Óptica, foi possível observar um aumento na rugosidade, indicado pelos parâmetros Sa, Sq e Sz, em todas as amostras submetidas ao tratamento em solução básica a uma temperatura de 80°C. Os gráficos a seguir ilustram a tendência na modificação topográfica dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI.

Gráfico 8 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq de Ti CP 2 em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica



Fonte: Autoria própria (2023)

Gráfico 9 - Comportamento dos parâmetros Sa e Sq de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica

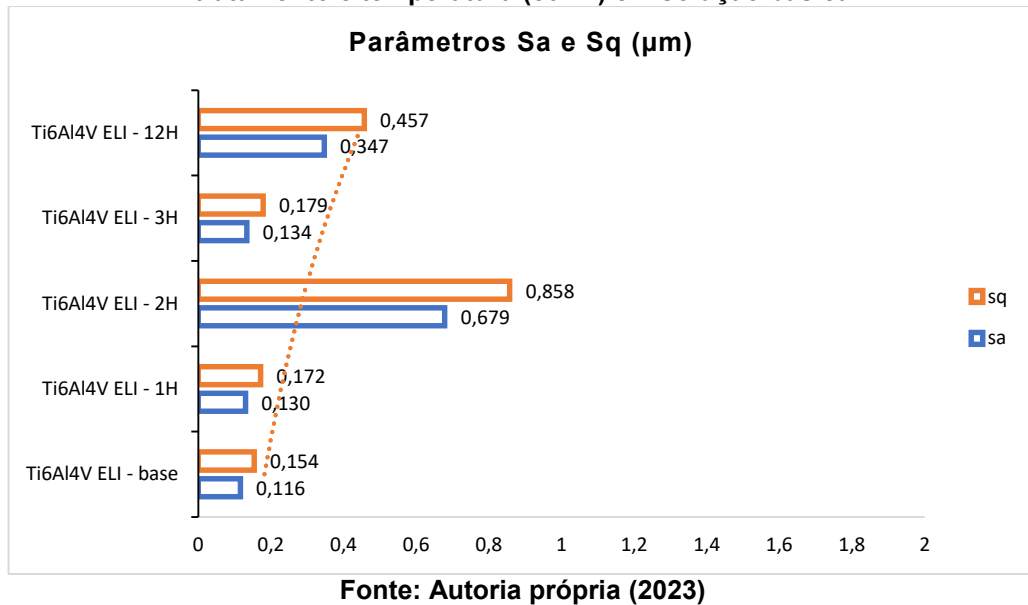


Gráfico 10 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti CP 2 em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica

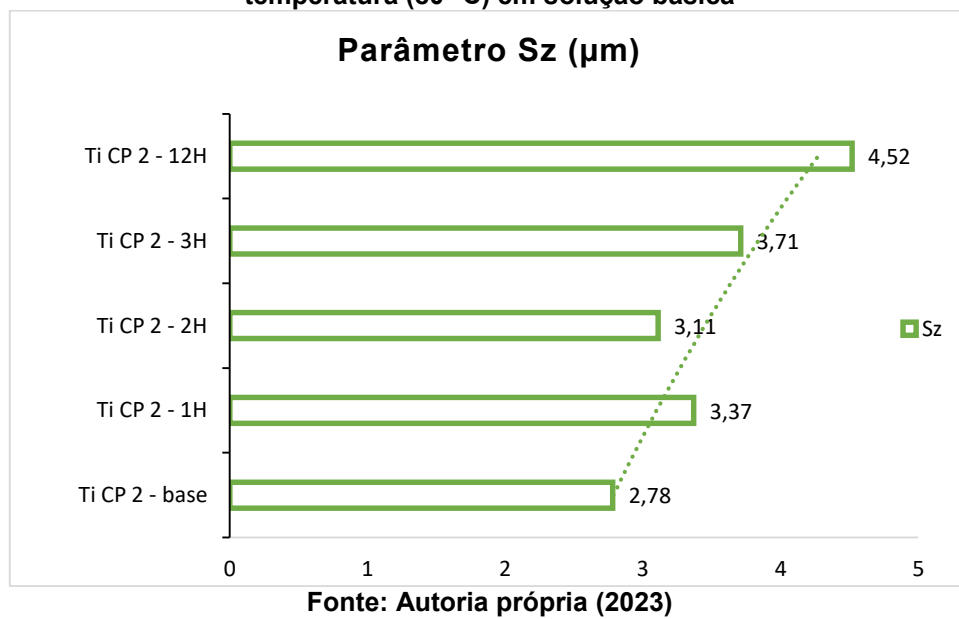
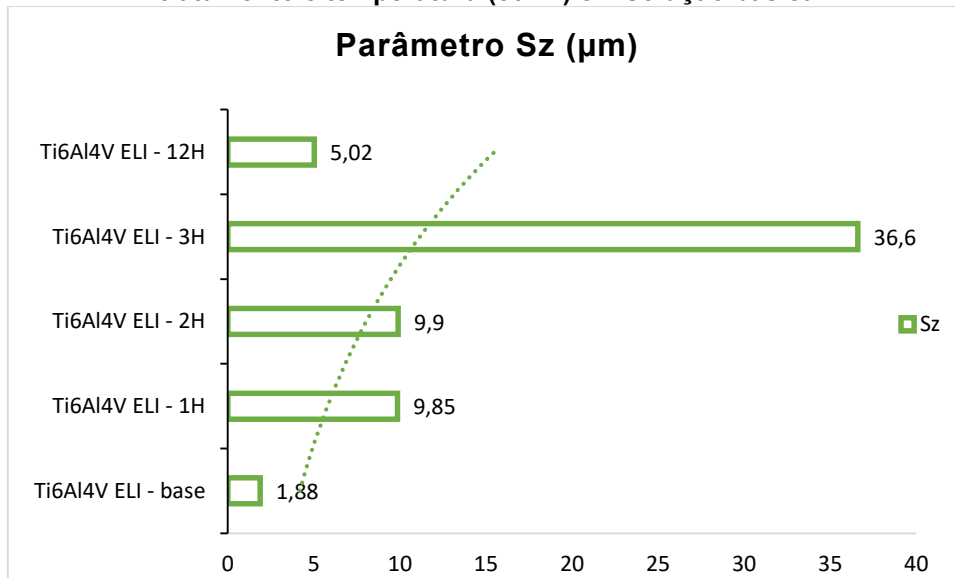


Gráfico 11 - Comportamento do parâmetro Sz de Ti6Al4V ELI em função do tempo de tratamento e temperatura (80 °C) em solução básica



Fonte: Autoria própria (2023)

Pela pesquisa de Mesquita e Coppla (2022), a melhor condição de modificação superficial obtida por ataque básico entre as amostras de Ti CP 2 foi o tratamento a 80°C com 3 horas de exposição, resultando em uma rugosidade (Sa) de 0,439 µm. No entanto, alguns pontos de interesse surgiram devido ao comportamento observado neste estudo.

A morfologia dos substratos pode ser observada pelas imagens obtidas por Perfilometria Óptica, conforme as Figuras 24 e 25, a seguir.

Especificamente, o substrato da liga Ti6Al4V ELI tratado a 80°C por duas horas apresentou um valor de Sa de 0,679 µm, enquanto o valor da amostra tratada pelo mesmo grupo, a 80°C com 3 horas de exposição em solução básica, mostrou uma rugosidade (Sa) de 0,134 µm. Isso pode ser explicado em razão de que o filme ainda está em crescimento. Com mais tempo de exposição, espera-se atingir uma densificação e estabilidade no crescimento. Comparando os dois estudos, o tratamento realizado a 80°C com 12 horas de exposição, apresentou uma modificação superficial bastante coerente e satisfatória, atingindo parâmetros de rugosidade Sa 0,537, Sq 0,604 e Sz 4,52 para o Ti CP 2, e Sa 0,347, Sq 0,457 e Sz 5,02 para Ti6Al4V ELI.

4.4 Ativação superficial por tratamento térmico e silicato de sódio

O tratamento térmico foi aplicado aos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI para aprimorar as propriedades mecânicas, a estabilidade e a biocompatibilidade

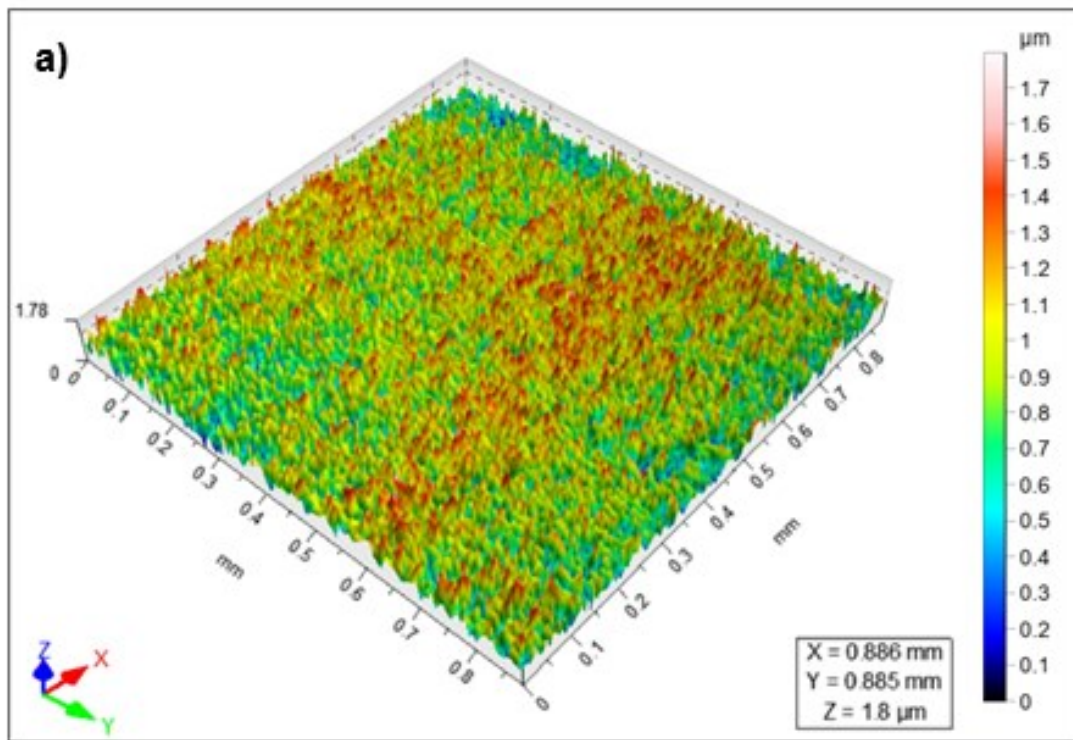
destes materiais. Com o objetivo de acelerar o processo de deposição e cristalinidade do futuro revestimento, optou-se também pela ativação superficial dos substratos utilizando uma solução contendo íons de Silicato de Sódio após o tratamento térmico, para auxiliar durante o processo de nucleação do revestimento sobre a superfície.

Dentre as funções do tratamento térmico, pode-se considerar o fortalecimento do material, o alívio de tensões residuais, manutenção da estabilidade dimensional e resistência dos materiais de implante. Cada tipo de implante pode exigir condições específicas de Tratamento Térmico, variando de acordo com as condições pelas quais os implantes serão submetidos.

A ativação superficial dos substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI, após o tratamento das amostras por duplo ataque ácido e ataque básico, ocorreram inicialmente por um tratamento térmico a 600°C por 1 hora e resfriamento interno no forno. Após, os substratos foram imersos em solução de Silicato de Sódio, cuja concentração variando de 2,10 a 2,20 partes por peso de SiO₂ para Na₂O, pelo período de 7 dias em estufa a 36,5°C, conforme descrito por Bosch *et al.*, 2007.

Os substratos foram caracterizados por MEV/EDS, para averiguar a condição superficial e a condição química apresentada após o tratamento.

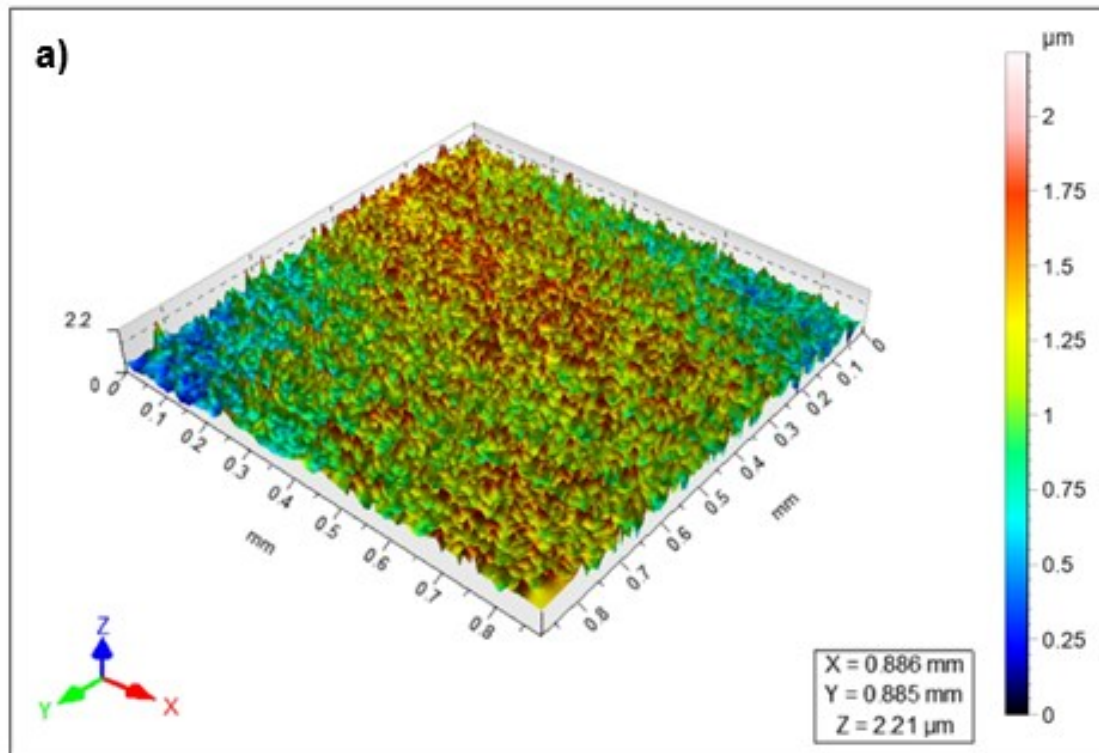
Figura 24 - Perfilometria Óptica em Ti CP 2 após ataque ácido, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade



b) Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti CP 2
Sa	0.419 ± 0.02
Sq	0.498 ± 0.02
Sz	5.39 ± 0.03

Fonte: Autoria própria (2023)

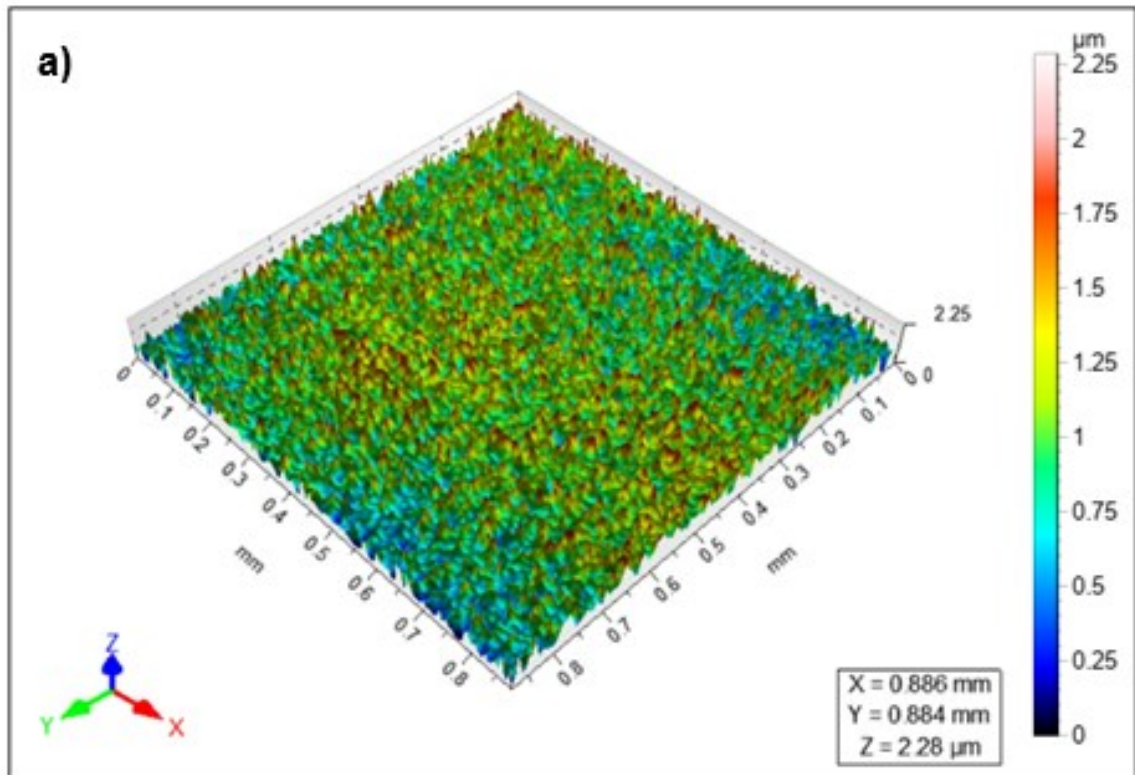
Figura 25 - Perfilometria Óptica em Ti6Al4V ELI após ataque ácido, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade



b) Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti6Al4V ELI
Sa	0.221 ± 0.04
Sq	0.282 ± 0.03
Sz	2.590 ± 0.05

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 26 - Perfilometria Óptica em Ti CP 2 após ataque básico, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade

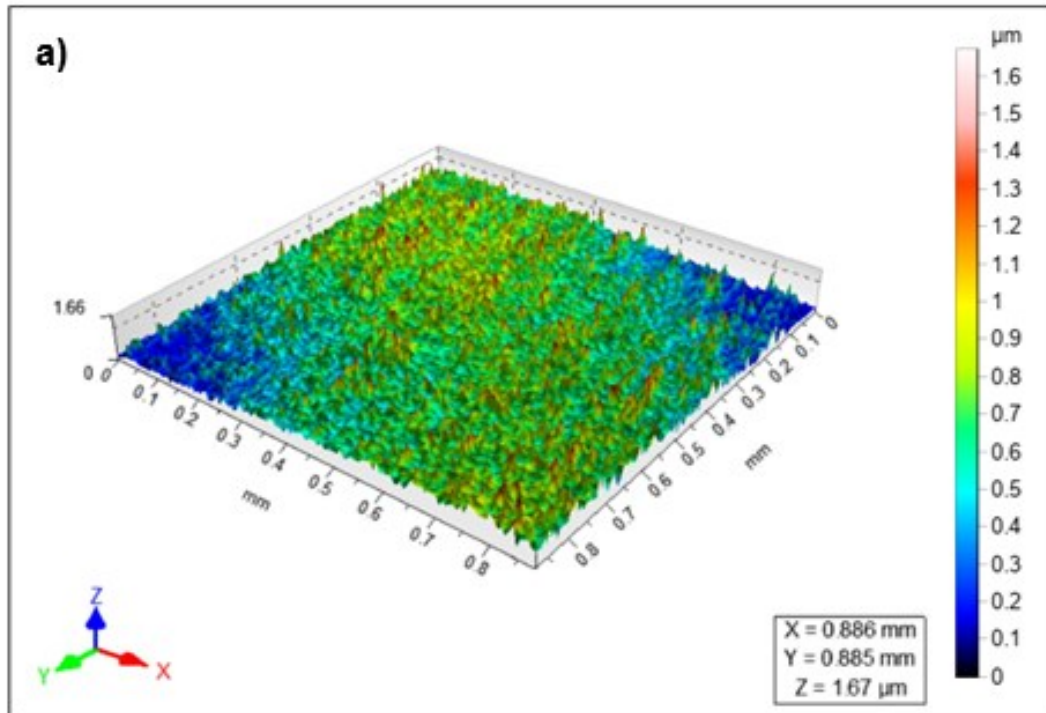


b)

Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti CP 2
Sa	0.266 ± 0.12
Sq	0.342 ± 0.08
Sz	2.77 ± 0.11

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 27 - Perfilometria Óptica em Ti6Al4V ELI após ataque básico, Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio (1h a 600°C) (a) perfil superficial da amostra; (b) parâmetros de rugosidade



b)

Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti6Al4V ELI
Sa	0.187 ± 0.13
Sq	0.234 ± 0.08
Sz	$2,15 \pm 0.12$

Fonte: Autoria própria (2023)

A ativação superficial pode influenciar na rugosidade da superfície do Ti, sendo o efeito diretamente proporcional ao parâmetro de tratamento e suas condições.

O método utilizado envolveu o aquecimento controlado dos substratos a temperaturas específicas, seguido de resfriamento controlado. Isso pode ser observado pelos parâmetros de rugosidade apresentados pelas análises dispostas nas Figuras 26 e 27. A morfologia observada denota a modificação obtida após o tratamento. Os parâmetros de rugosidade dos substratos de Ti CP 2 que passaram pelo processo inicial de tratamento por duplo ataque ácido apresentou um aumento de Sa para $0,419 \mu\text{m}$ (Parâmetro Sa do substrato base de $0,388 \mu\text{m}$). Analisando a liga Ti6Al4V ELI, se percebe um aumento dos parâmetros de rugosidade também para

este tipo de material, após o processo de ativação superficial, apresentando S_a de $0,221 \mu\text{m}$ (Parâmetro S_a do substrato base de $0,116 \mu\text{m}$).

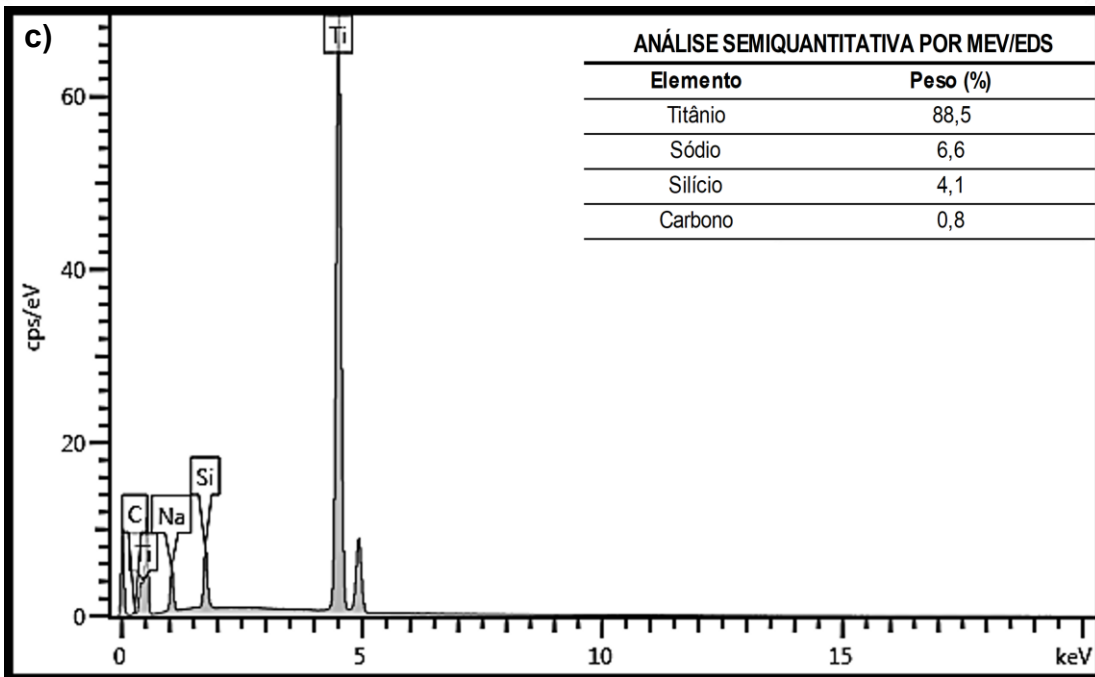
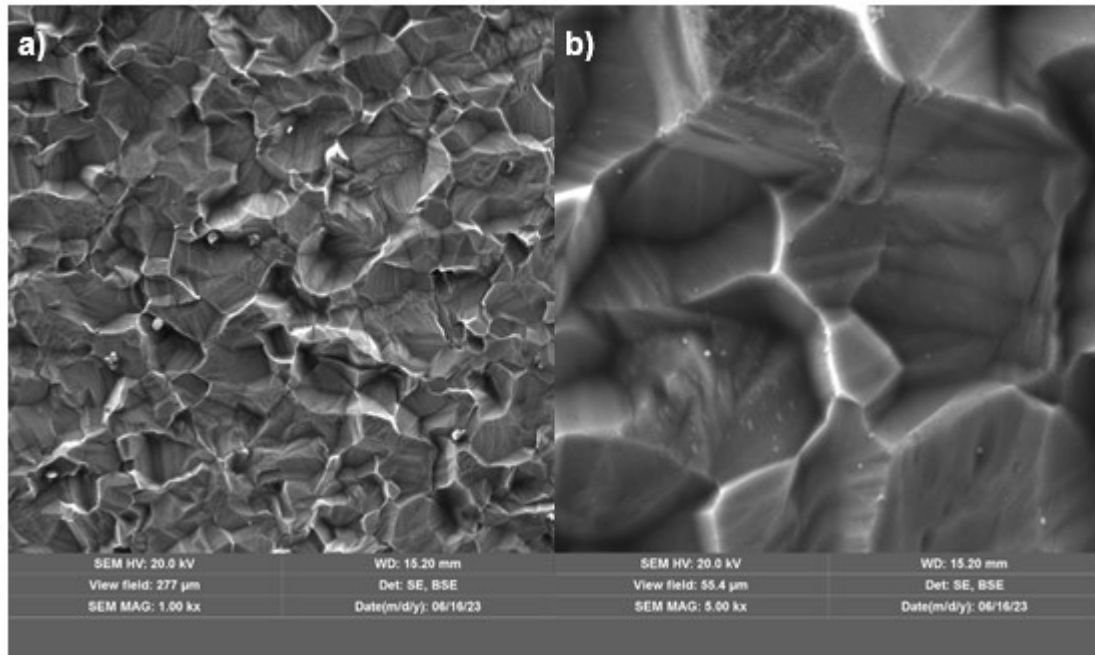
Em relação ao banho em solução de Silicato de Sódio, os íons Silicato são dissolvidos em solução e absorvidos pela superfície dos substratos. Sendo assim, a nucleação do Fosfato de Cálcio fica facilitada, logo quando imersos em SBF, conforme pode ser observado nos estudos de Gustaldi e Aparecida (2010).

Os substratos foram caracterizados após o processo de ativação superficial, a fim de observar o impacto causado pelo Tratamento Térmico e imersão em Silicato de Sódio em relação à rugosidade superficial das amostras, conforme apresentadas abaixo.

Pelas análises de MEV/EDS a seguir, observa-se em Ti CP 2 (Figuras 28 e 30) a inclusão sobre a superfície dos elementos Sódio e Silício. Tais inclusões são provenientes dos óxidos formados pelo processo e pelo tratamento químico ao qual o material foi submetido anteriormente.

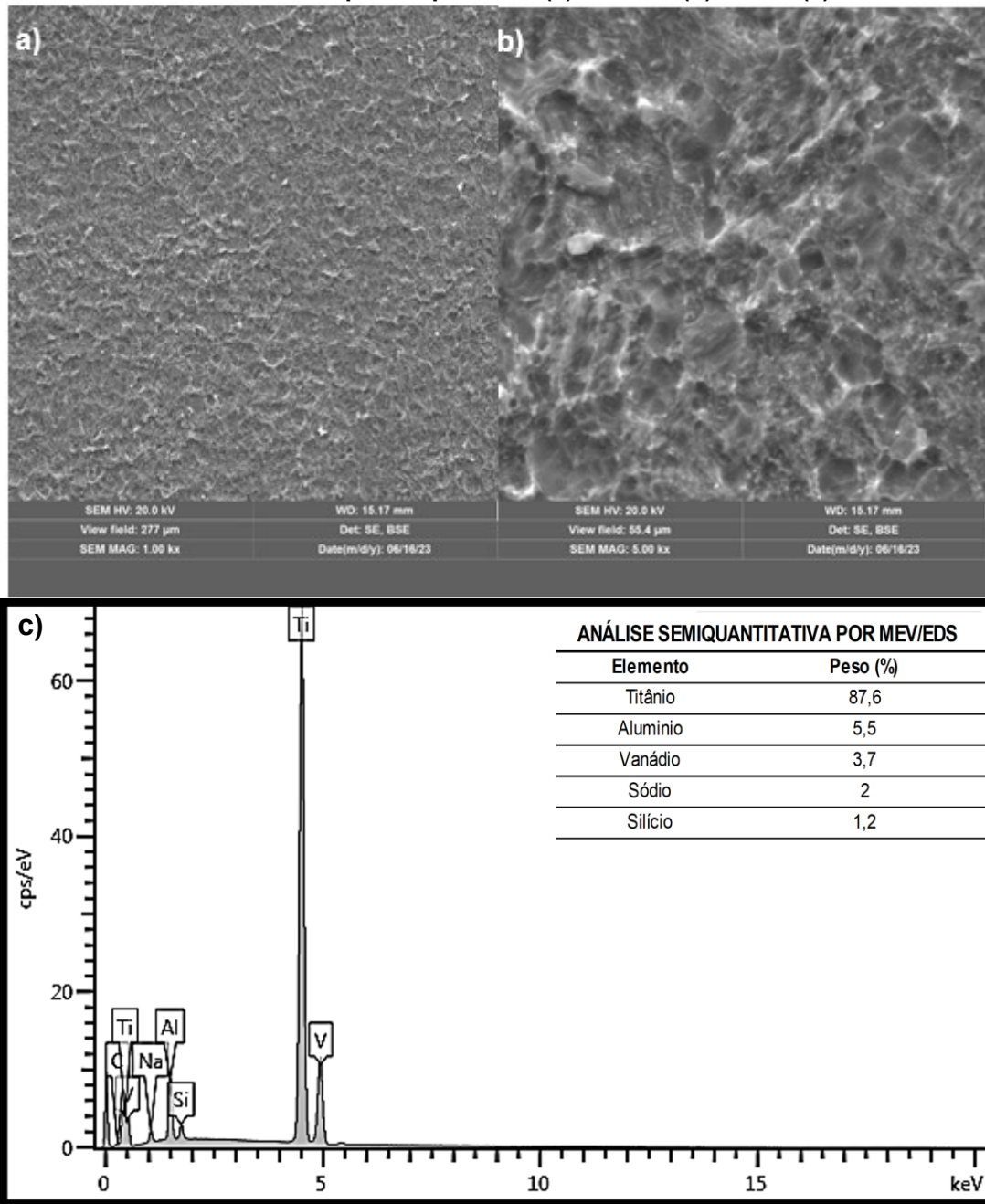
Analisando as Figuras 29 e 31 obtidas por MEV/EDS, as quais referem-se a Ti6Al4V ELI, constatou-se também a inclusão de Silício e Sódio na superfície da liga. Isso é justificado pelo tratamento químico realizado anteriormente ao tratamento térmico e pela inclusão de óxidos durante o processo.

Figura 28 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti CP 2 - duplo ataque ácido (a) 1.000x e (b) 5.000x (c) análise EDS



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 29 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI - duplo ataque ácido (a) 1.000x e (b) 5.000x (c) análise EDS



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 30 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti CP 2 - ataque básico (a) 1.000x e (b) 5.000x (c) análise EDS

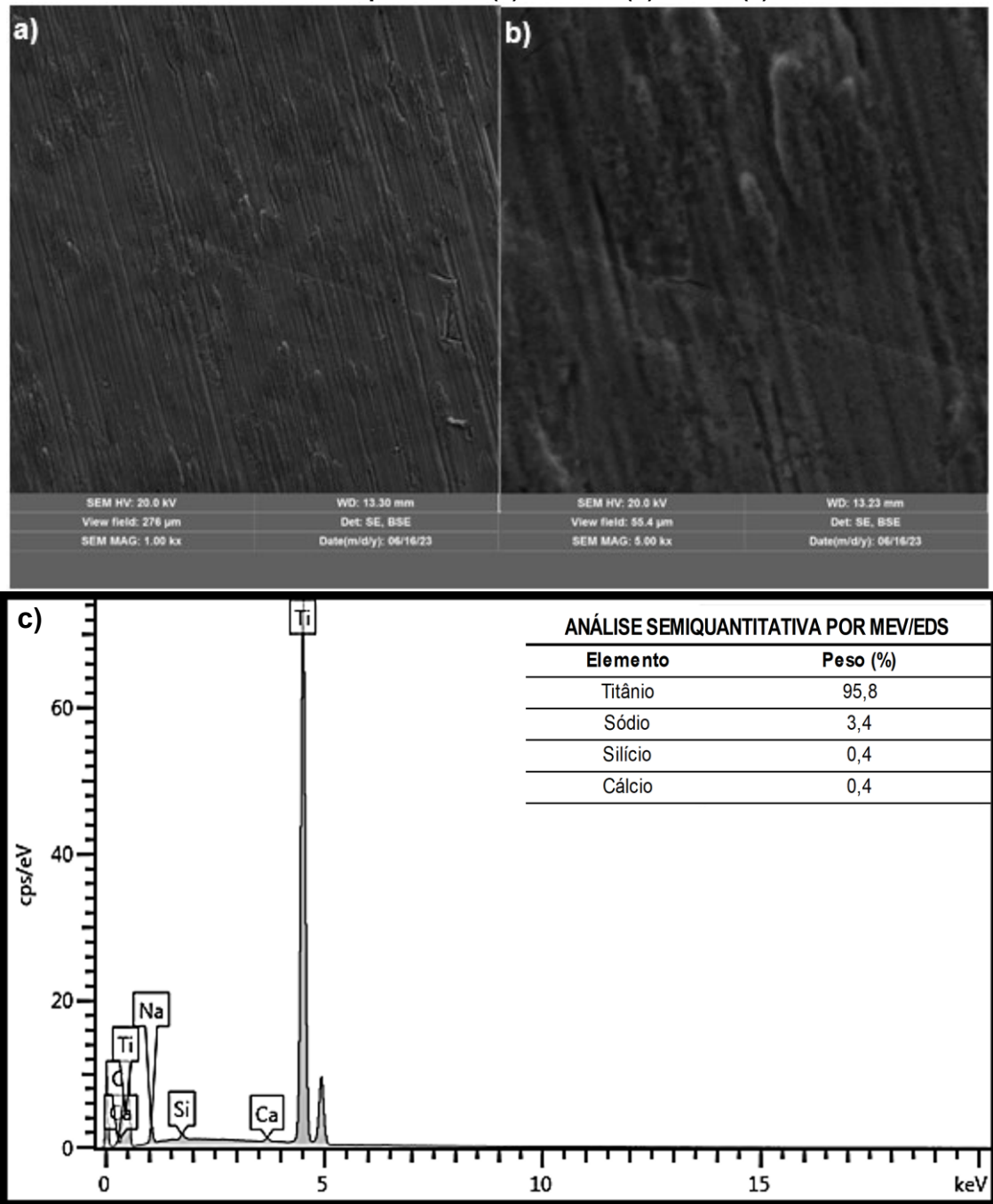
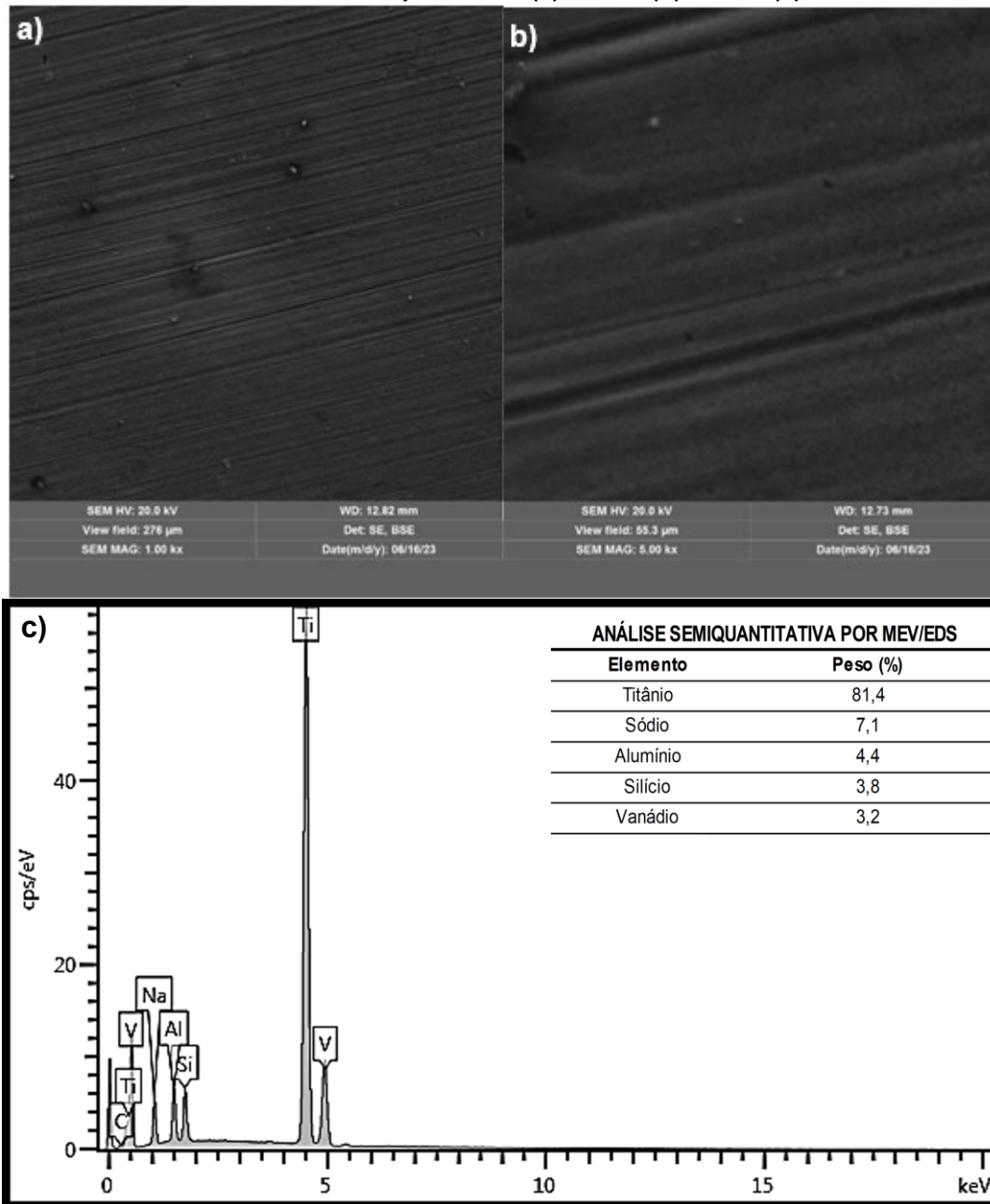


Figura 31 - MEV Tratamento com Silicato de Sódio por 7 dias a 36,5°C após Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI - ataque básico (a) 1.000x (b) 5.000x (c) análise EDS



Fonte: Autoria própria (2023)

Ao submergir os substratos em solução de Silicato de Sódio concentrada em 30%, criou-se um ambiente propício para a ocorrência de reações químicas entre as superfícies do Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI e os íons presentes no Silicato de Sódio. Nessa concentração, garante-se que a solução contenha íons SiO_4^{2-} e Na^+ . Em soluções mais concentradas, é possível que o Silicato de Sódio forme uma matriz sólida de sílica (SiO_2) sobre a superfície, estabelecendo assim uma passivação sobre a superfície.

4.5 Caracterização do recobrimento biomimético

A formação do revestimento se deu pela imersão em SBF dos substratos submetidos aos tratamentos ácidos e básicos, tratamento térmico e ativação superficial por imersão em Silicato de Sódio. As superfícies destes materiais pré-tratados podem facilitar a formação de uma camada superficial composta por Fosfato de Cálcio após a imersão em SBF.

Conforme o Quadro 2, a seguir, foram atribuídas as seguintes denominações aos substratos, para o entendimento de cada material correspondente ao processo a que foi submetido.

Quadro 2 - Identificação das amostras submetidas ao processo biomimético após os tratamentos químicos

	Substrato	Modificação superficial	Ativação superficial	Tempo de imersão em SBF
Amostra 1	Ti CP 2	Ataque Ácido	Tratadas com Silicato de Sódio	21 dias
Amostra 2	Ti6Al4V ELI			
Amostra 3	Ti CP 2	Ataque Básico	Tratadas com Silicato de Sódio	21 dias
Amostra 4	Ti6Al4V ELI			
Amostra 5	Ti CP 2	Ataque Básico	Tratadas termicamente a 600°C por 1h, após foram tratadas com Silicato de Sódio	21 dias
Amostra 6	Ti6Al4V ELI			
Amostra 7	Ti CP 2	Ataque Ácido	Sem ativação	21 dias
Amostra 8	Ti6Al4V ELI			
Amostra 9	Ti CP 2	Ataque Ácido	Tratadas termicamente a 600°C por 1h, após foram tratadas com Silicato de Sódio	21 dias
Amostra 10	Ti6Al4V ELI			

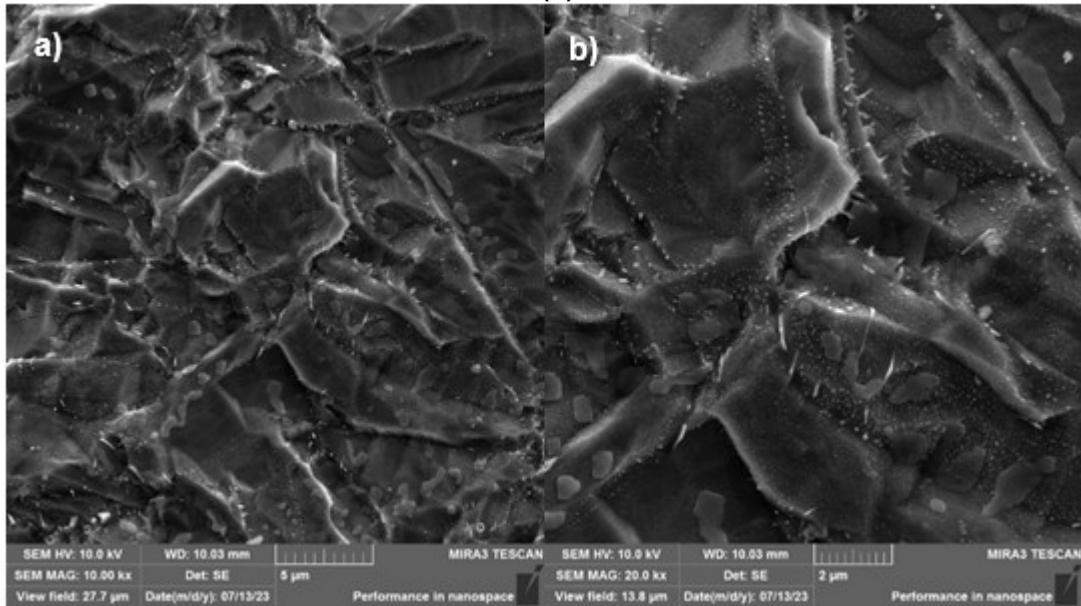
Fonte: Autoria própria (2023)

Pelos perfis de difração de raios X nesta pesquisa é possível verificar se a deposição de íons como os de cálcio e fosfato, responsáveis pela formação de apatita, foi bem-sucedida através do método de recobrimento biomimético.

4.5.1 Modificação superficial por duplo ataque ácido, recobertas por Silicato de Sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 1 e 2

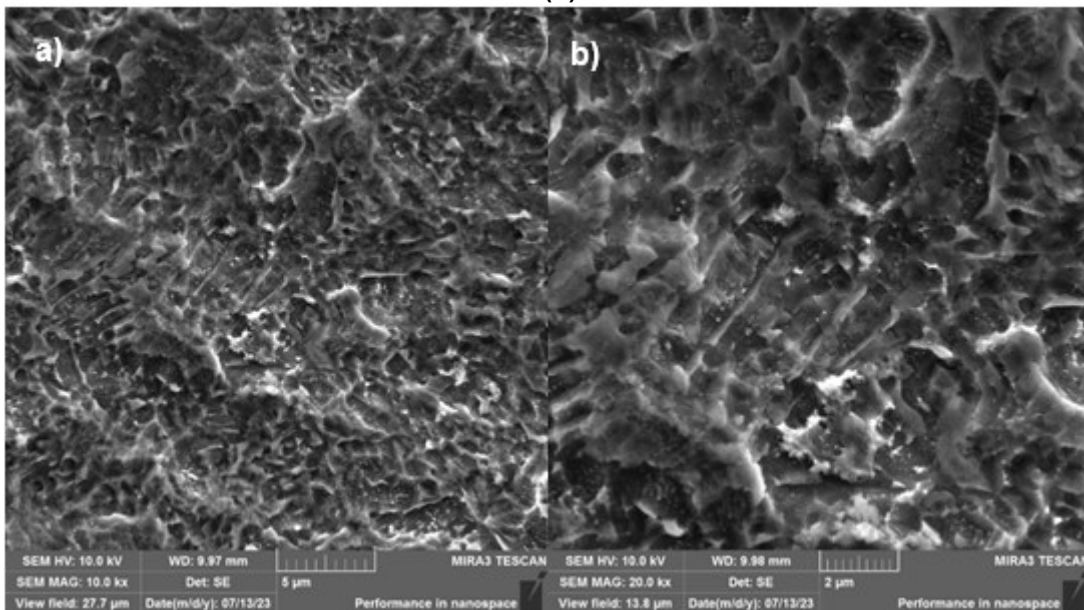
Pelas Figuras 32 e 33, pode-se verificar as imagens obtidas por FEG dos substratos que passaram pelo processo de modificação superficial por ataque ácido, após foram tratadas com Silicato de Sódio e por fim, imersas em SBF por 21 dias.

Figura 32 - Ti CP 2 Ataque ácido, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

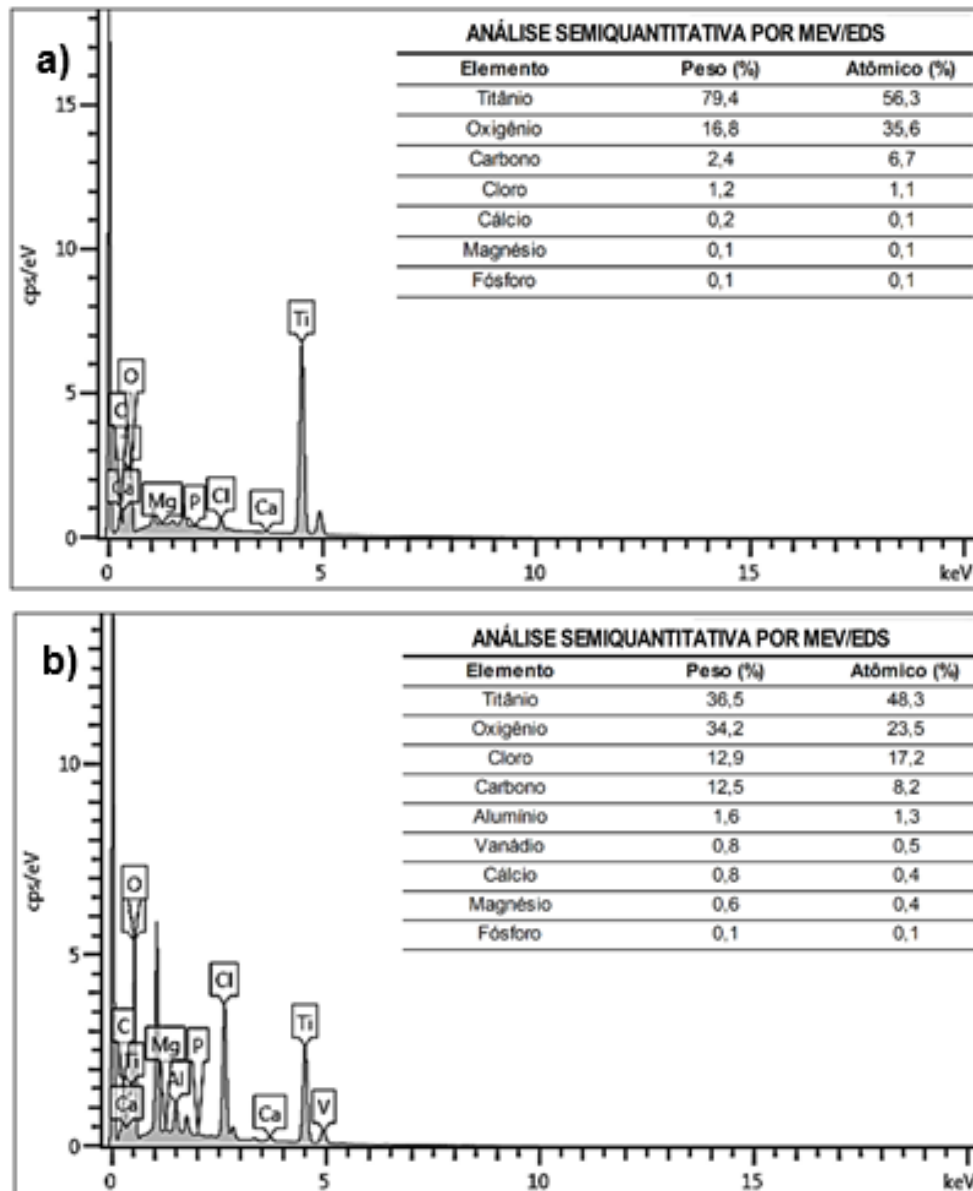
Figura 33 - Ti6Al4V ELI Ataque ácido, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

É possível notar em ambos os substratos a formação de uma camada de revestimento, cujos elementos são denotados pela análise química apresentada pela Figura 34 a seguir:

Figura 34 - MEV/EDS substratos tratados por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e SBF (a) amostra 1 - Ti CP 2 (b) amostra 2 - Ti6AL4V ELI



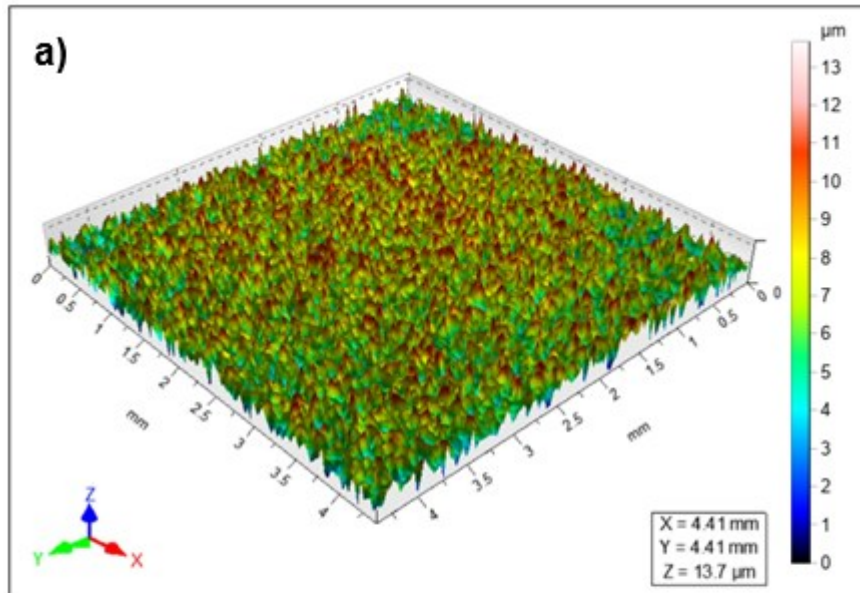
Fonte: Autoria própria (2023)

Os espectros acima mostram a microanálise semiquantitativa por EDS, que exibem os resultados da análise realizada na superfície após o recobrimento biomimético.

Foi observada a presença de Ca, P e O tanto em Ti CP 2 quanto em Ti6Al4V ELI, elementos característicos da HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, porém em uma quantidade extremamente reduzida. A presença de Cl pode ter origem no HCl, NaCl e outros compostos contendo cloro, que foram utilizados para preparar a solução SBF.

Pelas Figuras 35 e 36 abaixo, foi observada a existência de cavidades em uma escala micrométrica, o que proporciona ao implante uma maior estabilidade inicial devido aumento da área de contato entre o implante e o osso.

Figura 35 - Perfilometria dos substratos tratados por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade

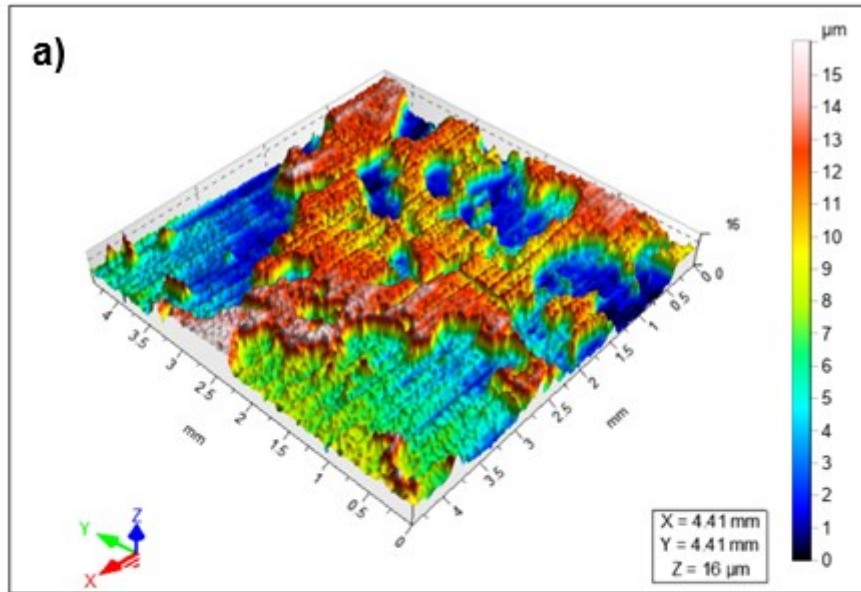


b) Parâmetros de Rugosidade (μm)

	Ti CP 2
Sa	$1,84 \pm 0.23$
Sq	$2,27 \pm 0.18$
Sz	$17,2 \pm 0.12$

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 36 - Perfilometria dos substratos tratados por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade



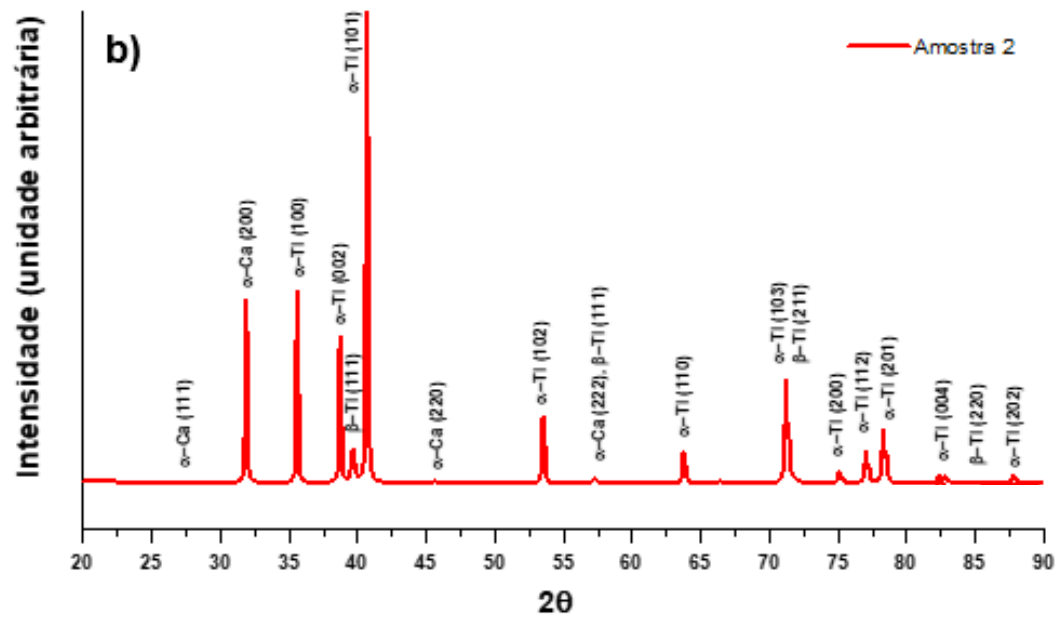
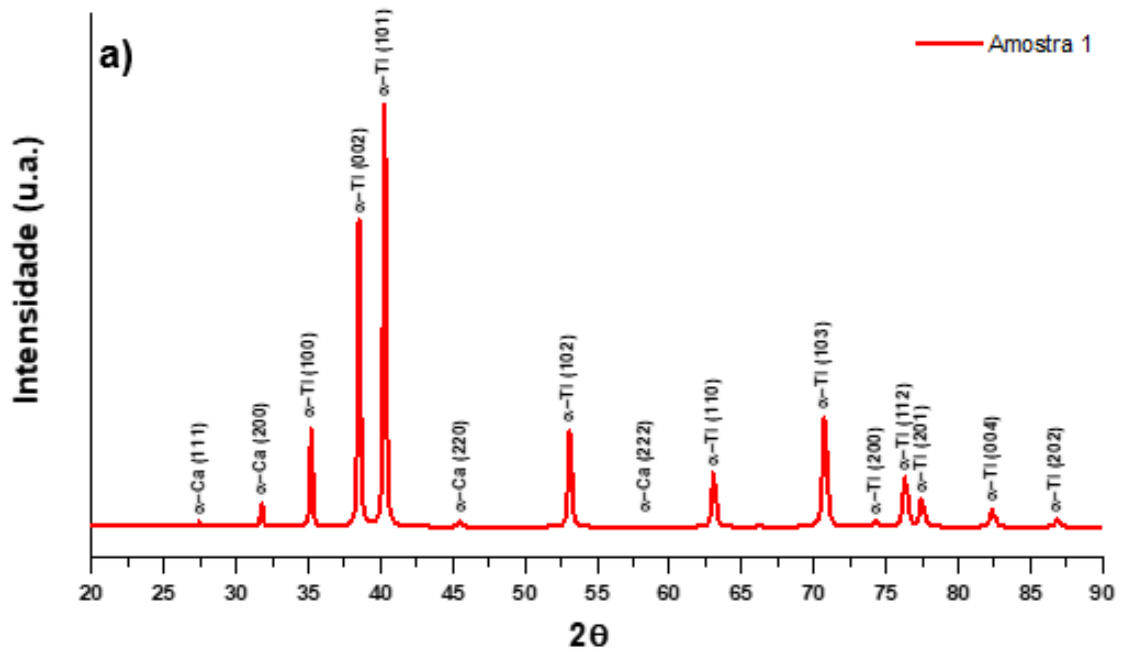
b) Parâmetros de Rugosidade (μm)

	Ti6Al4V ELI
Sa	0.896 ± 0.41
Sq	$1,240 \pm 0.27$
Sz	$24,5 \pm 0.35$

Fonte: Autoria própria (2023)

É essencial que as superfícies dos implantes apresentem rugosidade tanto em escalas micro quanto nanométricas. No presente estudo, foi possível identificar a predominância da rugosidade em escala micrométrica, apenas, nas superfícies das amostras tratados com ácidos.

Gráfico 12 - Difratogramas das amostras 1 (a) Ti CP 2 e amostra 2 (b) Ti6Al4V ELI



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 17 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 1 e 2 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI

a)		Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
Nome	Fase	a	b	c			
Amostra 1	Ti_alfa	0,295	0,295	0,469	923	P63/mmc	98,1
	Ca_alfa	0,565	0,565	0,565	1138	Fm-3m	1,9
b)		Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
Nome	Fase	a	b	c			
Amostra 2	Ti_alfa	0,293	0,293	0,467	1543	P63/mmc	86,4
	Ti_beta	0,323	0,323	0,323	2690	I m 3 m	5,8
	Ca_alfa	0,564	0,564	0,564	1008	Fm-3m	7,8

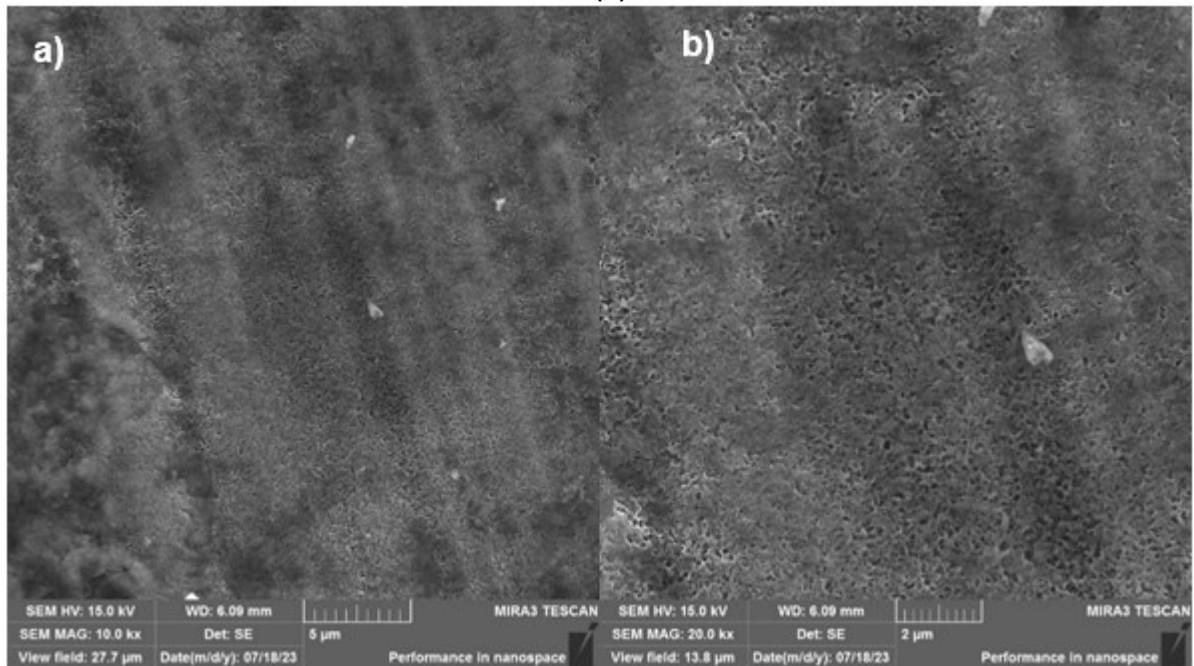
Fonte: Autoria própria (2023)

Pelas análises de difração de raios X das amostras 1 e 2, foi possível identificar as fases e suas estruturas cristalinas correspondentes presentes nas amostras. Na amostra 1 (Ti CP 2), foram identificadas as fases Ti α e cálcio α , cujos parâmetros podem ser consultados na Tabela 17 (a). Já na amostra 2 (Ti6Al4V ELI), foram identificadas as fases Ti α , Ti β e também a presença de cálcio α . Os parâmetros correspondentes podem ser conferidos na Tabela 17 (b).

4.5.2 Modificação superficial por ataque básico, recobertas por Silicato de Sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 3 e 4

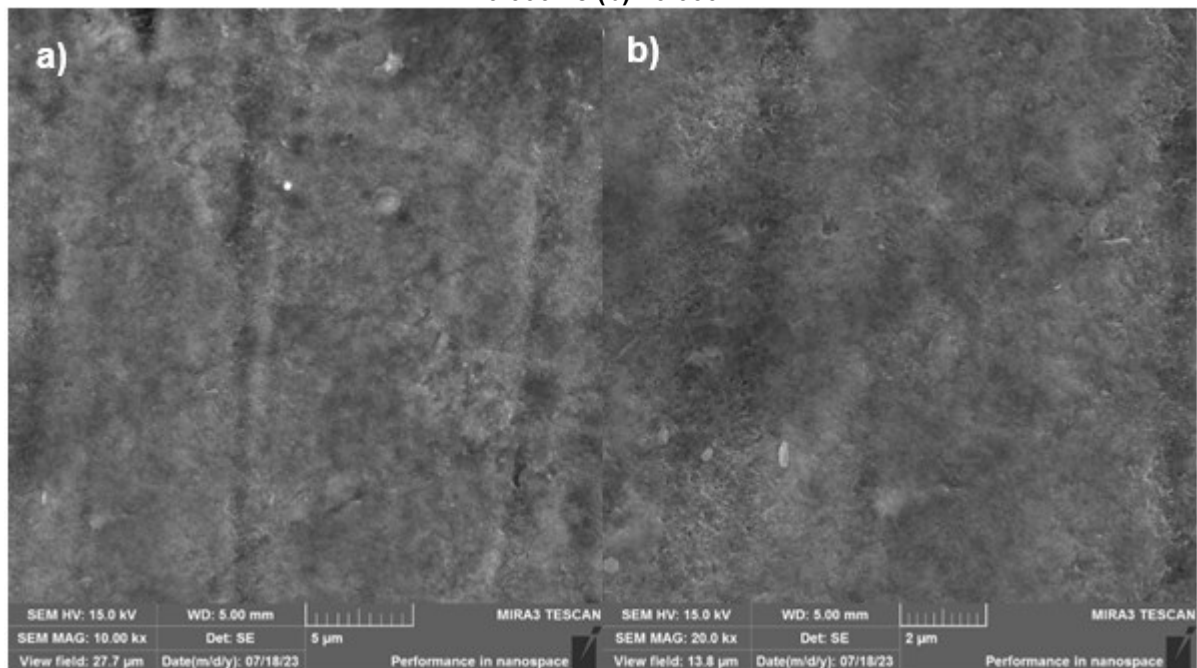
Pelas Figuras 37 e 38, pode-se observar as imagens obtidas por FEG dos substratos que passaram pelo processo de modificação superficial por ataque básico, após foram tratadas com Silicato de Sódio e por fim, imersas em solução de SBF por 21 dias.

Figura 37 - Ti CP 2 Ataque básico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 38 - Ti6Al4V ELI Ataque básico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

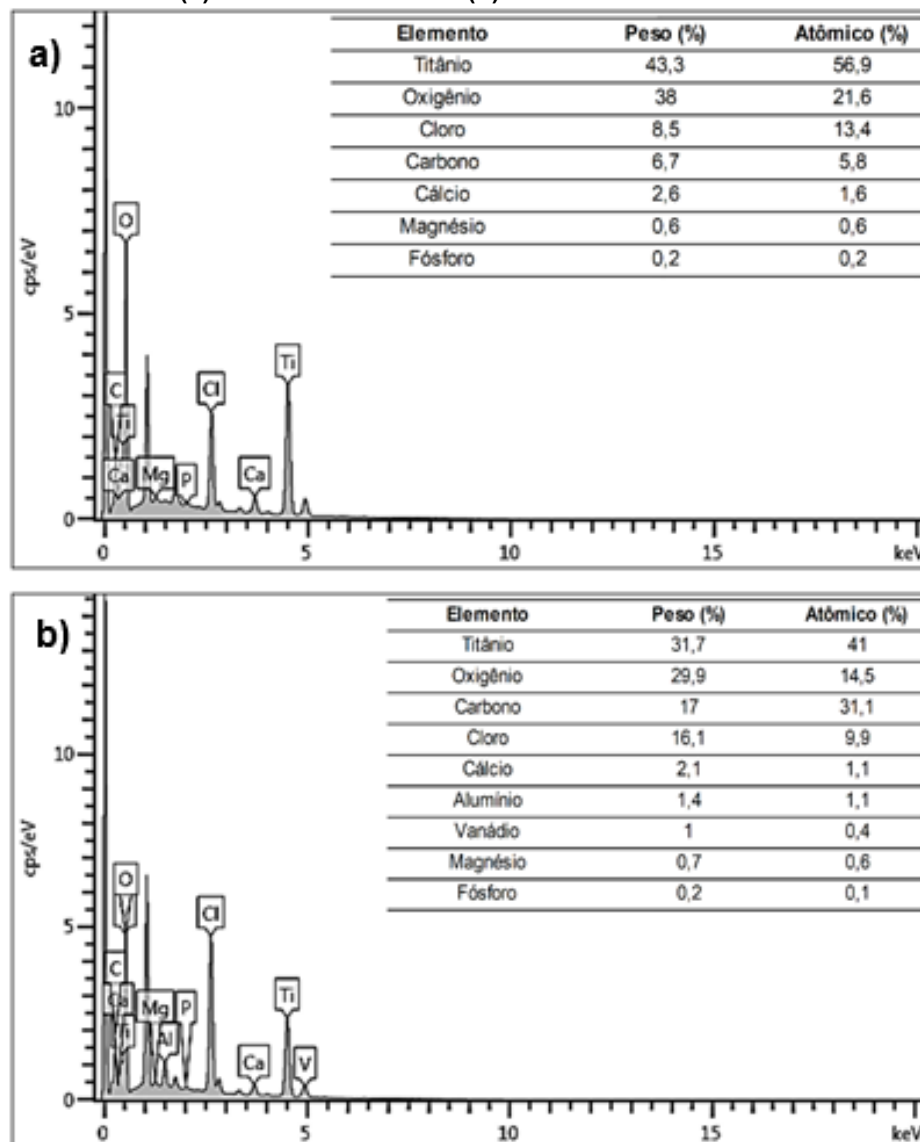
A alteração das superfícies por meio de diferentes técnicas geralmente acarreta simultaneamente mudanças na microestrutura, tornando desafiador analisar separadamente a contribuição individual dos níveis de rugosidade.

No que diz respeito à micrografia desses substratos, que foram inicialmente submetidos a um tratamento básico e posteriormente ativados superficialmente com

Silicato de Sódio para um recobrimento biomimético, pode-se afirmar que as superfícies avaliadas mostraram similaridade morfológica em relação ao recobrimento em ambos os materiais. Essa similaridade está coerente com os estudos anteriores (WENNERBERG; ALBREKTSSON, 2009; ABRAHAMSSON *et al*, 2013).

A Figura 39 exibe o espectro resultante da análise por EDS dos substratos mencionados.

Figura 39 - MEV/EDS substratos tratados por ataque básico, ativação por Silicato de Sódio e SBF (a) amostra 3 - Ti CP 2 (b) amostra 4 - Ti6AL4V ELI



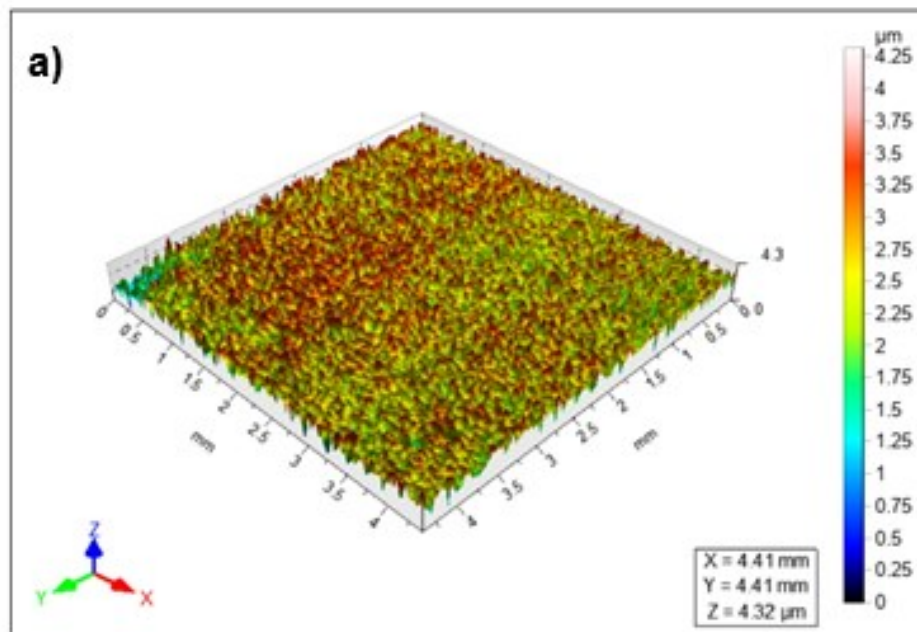
Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos espectros apresentados, foi viável examinar a composição química dos substratos após a imersão em SBF. Nota-se uma certa uniformidade no

revestimento, possivelmente atribuível aos processos alcalinos e à ativação superficial.

As Figuras 40 e 41 mostram que as amostras após o tratamento básico exibiram uma morfologia na superfície caracterizada pela presença de microcavidades em comparação com o tratamento ácido. Também foi observada uma interconexão entre as microcavidades menores e as maiores.

Figura 40 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade

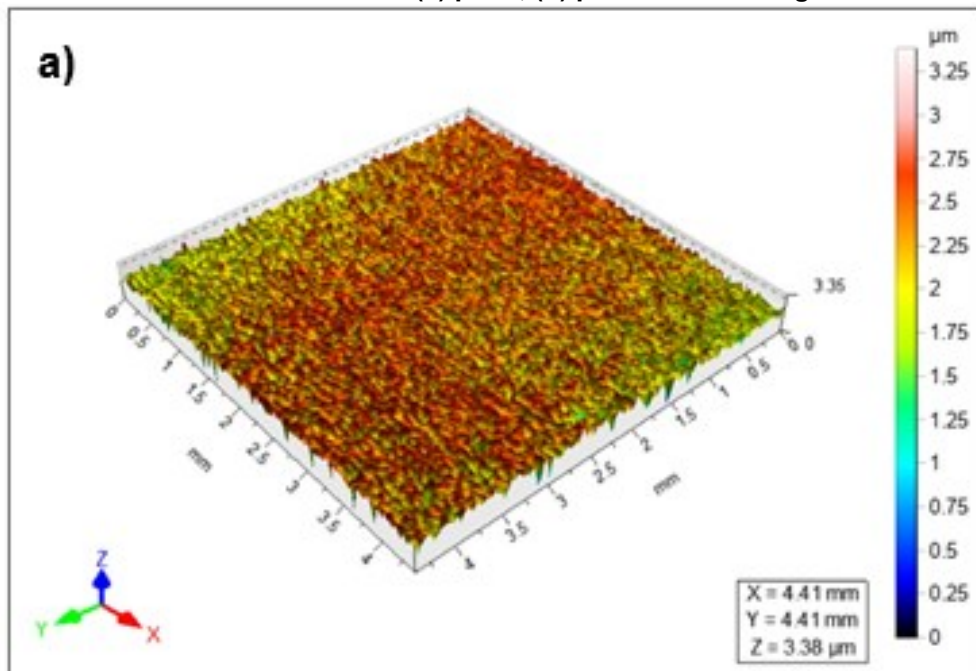


b) Parâmetros de Rugosidade (μm) **Ti CP 2**

Sa	$0,458 \pm 0.35$
Sq	$0,597 \pm 0.21$
Sz	$5,93 \pm 0.45$

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 41 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade



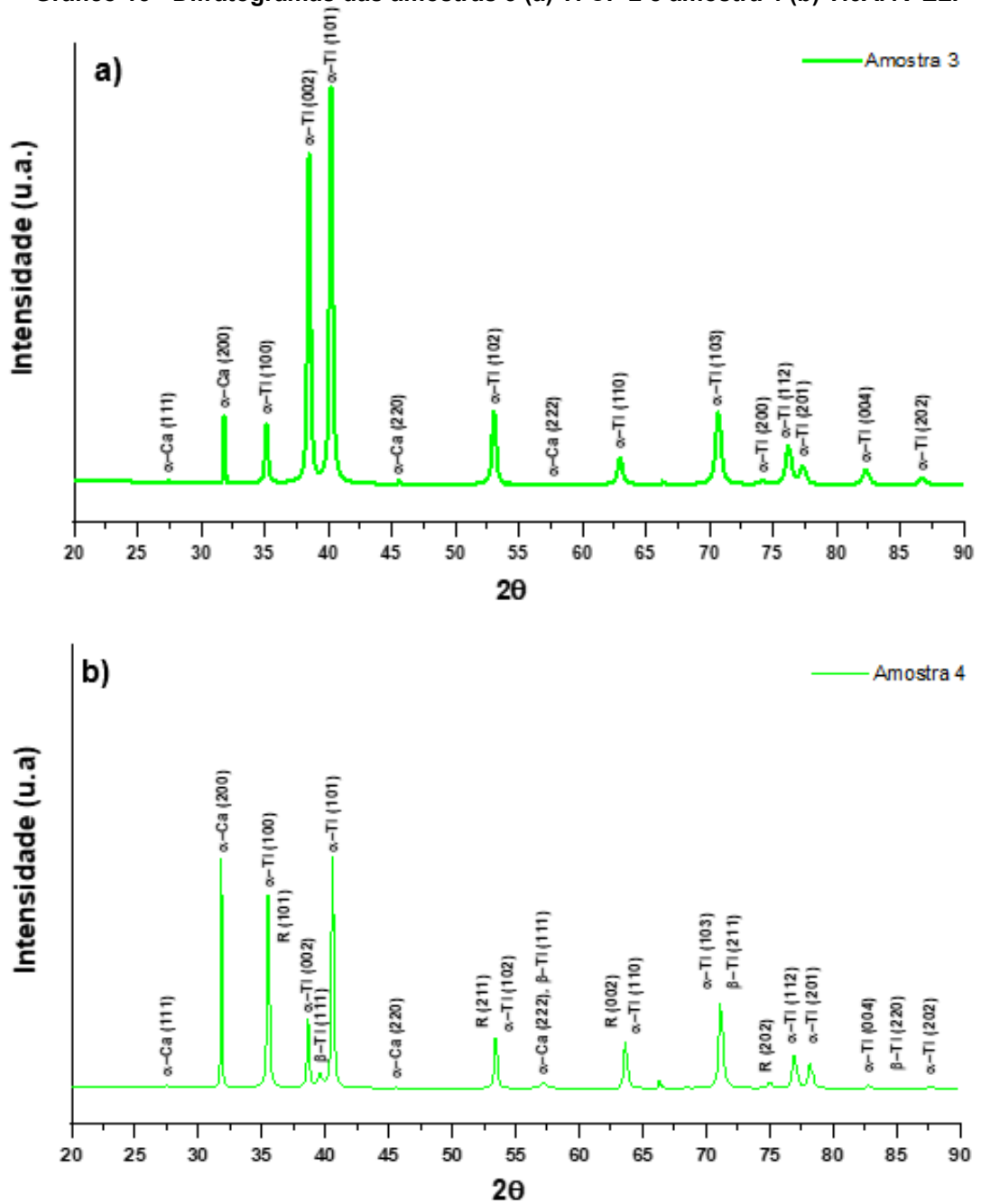
b) Parâmetros de Rugosidade (μm)	Ti6Al4V ELI
Sa	0.303 ± 0.13
Sq	$0,441 \pm 0.27$
Sz	$4,19 \pm 0.21$

Fonte: Autoria própria (2023)

As características da morfologia superficial desempenham um papel crucial no sucesso dos dispositivos implantados. Essa morfologia não apenas influencia a estabilidade inicial dos dispositivos, medida pelo torque durante a inserção, mas também afeta o comportamento das células do hospedeiro.

Ao variar as propriedades da superfície, como a textura cristalográfica, composição química, tipo de óxido e a rugosidade em escalas micro e nanométricas, os mecanismos subjacentes à osseointegração sofrem alterações.

Gráfico 13 - Difratogramas das amostras 3 (a) Ti CP 2 e amostra 4 (b) Ti6Al4V ELI



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 18 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 3 e 4 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI

a)		Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
Nome	Fase	a	b	c			
Amostra 3	Ti_alfa	0,296	0,296	0,469	1019	P63/mmc	98,6
	Ca_alfa	0,564	0,564	0,564	1257	Fm-3m	1,4
b)		Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
Nome	Fase	a	b	c			
Amostra 4	Ti_alfa	0,293	0,293	0,467	223	P63/mmc	84,1
	Ti_beta	0,323	0,323	0,323	657	I m 3 m	6,2
	Ca_alfa	0,564	0,564	0,564	982	Fm-3m	7,9
	TiO2 (Rutile)	0,467	0,467	0,302	281	P 42/m n m	1,8

Fonte: Autoria própria (2023)

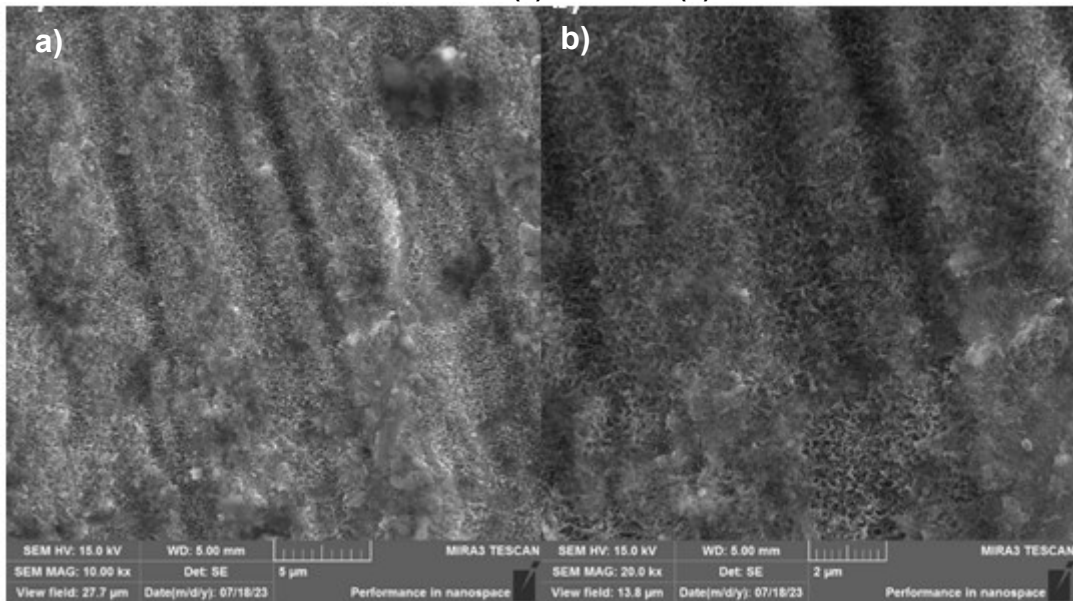
Pela análise dos perfis de difração de raios X apresentados na Tabela 18, a amostra 3 (a) revelou as seguintes fases e suas respectivas estruturas cristalinas presentes à temperatura ambiente: Ti α e Ca α . Já a amostra 4 (b) também demonstrou a presença das fases Ti α e Ca α , cujos parâmetros podem ser verificados na Tabela 18 (a).

Entretanto, na amostra 4 (Ti6Al4V ELI), além das fases Ti α e Ti β , foi identificada a presença de Ca α e TiO₂. Os parâmetros correspondentes podem ser consultados na Tabela 18 (b).

4.5.3 Modificação superficial por ataque básico, tratamento térmico a 600°C por uma hora, recobertas por silicato de sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 5 e 6

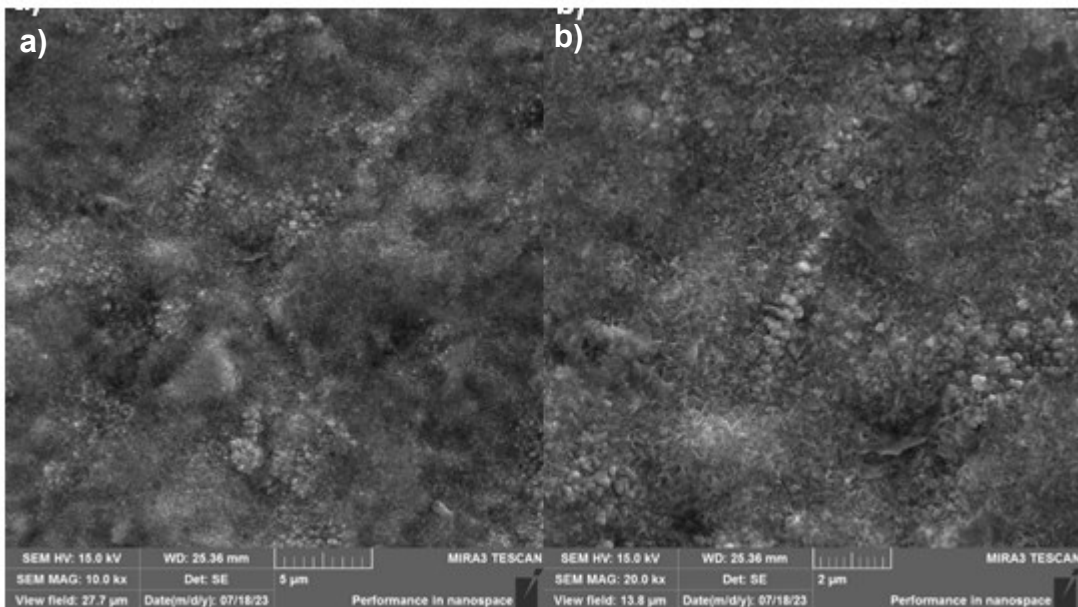
A seguir são apresentadas as Figuras 42 e 43, podendo ser observadas as imagens obtidas por FEG dos substratos que passaram pelo processo de modificação superficial por ataque básico, tratadas termicamente 600°C por 1h, tratadas com Silicato de Sódio e imersas em SBF por 21 dias.

Figura 42 - Ti CP 2 Ataque básico, tratamento térmico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 43 - Ti6Al4V ELI Ataque básico, tratamento térmico, tratadas com Silicato de Sódio e incubadas em SBF (a) 10.000x e (b) 20.000x



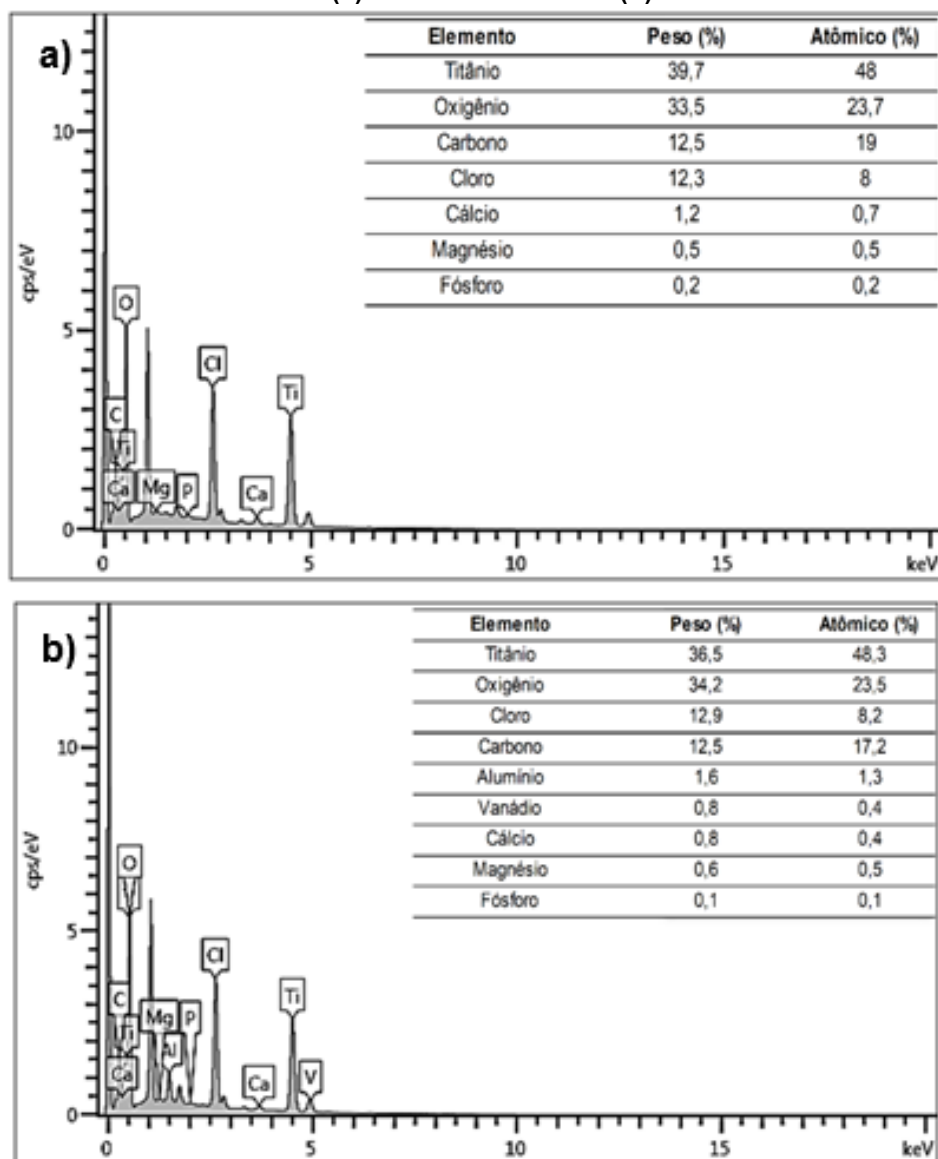
Fonte: Autoria própria (2023)

Esse conjunto de substratos exibiu um leve arredondamento dos picos e das bordas das microcavidades. Essas alterações podem estar ligadas à alta reatividade do Cálcio e Magnésio, por exemplo, assim como à suscetibilidade química da camada de TiO_2 a esses íons.

Os resultados indicaram que as superfícies de Ti de Ti6Al4V ELI tratadas com esses íons apresentam microtopografias mais suaves, com uma tendência à redução nos valores de rugosidade.

Pelas Figura 44 (a) e (b) pode-se analisar os espectros MEV/EDS representados.

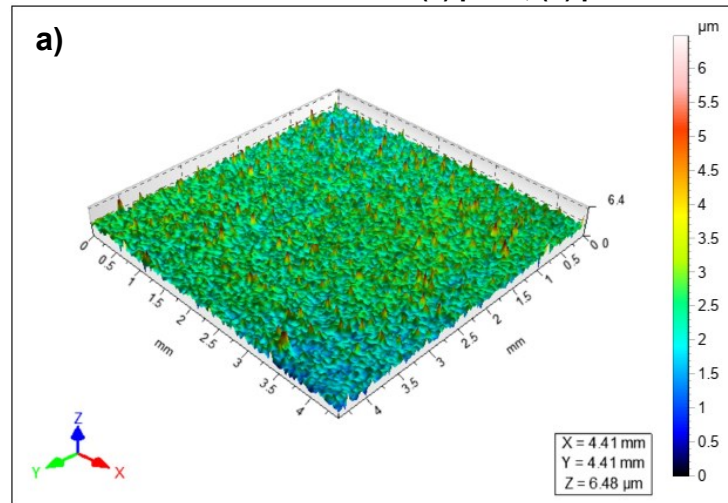
Figura 44 - MEV/EDS substratos tratados por ataque básico, tratados termicamente, ativação por Silicato de Sódio e SBF (a) amostra 5 - Ti CP 2 (b) amostra 6 - Ti6AL4V ELI



Fonte: Autoria própria (2023)

O tratamento alcalino, juntamente com o tratamento térmico e a ativação superficial usando Silicato de Sódio, desempenham juntos um papel essencial nesse processo. A formação de uma camada de titanato de sódio sobre a superfície do substrato é resultante da deposição do recobrimento biomimético.

Figura 45 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, tratados termicamente, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade

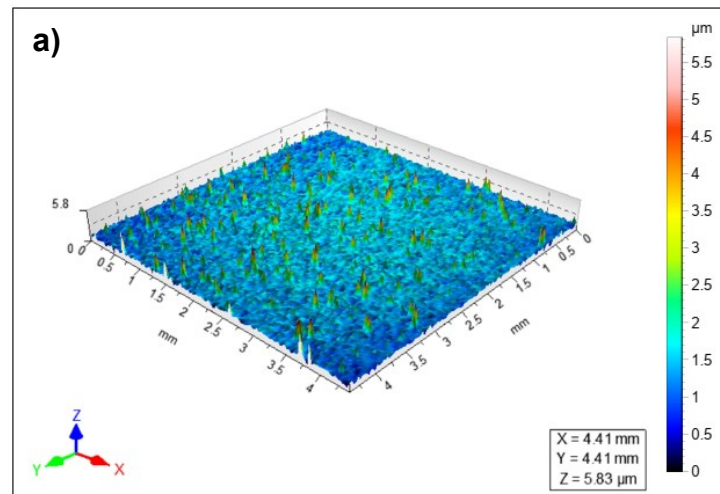


b) Parâmetros de Rugosidade (μm) Ti CP 2

Sa	$0,403 \pm 0.23$
Sq	$0,578 \pm 0.33$
Sz	$7,50 \pm 0.36$

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 46 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque básico, tratados termicamente, ativação por Silicato de Sódio e SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade



b) Parâmetros de Rugosidade (μm) Ti6Al4V ELI

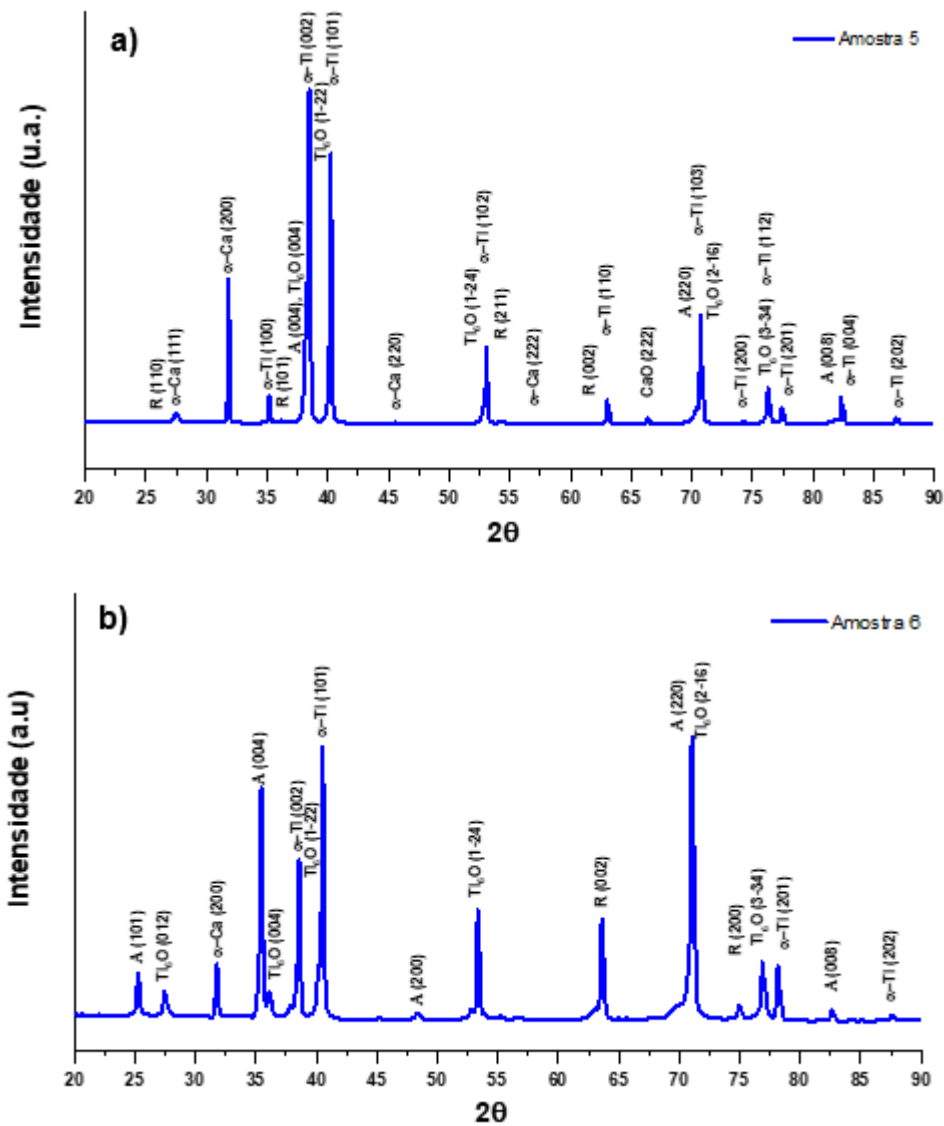
Sa	0.234 ± 0.37
Sq	$0,413 \pm 0.49$
Sz	$6,27 \pm 0.43$

Fonte: Autoria própria (2023)

As propriedades, como o aumento na espessura da camada de óxido de titânio e a capacidade de aderência de proteínas precursoras do processo de osseointegração, devem ser cuidadosamente controladas ao desenvolver novas superfícies.

Ao considerar a morfologia da superfície gerada pelo Gráfico 14, foram criadas porosidades identificadas por microcavidades. Não foi notada uma orientação preferencial na disposição dessas cavidades, o que confere à superfície características morfológicas isotrópicas.

Gráfico 14 - Difratogramas das amostras 5 (a) Ti CP 2 e amostra 6 (b) Ti6Al4V ELI



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 19 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 5 e 6 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI

a)	Nome	Fase	Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
			a	b	c			
Amostra 5		Ti_alfa	0,295	0,295	0,468	804	P63/mmc	62
		Ca_alfa	0,564	0,564	0,564	624	Fm-3m	6,8
		TiO ₂ (Rutile)	0,460	0,460	0,296	2563	P 42/m n m	13,8
		TiO ₂ (Anatase)	0,381	0,381	0,941	376	I 41/a m d	0,6
		TiO ₆	0,511	0,511	0,949	206	P 1	16,8
b)	Nome	Fase	Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
			a	b	c			
Amostra 6		Ti_alfa	0,292	0,292	0,467	777	P63/mmc	74
		Ti_beta	0,332	0,332	0,332	4946	I m 3 m	3,2
		Ca_alfa	0,564	0,564	0,564	791	Fm-3m	4,6
		TiO ₂ (Rutile)	0,497	0,497	0,285	1000	P 42/m n m	1,3
		TiO ₂ (Anatase)	0,376	0,376	10,137	472	I 41/a m d	11,3
		TiO ₆	0,511	0,511	0,948	267	P 1	5,6

Fonte: Autoria própria (2023)

Pela análise dos perfis de difração de raios X das amostras 5 e 6, foi possível identificar as fases e suas estruturas cristalinas presentes nas amostras à temperatura ambiente. Na amostra 5 (Ti CP 2), foram identificadas as fases Ti α , Ca α , TiO₂ (Rutilo), TiO₂ (Anatase) e TiO₆, cujos parâmetros correspondentes podem ser verificados na Tabela 19 (a).

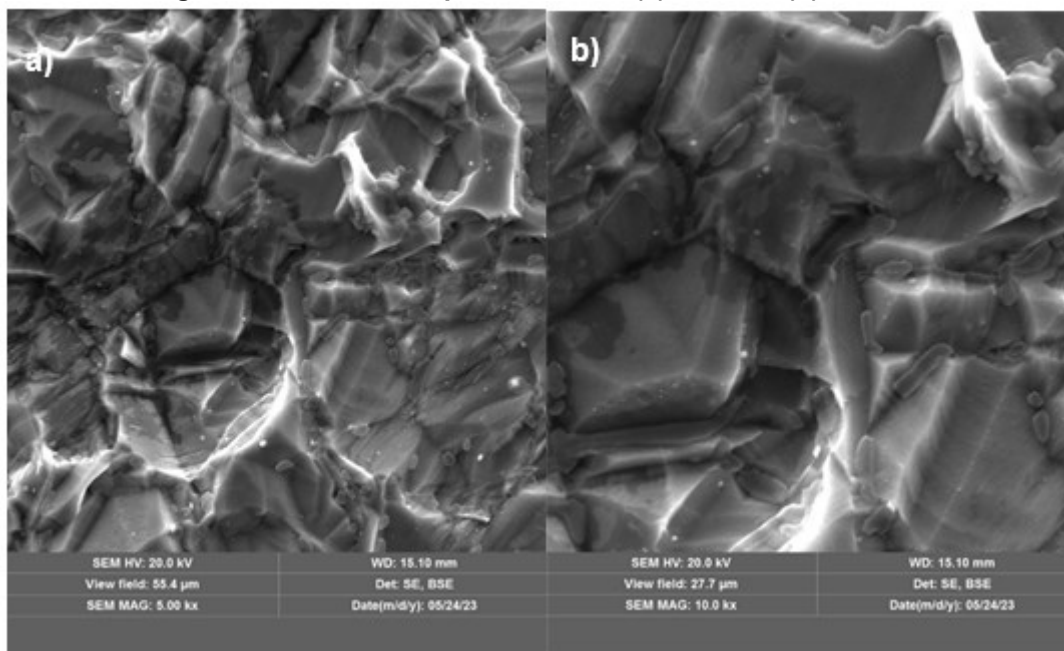
Enquanto na amostra 6 (Ti6Al4V ELI), além das fases Ti α , Ti β , TiO₂ (Rutilo), TiO₂ (Anatase) e TiO₆, também foi identificada a presença de Ca α . Os parâmetros correspondentes a essas fases podem ser consultados na Tabela 19 (b).

4.5.4 Modificação superficial por duplo ataque ácido e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 7 e 8

Como pode ser observado com mais detalhes pelas amostras 9 e 10 logo a frente, estes foram os substratos que apresentaram os resultados mais satisfatórios em termos da análise, no que se refere à composição química do recobrimento, comprovado após a caracterização destas. Por esta razão, as amostras 7 e 8 foram apresentadas a seguir, para demonstrar a evolução do recobrimento de amostras sem

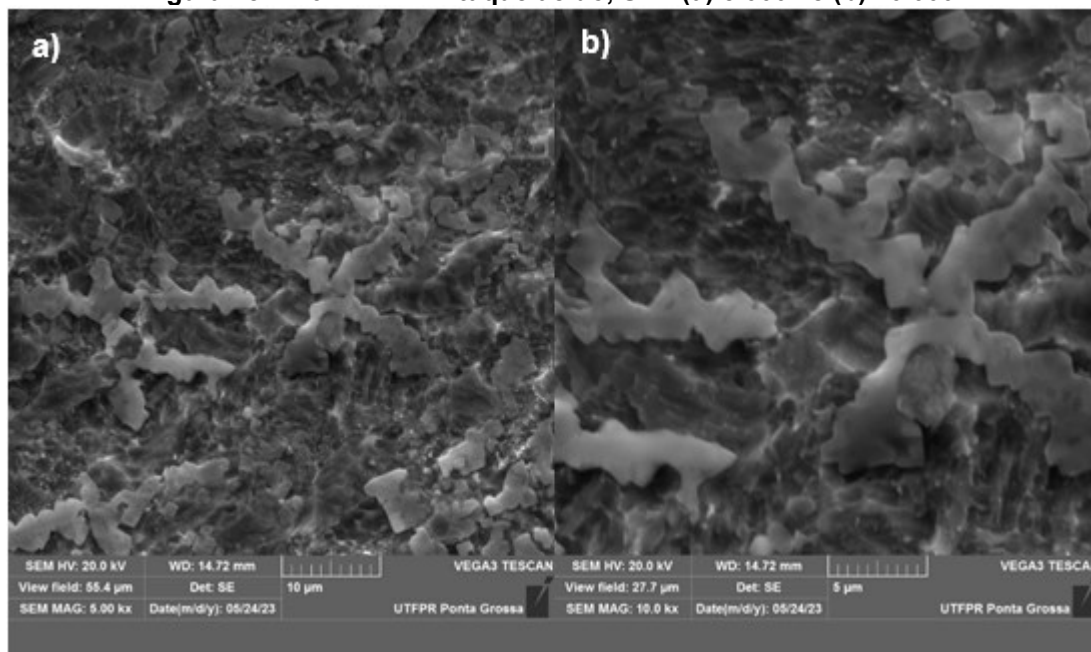
ativação, imersas em SBF e após o tratamento de ativação superficial, imersas em solução SBF, ambas pelo período de 21 dias.

Figura 47 - Ti CP 2 Ataque ácido, SBF (a) 5.000x e (b) 10.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 48 - Ti6Al4V ELI Ataque ácido, SBF (a) 5.000x e (b) 10.000x

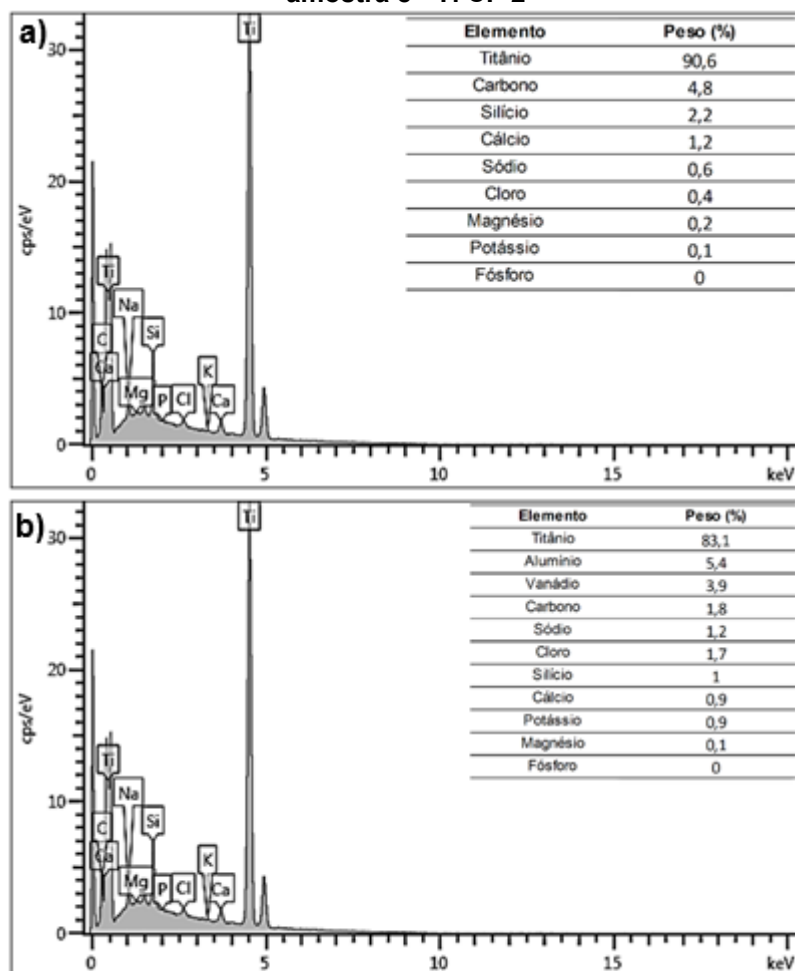


Fonte: Autoria própria (2023)

Nos estudos com implantes de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI, é comum observar a formação de microcavidades de tamanho micrométrico distribuídas de maneira

uniforme. Esse padrão de microcavidades é típico em superfícies tratadas com ácido e jateamento, por exemplo.

Figura 49 - MEV/EDS substratos tratados por ataque ácido e SBF (a) amostra 7 - Ti CP 2 (b) amostra 8 - Ti CP 2

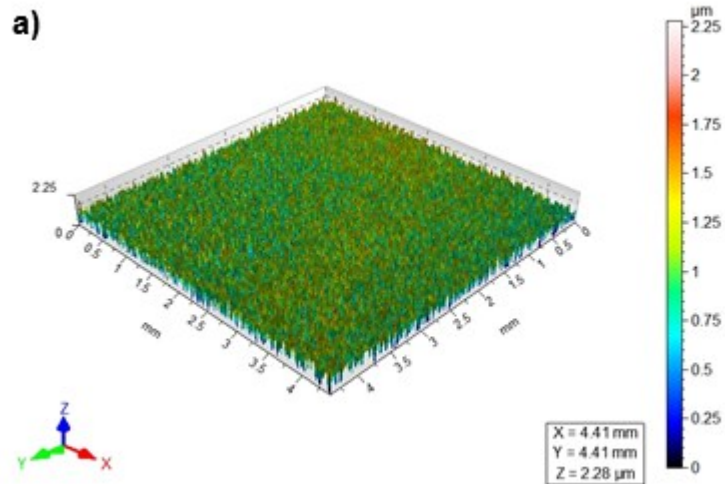


Fonte: Autoria própria (2023)

A introdução das amostras em solução concentrada de SBF resultou no desenvolvimento de recobrimentos maiores e com picos arredondados. Os tratamentos de biomimetização obtiveram melhores resultados com soluções SBF concentradas em 1,5x. A modificação da composição química dos eletrólitos da solução influencia diretamente na morfologia da superfície tratada

Os perfis de rugosidade deste grupo são ilustrados nas Figuras 50 e 51, respectivamente.

Figura 50 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque ácido e imersos em SBF - Ti CP 2 (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade

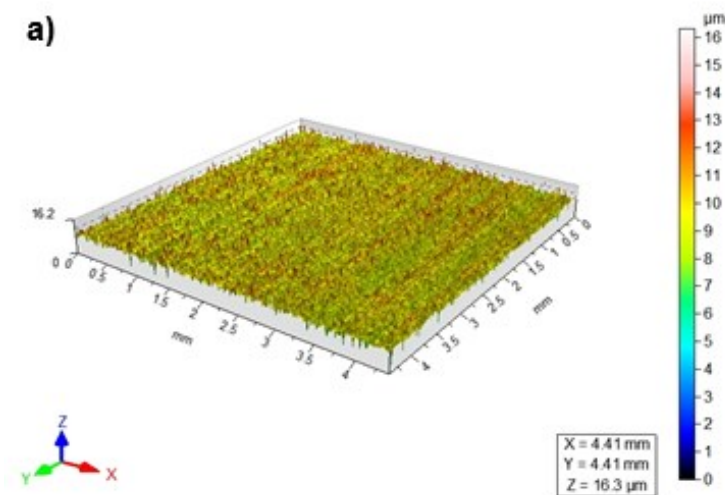


b) Parâmetros de Rugosidade (μm)

	Ti CP 2
Sa	$0,431 \pm 0.54$
Sq	$0,502 \pm 0.45$
Sz	$6,89 \pm 0.31$

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 51 - Perfilometria dos substratos tratados por ataque ácido e imersos em SBF - Ti6Al4V ELI (a) perfil, (b) parâmetros de rugosidade



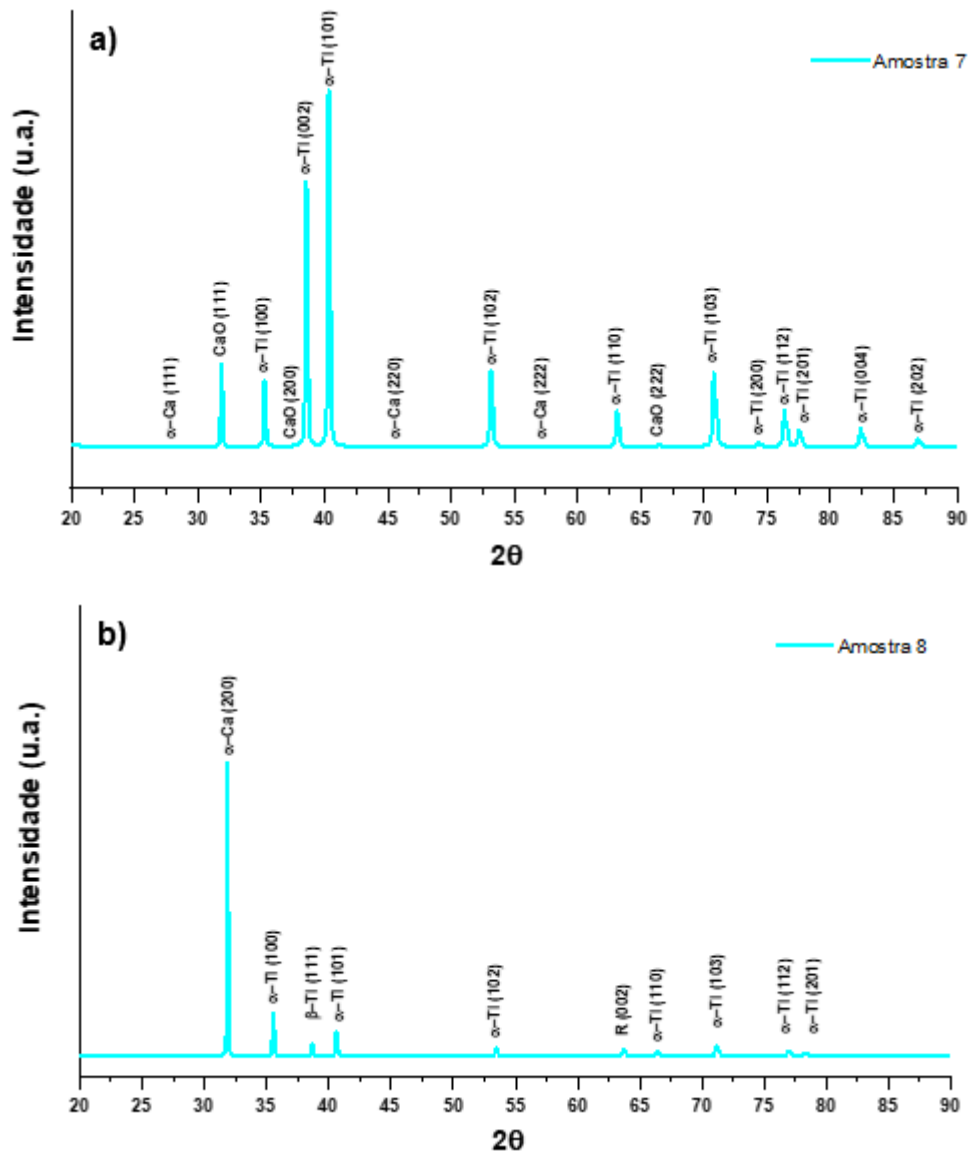
b) Parâmetros de Rugosidade (μm)

	Ti6Al4V ELI
Sa	0.256 ± 0.18
Sq	$0,328 \pm 0.31$
Sz	$2,59 \pm 0.14$

Fonte: Autoria própria (2023)

Após os tratamentos ácidos, a rugosidade superficial do implante torna-se mais uniforme em comparação a uma superfície usinada, por exemplo. O método de tratamento superficial utilizado é considerado um dos mais adequados, de acordo com a literatura (ELIAS, 2012), para aprimorar a uniformidade superficial de implantes.

Gráfico 15 - Difratogramas das amostras 7 (a) Ti CP 2 e amostra 8 (b) Ti6Al4V ELI



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 20 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 7 e 8 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI

a)		Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
Nome	Fase	a	b	c			
Amostra 7	Ti_alfa	0,295	0,295	0,469	2010	P63/mmc	99,1
	CaO	0,489	0,489	0,489	3878	F m -3 m	0,9
b)		Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
Nome	Fase	a	b	c			
Amostra 8	Ti_alfa	0,293	0,293	0,293	261	P63/mmc	98,1
	Ca_alfa	0,564	0,564	0,564	907	Fm-3m	1,9

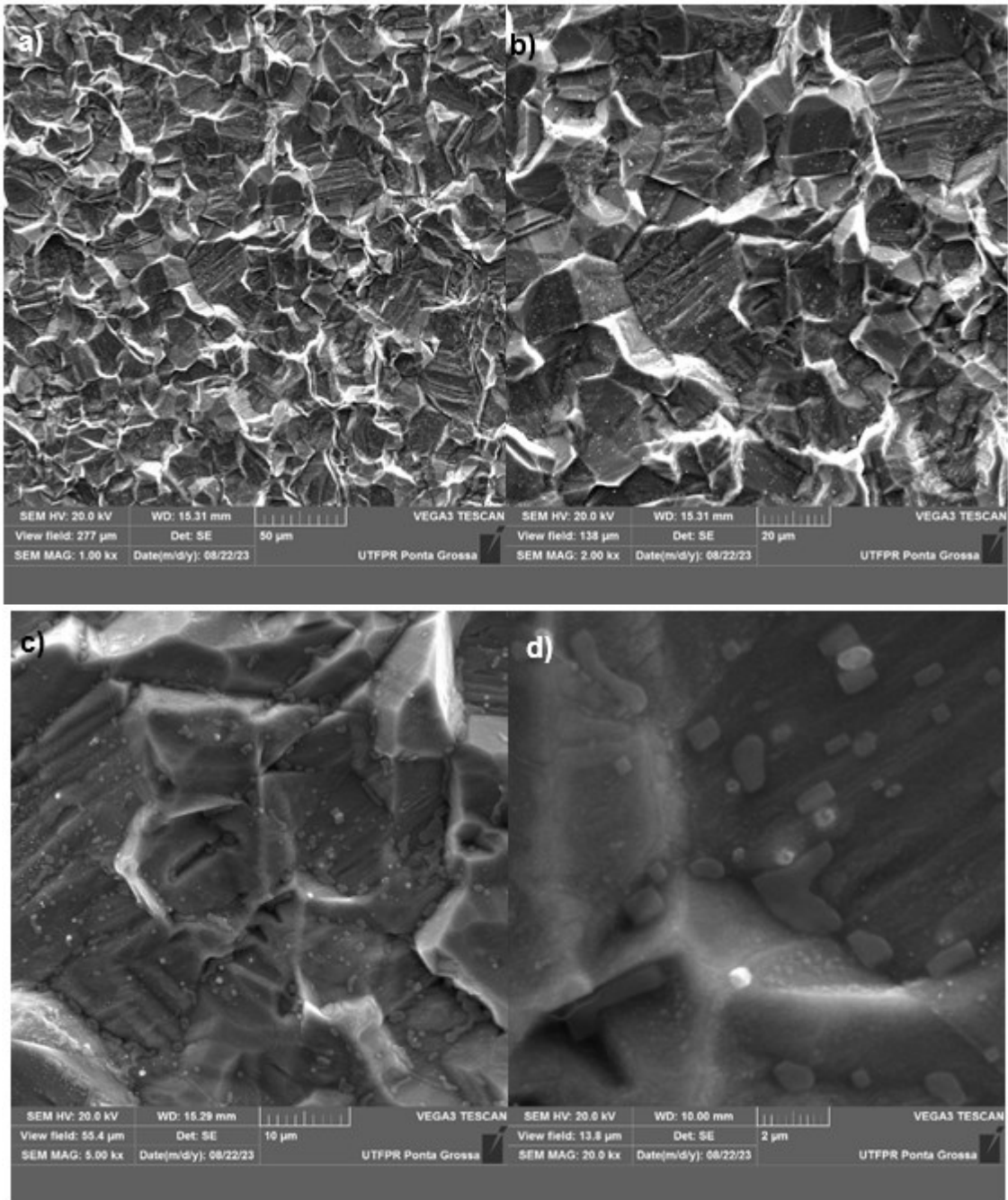
Fonte: Autoria própria (2023)

Pela análise dos perfis de difração de raios X das amostras 7 e 8, foi possível identificar as fases e as estruturas cristalinas presentes nas amostras à temperatura ambiente. Na amostra 7 (Ti CP 2), foram identificadas as fases Ti α e CaO, com os parâmetros correspondentes listados na Tabela 20 (a). Enquanto na amostra 8 (Ti6Al4V ELI), foram identificadas as fases Ti α e Ca α , cujos parâmetros podem ser verificados na Tabela 20 (b).

4.5.5 Modificação superficial por duplo ataque ácido, tratamento térmico a 600°C por uma hora, recobertas por silicato de sódio e incubadas em SBF por 21 dias - Amostras 9 e 10

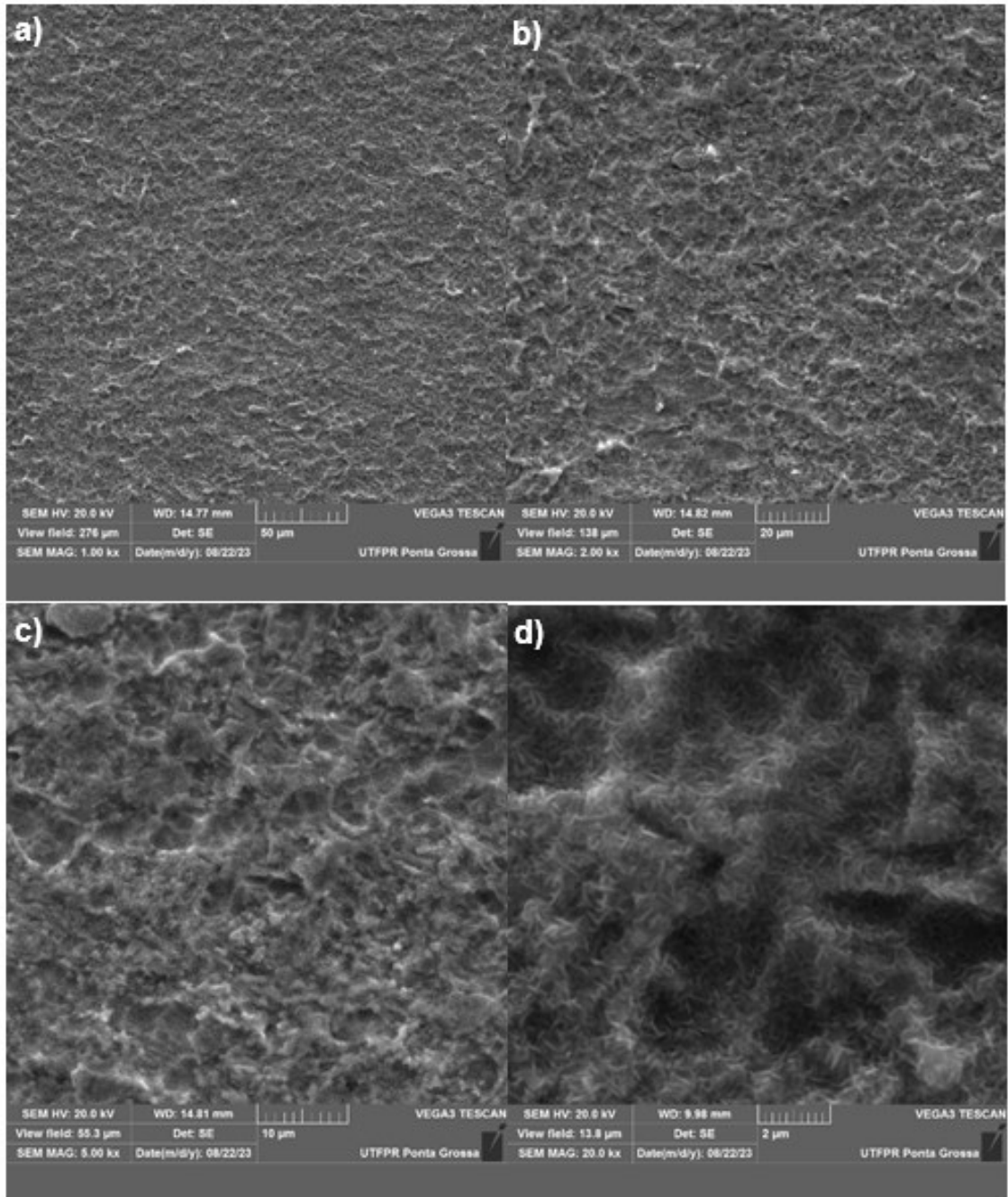
Pelas imagens a seguir observa-se a formação de uma estrutura distribuídas de maneira não homogênea sobre a superfície das amostras. Esse fenômeno indica uma deposição não regular dos elementos presentes no revestimento sobre os substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI.

Figura 52 - MEV - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti CP 2 tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) 1.000x (b) 2.000x (c) 5.000x (d) 20.000x



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 53 - MEV - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias(a) 1.000x (b) 2.000x (c) 5.000x (d) 20.000x

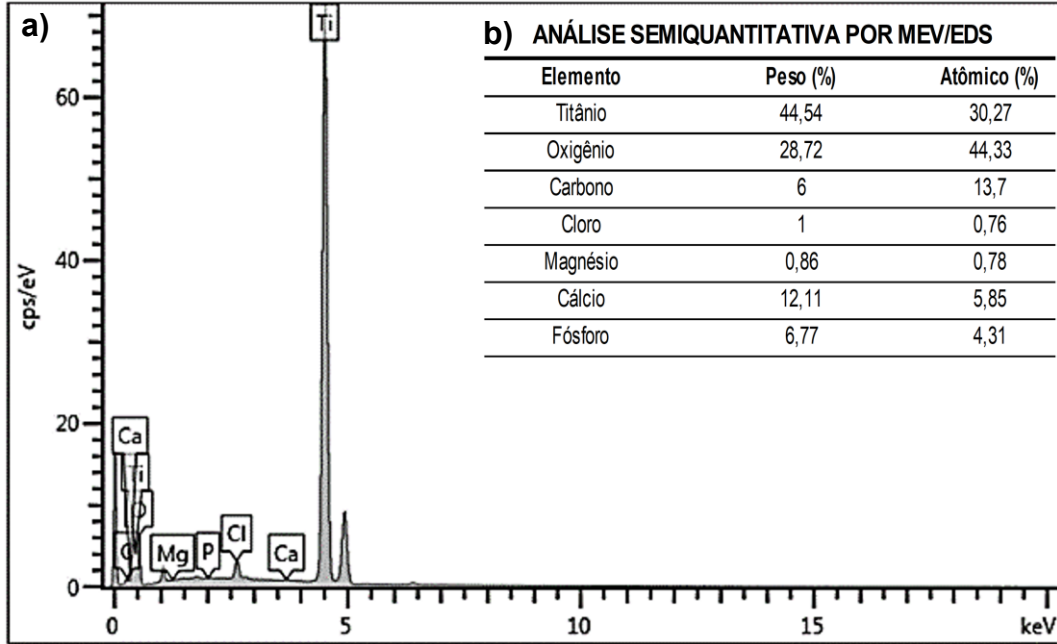


Fonte: Autoria própria (2023)

Pelas Figuras 52 e 53, verifica-se que houve a formação de recobrimento tanto em Ti CP 2 quanto em Ti6Al4V ELI. Inicialmente, pelas características da morfologia das amostras e pela análise EDS (Figuras 54 e 55), a deposição de fosfato de cálcio (Hidroxiapatita) não foi detectada. Isto pode ter sido influenciado por diversos fatores, como a composição específica da solução, variação do pH, e a deficiência da

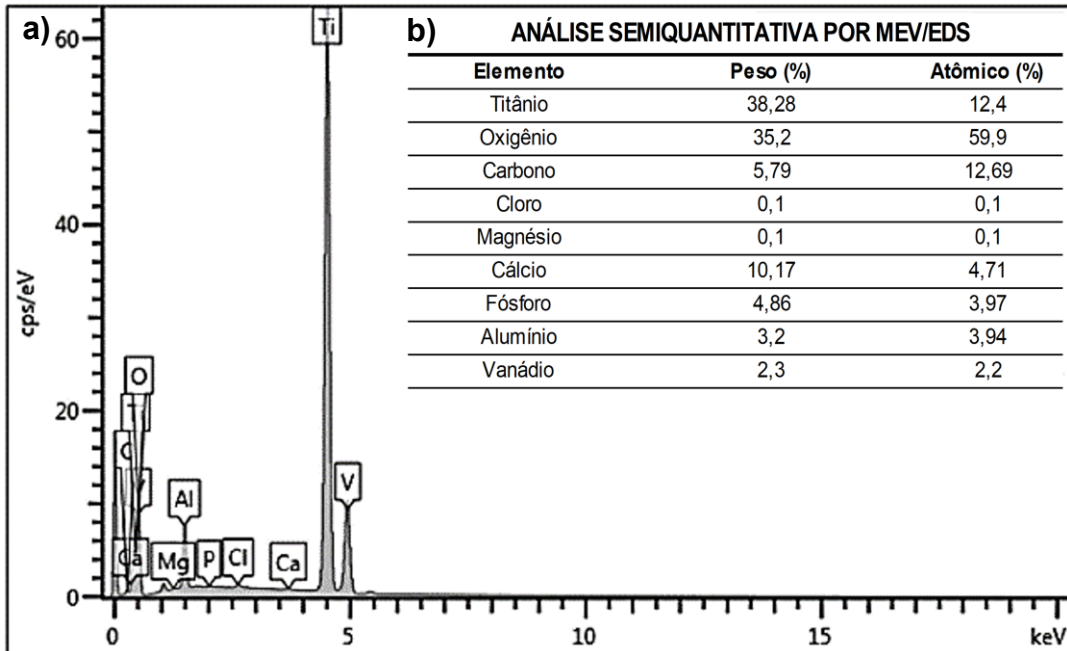
presença de íons Fosfato (PO_4^{3-}) e Cálcio (Ca^{2+}), na solução SBF ou mesmo alguma contaminação.

Figura 54 - EDS - Análises semiquantitativas (EDS) após tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti CP 2 tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) espectro EDS; (b) análise química



Fonte: Autoria própria (2023)

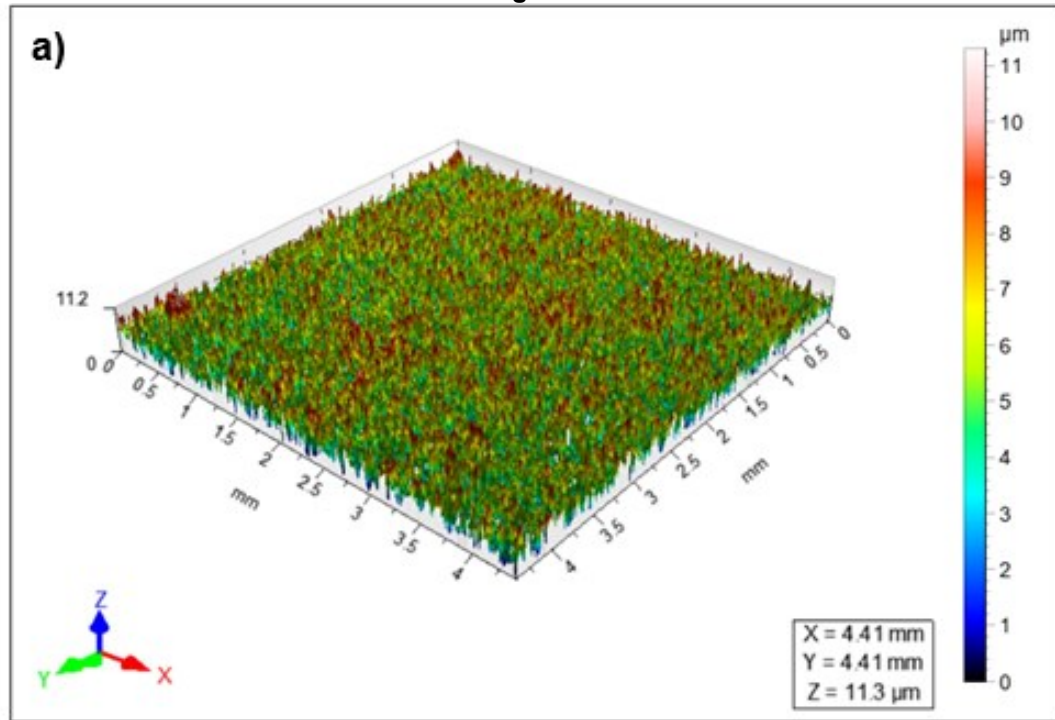
Figura 55 - EDS - Análises semiquantitativas (EDS) após tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) espectro EDS; (b) análise química



Fonte: Autoria própria (2023)

A deposição de Fosfato de Cálcio sobre o Ti é geralmente desejada em aplicações biomédicas, pois pode melhorar a biocompatibilidade do material, favorecendo a adesão celular e a formação óssea.

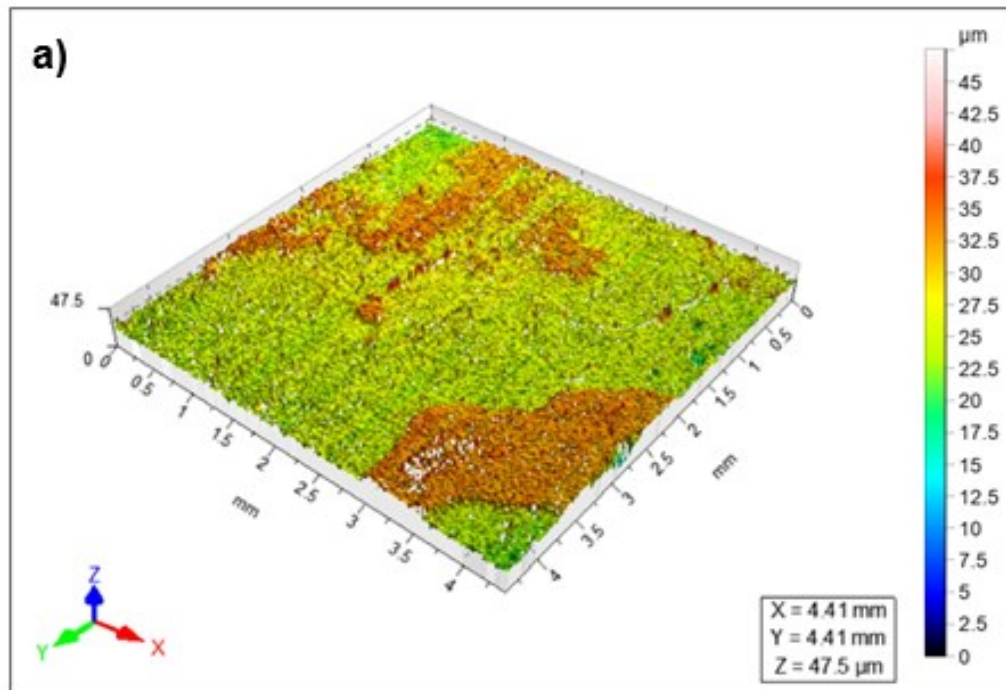
Figura 56 - Perfilometria Óptica - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti CP 2 tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) perfil e (b) parâmetros de rugosidade



b) Parâmetros de Rugosidade	Ti CP 2
Sa	1,610 ± 0.06
Sq	1,970 ± 0.04
Sz	13,6 ± 0.02

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 57 - Perfilometria Óptica - Tratamento com Silicato de Sódio e Tratamento Térmico em Ti6Al4V ELI tratado por duplo ataque ácido e imerso em SBF por 21 dias (a) perfil e (b) parâmetros de rugosidade



b) Parâmetros de Rugosidade	Ti6Al4V ELI
Sa	1,390 ± 0.04
Sq	2,900 ± 0.010
Sz	58,2 ± 0.03

Fonte: Autoria própria (2023)

As Figuras 54 e 55 exibem a microanálise semiquantitativa por EDS, apresentando os resultados dessa análise realizada. Observou-se a presença dos elementos Ca, P e O, que são componentes da HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). A presença de Cl pode ser atribuída ao uso de HCl, NaCl e outros compostos contendo cloro na preparação da solução SBF com concentração de 1,5x.

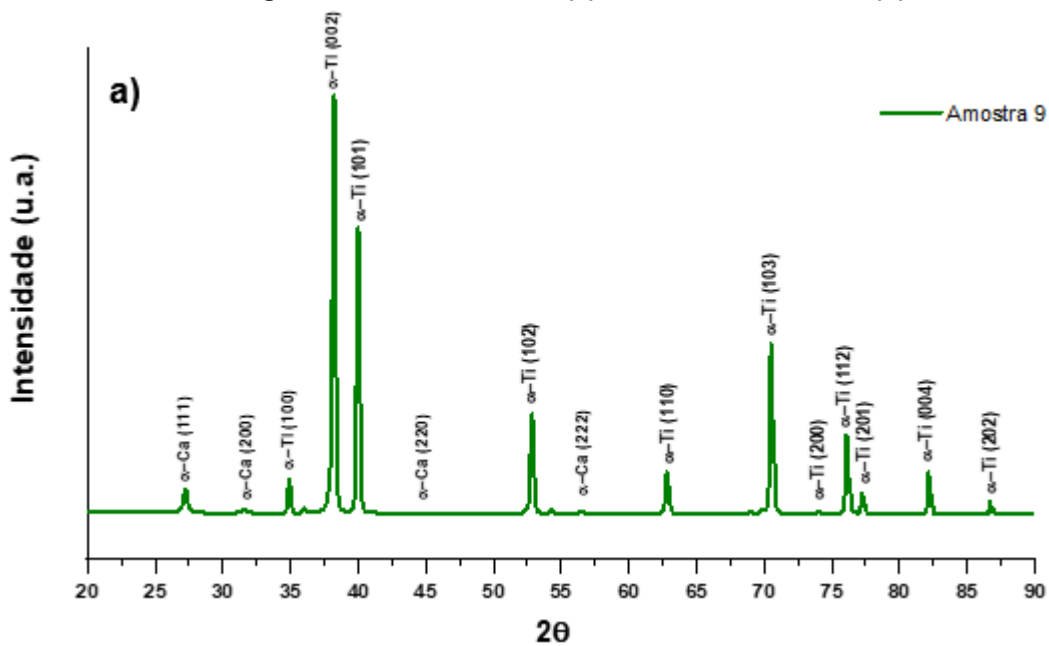
A presença do Oxigênio pode ser resultado da formação da estrutura da Hidroxiapatita. Da mesma forma, a presença de magnésio (Mg) pode ser atribuída aos reagentes utilizados na preparação da solução de 1,5 SBF.

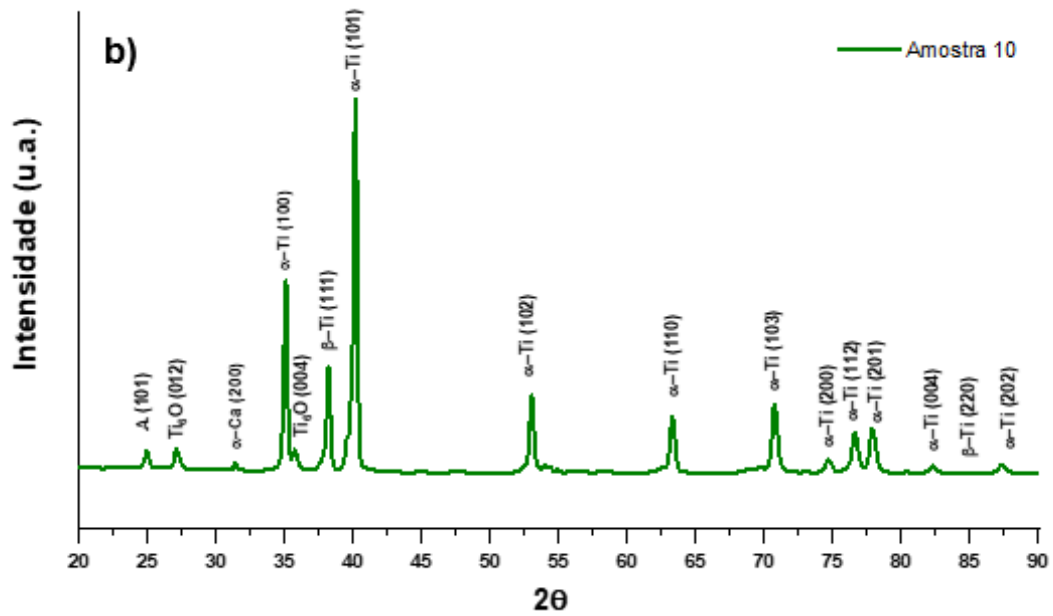
Apesar da expectativa pela formação de Hidroxiapatita sobre o substrato, que é o Fosfato de Cálcio mais estável e menos solúvel, a análise EDS indica a formação de apatita especificamente em substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI tratados por duplo ataque ácido, ativados pelo Tratamento Térmico, imersos em solução de Silicato de Sódio e recobertos biomimeticamente por 21 dias em SBF, pois a razão atômica Ca/P

observada foi inferior a 1,67. No entanto, é importante salientar que, em outros casos, a composição estável da apatita pode permitir uma razão ligeiramente estendida para aproximadamente 1,5.

Os resultados da microanálise semi-quantitativa por EDS, conforme apresentados nas Figuras 54 e 55, revelaram que a razão Ca/P (% atômica) não atingiu o valor de 1,67. No entanto, apresentou um valor superior a 1. Esse resultado é significativo, pois indica que o material pode ser adequado para uso como implante. Sendo assim, a composição observada sugere que o material de recobrimento possui características que podem ser adequadas para aplicações biomédicas, onde a estabilidade e a biocompatibilidade dos materiais são essenciais. Compostos cuja razão entre Ca/P seja menor que 1, não são apropriados para aplicações em biomateriais, pois tendem a ter alta solubilidade e se degradam com facilidade.

Gráfico 16 - Difratogramas das amostras 9 (a) Ti CP 2 e amostra 10 (b) Ti6Al4V ELI





Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 21 - Fases, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, grupo de simetria e fração volumétrica das amostras 9 e 10 (a) Ti CP 2 e (b) Ti6Al4V ELI

a) Nome	Fase	Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
		a	b	c			
Amostra 9	Ti_alfa	0,295	0,295	0,468	1102	P63/mmc	79,9
	Ca_alfa	0,562	0,562	0,562	1000	Fm-3m	2,5
	CaO	0,471	0,471	0,471	1000	F m -3 m	12,9
	TiO2 (Rutile)	0,458	0,458	0,295	1000	P 42/m n m	4,4
	TiO2 (Anatase)	0,376	0,376	0,976	1000	I 41/a m d	0,3
b) Nome	Fase	Parâmetros (nm)			Tamanho de cristalito (nm)	Grupo de Simetria	Fração volumétrica (%)
		a	b	c			
Amostra 10	Ti_alfa	0,292	0,292	0,467	719	P63/mmc	40,5
	Ca_alfa	0,563	0,563	0,563	500	Fm-3m	0,2
	TiO2 (Rutile)	0,459	0,459	0,295	482	P 42/m n m	5,0
	TiO2 (Anatase)	0,379	0,379	0,939	500	I 41/a m d	47,6
	TiO6	0,512	0,512	0,949	148	P 1	6,7

Fonte: Autoria própria (2023)

Pela análise dos perfis de difração de raios X das amostras 9 e 10, foi possível identificar as fases e as estruturas cristalinas presentes nas amostras à temperatura ambiente. Na amostra 9 (Ti CP 2), foram identificadas as fases Ti α , Ca α , CaO, TiO₂ (Rutile) e TiO₂ (Anatase) com os parâmetros correspondentes listados na Tabela 21

(a). Enquanto na amostra 10 (Ti6Al4V ELI), foram identificadas as fases Ti α , Ca α , TiO₂ (Rutile), TiO₂ (Anatase) e TiO₆, cujos parâmetros podem ser verificados na Tabela 21 (b).

Neste caso em específico, mesmo a caracterização por MEV/EDS ter apresentado dados da composição química, naquilo que rege a razão Ca/P condizente com Apatita, o DRX não detectou as fases para corroborar com a situação.

5 CONCLUSÃO

A análise utilizando microscopia e difração de raios X revelou que os substratos de Ti CP 2 e Ti6Al4V ELI apresentaram principalmente uma estrutura composta por fase α e fase $\alpha + \beta$, respectivamente. As etapas de tratamento que envolveram duplo ataque ácido e ataque básico alcalino demonstraram ser eficazes, resultando em um aumento da rugosidade superficial conforme o esperado.

Durante o processo, foi decidido ativar a superfície dos materiais por meio de tratamento térmico e utilização de Silicato de Sódio, com o objetivo de aprimorar a formação inicial de Fosfato de Cálcio sobre a superfície dos substratos durante o processo de incubação das amostras em SBF. Os resultados foram satisfatórios em ambos os casos.

Pelo método biomimético, observou-se a formação da camada de revestimento, confirmada por meio de análises por MEV/EDS e DRX. Foi constatado que as superfícies tratadas por duplo ataque ácido, ativação por Silicato de Sódio e tratamento térmico promoveram um revestimento uniforme, com composição química mais próxima do desejado para ambos os tipos de substratos.

Considerando o desenvolvimento e a análise das superfícies com tratamento de duplo ataque ácido e ataque básico, pode-se concluir que:

- a) Superfícies de implantes foram criadas por meio da modificação superficial utilizando ambas as técnicas;
- b) A modificação por duplo ataque ácido resultou em características morfológicas distintas em comparação com outras superfícies analisadas.

A formação do revestimento nas superfícies dos materiais ocorreu após a imersão em SBF. A detecção de apatita não foi evidenciada pela caracterização por difração de raios X, mesmo em amostras onde a presença de Cálcio e Fosfato foi detectada pela análise semiquantitativa por MEV/EDS. Neste caso, os substratos que demonstraram melhor eficiência em relação ao revestimento, tanto para o Ti CP 2 quanto para o Ti6Al4V ELI, foram aqueles tratados por duplo ataque ácido, tratamento térmico e por Silicato de Sódio, seguidos de incubação em SBF por 21 dias, conforme as análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- ABDAL-HAY, A.; *et al.* Magnesium-particle/polyurethane composite layer coating on titanium surfaces for orthopedic applications. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 555-568, 2019.
- ÁGREDA, C. G. Ticp e liga ti-13Nb-13Zr com diferentes tratamentos de superfície - teste in vitro e in vivo. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**, p. 8-30, 2013.
- ALMEIDA, P. C.; REIS, A. G. O titânio e suas ligas na implantodontia atual e sua caracterização diante das opções de tratamento de superfície. **ClipeOdonto**, v. 9, n. 1, p. 66-72, 2018.
- AL-QAHTANI, A. S.; *et al.* Influence of concentration levels of β -tricalcium phosphate on the physical properties of a dental adhesive. **Nanomaterials**, v. 12, n. 5, p. 1-12, 2022.
- AMORIM, M. O. D.; *et al.* Synthesis and characterization of natural hydroxyapatite extracted from pirarucu scales (Arapaima gigas). **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.
- ANDRADE, M. C. D.; *et al.* Microstructure of ceramic coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 11, n. 11, p. 751-755, 2000.
- ARISTÓTELES. A dúvida é o princípio da sabedoria. **Pensador**, [s. d.]. Disponível em: <https://www.pensador.com/frase/MTIzNzg>. Acesso em: 5 out. 2023.
- BAINO, F.; YAMAGUCHI, S. The use of simulated body fluid (SBF) for assessing materials bioactivity in the context of tissue engineering: review and challenges. **Biomimetics**, v. 5, n. 4, p. 1-19, 2020.
- BALAZIC, M.; KOPAC, J. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. **Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices**, p. 533-576, 2007.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 844-879, 2013.
- BOAVENTURA, T. P.; *et al.* Reuse of collagen and hydroxyapatite from the waste processing of fish to produce polyethylene composites. **Quimica Nova**, v. 43, n. 2, p. 168-174, 2020.
- CABALLERO, N.; *et al.* Kinetic analysis of lead removal by natural hydroxyapatite from aqueous solution in high concentration. **Materials Research**, v. 22, 2019.

- CAKIR, F.; *et al.* Performance assessment of biocompatible metals used in the treatment of femoral neck fractures. **ACS Applied Bio Materials**, v. 5, n. 6, p. 3013-3022, 2022.
- CANCIANI, E.; *et al.* Understanding the role of surface modification of randomized trabecular titanium structures in bone tissue regeneration: an experimental study. **Medicina Lithuania**, v. 58, n. 2, 2022.
- CARVALHO, D. R.; *et al.* Characterization and in vitro cytocompatibility of an acid-etched titanium surface. **Brazilian Dental Journal**, v. 21, n. 1, p. 3-11, 2010.
- CESCHINI, L.; *et al.* Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. **Wear**, v. 264, n. 1-2, p. 86-95, 2008.
- CHALLA, V. S. A.; *et al.* Reduced toxicity and superior cellular response of preosteoblasts to ti-6Al-7Nb alloy and comparison with ti-6Al-4V. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 101 A, n. 7, p. 2083-2089, 2013.
- CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 87, p. 1-57, 2015.
- CHO, S. A.; PARK, K. T. The removal torque of titanium screw inserted in rabbit tibia treated by dual acid etching. **Biomaterials**, v. 24, n. 20, p. 3611-3617, 2003.
- CHRCANOVIC, B. R.; MARTINS, M. D. Study of the influence of acid etching treatments on the superficial characteristics of Ti. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 373-380, 2014.
- CIVANTOS, A.; *et al.* Titanium coatings and surface modifications: toward clinically useful bioactive implants. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1245-1261, 2017.
- CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127-162, 2019.
- COPPLA, G. F; MESQUITA, D. O. **Ataque básico como uma estratégia de modificação da superfície do Ti CP e da liga Ti-6Al-4V para aplicações como biomateriais**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2022.
- COSTA, R. C.; *et al.* Extracellular biofilm matrix leads to microbial dysbiosis and reduces biofilm susceptibility to antimicrobials on titanium biomaterial: an in vitro and in situ study. **Clinical Oral Implants Research**, v. 31, n. 12, p. 1173-1186, 2020.
- DAVIS, R.; *et al.* A comprehensive review on metallic implant biomaterials and their subtractive manufacturing. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 120, n. 3-4, p. 1473-1530, 2022.

DESCAMPS, M.; *et al.* Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 7, p. 1263-1270, 2013.

DUCOS, P. C. D. Modelagem do comportamento de mini-implantes. **Instituto Militar de Engenharia**, 2010.

DURDU, S.; *et al.* Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 422-429, 2013.

DURDU, S.; *et al.* Characterization of AZ31 Mg Alloy coated by plasma electrolytic oxidation. **Vacuum**, v. 88, n. 1, p. 130-133, 2013.

DZHURINSKIY, D.; *et al.* Characterization and corrosion evaluation of TiO₂: n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, n. 1, p. 258-265, 2015.

EBRAHIMI, M.; *et al.* Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 1293-1312, 2017.

ELDEEB, Al. E.; *et al.* Biomaterials for tissue engineering applications and current updates in the field: a comprehensive review. **AAPS PharmSciTech**, v. 23, n. 7, 2022.

ELIAS, C. N.; *et al.* Mechanical and clinical properties of titanium and titanium-based alloys (Ti G2, Ti G4 cold worked nanostructured and Ti G5) for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1060-1069, 2019.

EZUGWU, E.; *et al.* Overview of the machining of titanium alloys. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, p. 487-506, 2017.

FIHRI, A.; *et al.* Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 347, p. 48-76, 2017.

GALVIS, O. A.; *et al.* Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, n. 1, p. 238-249, 2015.

GARCIA-PRIETO, A.; *et al.* Influence of porosity on the mechanical behaviour of single phase β -TCP ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6048-6053, 2017.

GEETHA, M.; *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: a review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.

GIL, L. F.; *et al.* The effect of controlled microrobotized blasting on implant surface texturing and early osseointegration. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 30, n. 7, p. 900-907, 2016.

HENCH, L. L. Bioactive glass bone grafts: history and clinical applications. **Handbook of Bioceramics and Biocomposites**, p. 1-11, 2015.

HENESS, G.; BEN-NISSAN, B. Innovative bioceramics. **Materials Forum**, v. 27, p. 104-114, 2004.

HSU, H. C.; *et al.* Effect of different post-treatments on the bioactivity of alkali-treated Ti-5Si alloy. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 28, n. 5, p. 503-514, 2017.

HUSSEIN, M. A.; *et al.* Wear characteristics of metallic biomaterials: a review. **Materials**, v. 8, n. 5, p. 2749-2768, 2015.

HWANG, I. J.; CHOE, H. C. Effects of Zn and Si ions on the corrosion behaviors of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy. **Applied Surface Science**, v. 477, p. 79-90, 2019.

IGE, O. O.; *et al.* Natural products: a minefield of biomaterials. **ISRN Materials Science**, v. 2012, p. 1-20, 2012.

IKEDAA, M.; *et al.* Recent studies and developments in titanium biomaterials. **MATEC Web of Conferences**, v. 321, p. 02004, 2020.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF STANDARDIZATION. ISO 25178-2: Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal Part 2: terms, definitions and surface texture parameters. **ISO**, 2012.

IWAYA, Y.; *et al.* Surface properties and biocompatibility of acid-etched titanium. **Dental Materials Journal**, v. 27, n. 3, p. 415-421, 2008.

JAMIL, M.; *et al.* Apatitic calcium phosphate/montmorillonite nano-biocomposite: in-situ synthesis, characterization and dissolution properties. **Heliyon**, v. 8, n. 8, p. e10042, 2022.

JARDIM, R. N.; *et al.* Fabrication and characterization of remineralizing dental composites containing hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 109, 2020.

JEONG, Y. H.; *et al.* Surface characteristics of nano-structured silicon/hydroxyapatite deposition onto the Ti-Nb-Zr alloy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 2, p. 1783-1786, 2016.

KASEEM, M.; CHOE, H. C. Triggering the hydroxyapatite deposition on the surface of PEO-coated Ti-6Al-4V alloy via the dual incorporation of Zn and Mg ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 819, 2020.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 102, p. 844-862, 2019.

KNIGHT, S. R.; *et al.* Total hip arthroplasty: over 100 years of operative history. **Orthopedic Reviews**, v. 3, n. 2, p. 16, 2011.

KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.; YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 24, n. 6, p. 721-734, 1990.

KOKUBO, T.; YAMAGUCHI, S. Simulated body fluid and the novel bioactive materials derived from it. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 107, n. 5, p. 968-977, 2019.

KOSSENKO, A.; *et al.* Effect of time on the formation of hydroxyapatite in PEO process with hydrothermal treatment of the Ti-6Al-4V Alloy1. **Glass Physics and Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 639-642, 2013.

KRZĄKAŁA, A.; *et al.* Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys. **RSC Advances**, v. 3, n. 43, p. 19725-19743, 2013.

KU, C. H.; *et al.* Effect of different Ti-6Al-4V surface treatments on osteoblasts behaviour. **Biomaterials**, v. 23, n. 6, p. 1447-1454, 2002.

KUROMOTO, N. K.; *et al.* Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Materials Characterization**, v. 58, n. 2, p. 114-121, 2007.

LAISNEY, J.; *et al.* Ligand-promoted surface solubilization of tio₂ nanoparticles by the enterobactin siderophore in biological medium. **Biomolecules**, v. 12, n. 10, p. 1-18, 2022.

LARIO, J.; *et al.* Surface modification of Ti-35Nb-10Ta-1.5Fe by the double acid-etching process. **Materials**, v. 11, n. 4, 2018.

LEE, D. K.; *et al.* Surface properties of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-alloy in phosphate-based electrolytes with the addition of sodium metasilicate. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 687, n. 1, p. 7-13, 2019.

LEI, L.; *et al.* Biphasic ceramic biomaterials with tunable spatiotemporal evolution for highly efficient alveolar bone repair. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 8, n. 35, p. 8037-8049, 2020.

LEITE, G. B.; *et al.* Relationship between 3d surface roughness parameters and wettability in titanium with micrometric and sub-micrometric grains sizes. **Revista Materia**, v. 25, n. 2, p. 1-8, 2020.

LIU, Y.; *et al.* The potential influence of high uric acid exposure on surface and corrosion susceptibility of pure titanium. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 33, n. 6, 2022.

LOIS, B.; *et al.* Influence of agitation on the growth of TiO₂ nanotubes on the surface of commercially pure titanium discs. **Revista Materia**, v. 26, n. 1, 2021.

LU, X.; *et al.* Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1165-1182, 2016.

LUGOVSKOY, A.; LUGOVSKOY, S. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 43, p. 527-532, 2014.

LV, Y.; *et al.* Microstructure, bio-corrosion and biological property of Ag-incorporated TiO₂ coatings: Influence of Ag₂O contents. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 22357-22367, 2019.

MAITZ, M. F.; *et al.* Bioactivity of titanium following sodium plasma immersion ion implantation and deposition. **Biomaterials**, v. 26, n. 27, p. 5465-5473, 2005.

MAN, H. C.; *et al.* Adhesion study of pulsed laser deposited hydroxyapatite coating on laser surface nitrided titanium. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 18, p. 5496-5501, 2009.

MARTIN, J.; *et al.* Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 221, p. 70-76, 2013.

MATYKINA, E.; *et al.* In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1255-1264, 2016.

MATYKINA, E.; *et al.* Transmission electron microscopy of coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 4, p. 1356-1366, 2009.

MOHD PU'AD, N. A. S.; *et al.* Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. **Heliyon**, v. 5, n. 5, 2019.

MOHEDANO, M.; *et al.* Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings: the role of the composition, microstructure, and electrochemical stability. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 101, n. 8, p. 1524-1537, 2013.

MOHER, D.; *et al.* Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: the PRISMA statement. **Journal of clinical epidemiology**, v. 62, n. 10, p. 1006-1012, 2009.

- MONTAZERI, M.; *et al.* Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 16, p. 7268-7275, 2011.
- MUHAFTEL, F.; *et al.* Characteristics of multi-layer coatings synthesized on Ti6Al4V alloy by micro-arc oxidation in silver nitrate added electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 308-315, 2016.
- MURUGESAN, M.; *et al.* Nano-hydroxyapatite (HAp) and hydroxyapatite/platinum (HAp/Pt) core shell nanorods: development, structural study, and their catalytic activity. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 1, p. 268-280, 2021.
- NECULA, B. S.; *et al.* An electron microscopical study on the growth of TiO₂-Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 6, p. 2751-2757, 2011.
- NETO, F. F.; *et al.* Evaluation of bone repair in the mandible of rabbits using biphasic calcium phosphate micro-macroporous hydroxyapatite bioceramics and beta-tricalcium phosphate. **Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada**, v. 19, n. 1, 2019.
- NIINOMI, M. Metals for biomedical devices. **Metals for Biomedical Devices**, p. 1-559, 2019.
- OLIVEIRA, M.; *et al.* Titanium bioactive surface formation via alkali and heat treatments for rapid osseointegration. **Materials Research**, v. 24, n. 5, 2021.
- NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 33, n. 3, p. 477, 2002.
- ORSINI, G.; *et al.* Surface analysis of machined versus sandblasted and acid-etched titanium implants. **The International journal of oral & maxillofacial implants**, v. 15, n. 6, p. 779-84, 2000.
- OU, K. L.; *et al.* Effect of collagen on the mechanical properties of hydroxyapatite coatings. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 4, p. 618-624, 2011.
- PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. Biomaterials principles and applications. **CRC Press**, p. 264, 2002.
- PARK, S. Y.; *et al.* Hydroxyapatite deposition on micropore-formed Ti-Ta-Nb alloys by plasma electrolytic oxidation for dental applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 294, p. 15-20, 2016.
- PIERFELICE, T. V.; *et al.* Nanoporous titanium enriched with calcium and phosphorus promotes human oral osteoblast bioactivity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 10, 2022.

PIRES, A. L. R.; *et al.* Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PUPO, Y. M.; *et al.* Effect of hydroxyapatite microspheres, amoxicillin-hydroxyapatite and collagen-hydroxyapatite composites on human dental pulp-derived mesenchymal stem cells. **Materials**, v. 14, n. 24, 2021.

QIU, C.; *et al.* Preparation and application of calcium phosphate nanocarriers in drug delivery. **Materials Today Bio**, v. 17, 2022.

RACOVITA, A. D. Titanium dioxide: structure, impact, and toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 9, 2022.

RAFIEERAD, A. R.; *et al.* Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: a review paper. **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p. 397-413, 2015.

REINKE, S. J.; *et al.* Biomaterial: concepts and basics properties. **European International Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 2, p. 2304-9693, 2020.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, F. Á. Biomaterials in orthopaedic surgery. **ASM International**, 2009.

RONOH, K.; *et al.* Advances in sustainable grinding of different types of the titanium biomaterials for medical applications: a review. **Biomedical Engineering Advances**, v. 4, n. July, 2022.

SALEH, I. M.; *et al.* Adhesion of endodontic sealers: scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. **Journal of Endodontics**, v. 29, n. 9, p. 595-601, 2003.

SANLI, I.; ARTS, J. J. C.; GEURTS, J. Clinical and radiologic outcomes of a fully hydroxyapatite-coated femoral revision stem: excessive stress shielding incidence and its consequences. **Journal of Arthroplasty**, v. 31, n. 1, p. 209-214, 2016.

SANTIAGO-MEDINA, P.; *et al.* The effects of micro arc oxidation of gamma titanium aluminide surfaces on osteoblast adhesion and differentiation. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 25, n. 6, p. 1577-1587, 2014.

SANTOS-COQUILLAT, A.; *et al.* In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 347, p. 358-368, 2018a.

SANTOS-COQUILLAT, A.; *et al.* Tailoring of antibacterial and osteogenic properties of Ti6Al4V by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 454, p. 157-172, 2018b.

SEDELNIKOVA, M. B.; *et al.* Zn-, Cu- or Ag-incorporated micro-arc coatings on titanium alloys: Properties and behavior in synthetic biological media. **Surface and Coatings Technology**, v. 369, p. 52-68, 2019.

SHENG, X.; *et al.* Advanced surface modification for 3D-printed titanium alloy implant interface functionalization. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 10, n. March, p. 1-25, 2022.

SHIN, K. R.; *et al.* Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. SUPPL. 1, 2011.

SHIN, K. R.; *et al.* Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 574-582, 2015.

SHOKOUHFAR, M.; *et al.* 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**, v. 258, n. 7, p. 2416-2423, 2012.

SILVA, G. V. F.; *et al.* Evaluation of the influence of machining variables on the surface condition after titanium alloys milling. **Revista Materia**, v. 27, n. 2, 2022.

SINHORETI, M. A. C.; *et al.* Biomateriais na odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, v. 67, n. 3, p. 178-86, 2013.

SOUZA, A. S.; *et al.* Bone regeneration around implants with modified surface by acid conditioning with the fluoride ions deposition. **Journal of Osseointegration**, v. 12, n. 3, p. 222-228, 2020.

SONG, W. H.; *et al.* Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coatings formed by micro-arc oxidation. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 88, n. 1, p. 246-254, 2009.

SONNTAG, R.; *et al.* Fatigue performance of medical Ti6Al4V alloy after mechanical surface treatments. **PLoS ONE**, v. 10, n. 3, 2015.

SPAŁEK, J.; *et al.* Biocompatible materials in otorhinolaryngology and their antibacterial properties. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 5, 2022.

STODDART, A. *et al.* The evolution of biomaterials. **Nature Materials**, v. 8, n. 6, p. 444-445, 2009.

SUL, Y. T.; *et al.* Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. **Biomaterials**, v. 23, n. 2, p. 491-501, 2002.

SUWARDI, A.; *et al.* Machine learning-driven biomaterials evolution. **Advanced Materials**, v. 34, n. 1, 2022.

TAKESUE, S.; *et al.* Effect of pre-treatment with fine particle peening on surface properties and wear resistance of gas blow induction heating nitrided titanium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 359, p. 476-484, 2019.

THUKKARAM, M.; *et al.* Antibacterial activity of a porous silver doped TiO₂ coating on titanium substrates synthesized by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 500, 2020.

TOURI, M.; *et al.* Additive Manufacturing of Biomaterials – The Evolution of Rapid Prototyping. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 2, 2019.

TÜRK, S.; *et al.* A comparison of pretreatments on hydroxyapatite formation on Ti by biomimetic method. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 54, n. 3, p. 533-543, 2018.

VALLET-REGÍ, M. Evolution of biomaterials. **Frontiers in Materials**, v. 9, 2022.

VAN HENGEL I. A. J.; *et al.* Selective laser melting porous metallic implants with immobilized silver nanoparticles kill and prevent biofilm formation by methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. **Biomaterials**, v. 140, p. 1-15, 2017.

VAN HENGEL, I. A. J.; *et al.* The effects of plasma electrolytically oxidized layers containing Sr and Ca on the osteogenic behavior of selective laser melted Ti6Al4V porous implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 124, 2021.

VILLA, M.; *et al.* Microstructural modeling of the $\alpha + \beta$ phase in Ti-6Al-4V: A diffusion-based approach. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 50, n. 6, p. 2898-2911, 2019.

VINICIUS, G.; *et al.* Evaluation of the influence of machining variables on the surface condition after titanium alloys milling. **Revista Materia**, v. 27, n. 2, 2022.

WAGONER JOHNSON, A. J.; HERSCHLER, B. A. A review of the mechanical behavior of CaP and CaP/polymer composites for applications in bone replacement and repair. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 16-30, 2011.

WANG, R.; *et al.* Porous construction and surface modification of titanium-based materials for osteogenesis: a review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 10, p. 1-19, 2022.

WANG, Y.; *et al.* Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. **Materials and Design**, v. 85, p. 640-652, 2015.

WU, B.; *et al.* Nanostructured titanium implant surface facilitating osseointegration from protein adsorption to osteogenesis: the example of TiO₂ NTAs. **International Journal of Nanomedicine**, v. 17, p. 1865-1879, 2022

YANG, G. I.; *et al.* Bone responses to titanium implants surface-roughened by sandblasted and double etched treatments in a rabbit model. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology**, v. 106, n. 4, p. 516-524, 2008.

YAO, Z.; *et al.* Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply. **Corrosion Science**, v. 53, n. 6, p. 2253-2262, 2011.

YEROKHIN, A.; *et al.* In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca- and P-containing coatings on Ti. **Surface and Coatings Technology**, v. 301, p. 54-62, 2016.

YEROKHIN, A. L.; *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2-3, p. 73-93, 1999.

YU, J. M.; CHOE, H. C. Mg-containing hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V alloy for dental materials. **Applied Surface Science**, v. 432, p. 294-299, 2018.

ZHANG, S.; *et al.* Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, p. 6350-6354, 2006.

ZHAO, J.; *et al.* Biomimetic deposition of hydroxyapatite by mixed acid treatment of titanium surfaces. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 2552-2555, 2015.

ZHAO, Q.; *et al.* Antibacterial and osteogenic activity of a multifunctional microporous coating codoped with Mg, Cu and F on titanium. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 7, n. 14, p. 2284-2299, 2019.

ZHAO, W.; *et al.* Rapid evaluation of bioactive Ti-based surfaces using an in vitro titration method. **Nature Communications**, v.10, 2019.

ZHOU, L.; *et al.* Preparation of biomedical Ag incorporated hydroxyapatite/titania coatings on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation. **Chinese Physics B**, v. 23, n. 3, 2014.