

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**DYANNI MANHÃES BARBOSA**

**ANÁLISE DA CORRELAÇÃO ENTRE A RUGOSIDADE E A RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DO TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO GRAU 4**

**RIO DE JANEIRO  
2021**

DYANNI MANHÃES BARBOSA

ANÁLISE DA CORRELAÇÃO ENTRE A RUGOSIDADE E A RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DO TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO GRAU 4

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,  
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre  
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias, D.C.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Manhães Barbosa, Dyanni.

Análise da correlação entre a rugosidade e a resistência à corrosão do titânio comercialmente puro Grau 4 / Dyanni Manhães Barbosa. – Rio de Janeiro, 2021.

84 f.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

1. Ti cp. 2. Implantes. 3. Ataque ácido. 4. Rugosidade. 5. Molhabilidade. 6. Corrosão. i. Nelson Elias, Carlos (orient.) ii. Título

**DYANNI MANHÃES BARBOSA**

**Análise da correlação entre a rugosidade e a resistência à  
corrosão do titânio comercialmente puro Grau 4**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

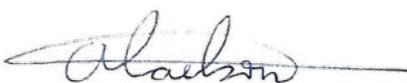
Orientador(es): Carlos Nelson Elias.

Aprovada em 7 de dezembro de 2021, pela seguinte banca examinadora:



---

Prof. Carlos Nelson Elias - D.C. do IME - Presidente



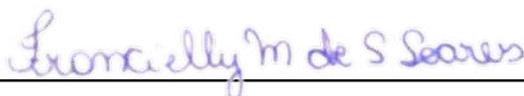
---

Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.C. do IME



---

Prof. Ana Isabel de Carvalho Santana - D.C. da UEZO



---

Francielly Moura de Souza Soares - D.C. do IME

---

Rio de Janeiro

2021

*Este trabalho é dedicado ao meu avô Geraldo e à minha tia Ana, que com certeza estão em festa no céu pela minha conquista.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre comigo e por ter me dado forças para ter conseguido chegar ao fim dessa longa caminhada.

Aos meus pais, Jorge e Élbina, por terem me apoiado, por serem meu alicerce, por terem compreendido meus momentos de ausência e por me amarem incondicionalmente. Agradeço também à minha irmã, Letícia, por ser minha amiga e companheira de todas as horas.

Ao meu namorado, Otávio, por ter sido paciente e amável em todos os momentos.

Ao meu professor orientador, Carlos Nelson Elias, por ter me direcionado e por ter sido presente ao longo dessa jornada.

À empresa Conexão Sistemas e Próteses, por ter fornecido o material para que este trabalho pudesse ser feito.

Aos amigos que fiz no início do mestrado, Juliana, Tito, Aquiles e Fernanda, por formarem o melhor grupo de estudos, por serem sempre presentes e dispostos a ajudar. Agradeço também aos amigos que fui conhecendo ao longo dessa caminhada, especialmente Michelle e Suzana. Obrigada a todos por simplesmente existirem. Com certeza são amigos que levarei para a vida toda.

Agradeço ao grupo do LabBiomat por toda troca de experiências e amizade, especialmente às amigas Ivi, Francielly, Paloma e Thays. Muito obrigada pelas sugestões, acolhimento, incentivo, apoio nos momentos difíceis, pelas horas de estudo e reuniões, por me ensinarem muito além da vida acadêmica. São amigas que sei que estarão sempre presentes. Muito obrigada pela amizade!

Às minhas queridas amigas da UFF e de Campos, por entenderem minha ausência e por terem estado junto comigo, mesmo que à distância, em todos os momentos.

Muito obrigada!

*“Onde quer que haja mulheres e homens,  
há sempre o que fazer,  
há sempre o que ensinar,  
há sempre o que aprender.”  
(Paulo Freire)*

## RESUMO

Os tratamentos de superfície em implantes dentários foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar o desempenho destes biomateriais, diminuindo o tempo de osseointegração. Neste trabalho foi utilizado o tratamento de ataque ácido, utilizando-se ácidos sulfúrico e clorídrico, na superfície de implantes de Ti comercialmente puro grau 4. O objetivo do presente trabalho é caracterizar a morfologia da superfície de amostras de Ti comercialmente puro grau 4 (Ti cp, ASTM F67), utilizadas como implantes dentários, submetidas ao tratamento com ácidos e analisar a influência da rugosidade na resistência à corrosão do filme de óxido formado na superfície do titânio. As metodologias utilizadas para fazer os ensaios foram: microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia, molhabilidade, rugosidade antes e após os ensaios de corrosão, análises eletroquímicas e testes estatísticos. Os resultados obtidos foram as micrografias que apontaram existência de um filme de óxido, com cavidades, que são ideais para adesão celular, porém algumas condições apresentaram micro-pites. Além das micrografias, outro resultado foi a molhabilidade que mostrou que a amostra mais hidrofílica foi a T60t80. Também foi obtido os valores de rugosidade, e foi possível observar que para a temperatura de 80 °C todos os valores excederam àqueles considerados ideais para a adesão celular. Além disso, também ficou claro que não se deve utilizar o parâmetro Ra sozinho, pois ele pode refletir em análises equivocadas e que a temperatura de tratamento é mais importante que o tempo, como foi confirmado pelas análises estatísticas. Por fim, nas análises eletroquímicas, a condição que apresentou melhor resistência à corrosão foi T70t40, que também apresentou valores de molhabilidade e rugosidade dentro do esperado.

**Palavras-chave:** Ti cp. Implantes. Ataque ácido. Rugosidade. Molhabilidade. Corrosão.

## ABSTRACT

Surface treatments on dental implants were developed with the aim of improving the performance of these biomaterials, reducing the time of osseointegration. In this work, the acid-etching treatment was chosen as the surface treatment and the acids used were sulfuric and hydrochloric acids, on the surface of commercially pure grade 4 Ti implants. The aim of the present work is to characterize the surface morphology of commercially pure grade 4 Ti samples (cp Ti, ASTM F67), used as dental implants, submitted to acid-etching treatment and to analyze the influence of roughness on the corrosion resistance of the oxide film formed on the titanium surface. The methodologies used to carry out the tests were: scanning electron microscopy to analyze morphology, wettability, roughness before and after corrosion tests, electrochemical analyses and statistical tests. The results obtained were the micrographs that showed the existence of an oxide film, with cavities, which are ideal for cell adhesion, but some conditions showed micro-pits. In addition, another result was the wettability which showed that the most hydrophilic sample was the condition T60t80. The roughness values were also obtained, and it was possible to observe that for a temperature of 80 °C all values exceeded those considered ideal for cell adhesion. In addition, it was also clear that the Ra parameter should not be used alone, as it could lead to erroneous analyses and the treatment temperature is more important than time, as confirmed by the statistical analyses. Finally, in the electrochemical analyses, the condition that presented the best corrosion resistance was T70t40, which also presented wettability and roughness values within the expected range.

**Keywords:** Cp Ti. Implants. Acid-etching. Roughness. Wettability. Corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração da interação que ocorre na interface entre o óxido de titânio e o osso para dar origem ao processo de osseointegração (1). . . . .	21
Figura 2 – Ilustração do fenômeno da osseointegração (Pereira et al., 2018). . . . .	22
Figura 3 – Dissociação do grupo hidroxila na superfície no metal. Adaptada de (2). . . . .	26
Figura 4 – Ângulo de contato entre a superfície e o líquido. . . . .	30
Figura 5 – Ângulo de contato aparente em uma superfície real com rugosidade inerente e o líquido. Adaptada de Laurén (3) . . . . .	31
Figura 6 – Ângulo de contato das superfícies (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + fluoretos e (C) tratamento com ácido + Ca e Mg (Maximo et al., 2016). . . . .	34
Figura 7 – Morfologias das superfícies dos implantes. (A) Tratamento com solução ácida; (B) solução ácida e tratamento com flúor e (C) solução ácida e tratamento com cálcio e magnésio, (4). . . . .	37
Figura 8 – Exemplos de curvas de polarização do Ti cp. . . . .	39
Figura 9 – Interações na superfície do óxido de Ti em contato com água (5). . . . .	40
Figura 10 – Excelente resistência à corrosão e baixa toxicidade do titânio baseada em sua alta atividade. Adaptada de (2). . . . .	41
Figura 11 – Diagrama esquemático da camada da reação eletroquímica formada na superfície do Ti. Os elétrons ( $e^-$ ) vêm da saliva e os íons metálicos ( $M^+$ ) do Ti. Adaptada de (6). . . . .	42
Figura 12 – Organograma . . . . .	43
Figura 13 – Exemplo das amostras utilizadas nos experimentos. . . . .	44
Figura 14 – Esquema da célula eletrolítica utilizada para as análises de corrosão. . . . .	46
Figura 15 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 60 °C. (A) a (C) têm magnificação de 500x e as imagens de (D) a (F) têm magnificação de 5000x. (A) e (D) tempo de 40 min. (B) e (E) tempo de 60 min. (C) e (F) tempo de 80 min. . . . .	48
Figura 16 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 60 °C e 80 min. (A) apresenta magnificação de 5000 x e (B) apresenta magnificação de 30000 x. . . . .	49
Figura 17 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 80 °C. (A) a (C) magnificação de 1000x e as imagens de (D) a (F) têm magnificação de 10000x. (A) e (D) tempo de 40 min. (B) e (E) tempo de 60 min. (C) e (F) tempo de 80 min. . . . .	50

Figura 18 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 80 °C. (A) a (C) magnificação de 1000x e (D) a (F) magnificação de 10000x. (A) e (D) tempo de 40 min. (B) e (E) tempo de 60 min. (C) e (F) tempo de 80 min. . . . .	51
Figura 19 – Ângulo de contato (barras) x Temperatura x Energia de superfície (linhas pontilhadas). . . . .	53
Figura 20 – Perfis de rugosidade das amostras tratadas a (A) T60t40, (B) T60t60, (C)T60t80, (D)T70t40, (E) T70t60, (F) T70t80, (G) T80t40, (H)T80t60, (I)T80t80. . . . .	55
Figura 21 – Ângulo de contato (barras) x Temperatura x Rugosidade Ra (linhas pontilhadas). . . . .	57
Figura 22 – Teste de Tukey para Ra antes do ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis, (B) 70 °C e tempos variáveis e (C) 80 °C e tempos variáveis. . . . .	58
Figura 23 – Teste de Tukey para Ra antes do ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis, (B) 60 min e temperaturas variáveis e (C) 80 min e temperaturas variáveis. . . . .	58
Figura 24 – Teste de Tukey para Rz antes do ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min), (B) 70 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min) e (C) 80 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min). . . . .	59
Figura 25 – Teste de Tukey para Rz antes do ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C), (B) 60 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C) e (C) 80 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C). . . . .	60
Figura 26 – Teste de Tukey para Ra após ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min), (B) 70 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min) e (C) 80 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min). . . . .	61
Figura 27 – Teste de Tukey para Ra após ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C), (B) 60 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C) e (C) 80 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C). . . . .	61
Figura 28 – Teste de Tukey para Rz após ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min), (B) 70 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min) e (C) 80 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min). . . . .	62

Figura 29 – Teste de Tukey para Rz após ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C), (B) 60 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C) e (C) 80 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C).	62
Figura 30 – Teste de Tukey para Ra antes e após o ensaio de corrosão com tempo fixo em 40 min e temperaturas variáveis para (A) Ra e (B) Rz.	63
Figura 31 – Teste de Tukey para Ra antes e após o ensaio de corrosão com tempo fixo em 60 min e temperaturas variáveis.	64
Figura 32 – Teste de Tukey para Ra antes e após o ensaio de corrosão com tempo fixo em 80 min e temperaturas variáveis.	65
Figura 33 – OCP para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 60 °C em 40, 60 e 80 min.	67
Figura 34 – OCP para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 70 °C em 40, 60 e 80 min.	68
Figura 35 – OCP para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 80 °C em 40, 60 e 80 min.	69
Figura 36 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 60 °C em 40, 60 e 80 min.	70
Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 70°C em 40, 60 e 80 min.	71
Figura 38 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 80°C em 40, 60 e 80 min.	72
Figura 39 – Comparação das melhores curvas de polarização das amostras tratadas.	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do Ti cp de acordo com a composição química (ASTM F67-13 (7)) . . . . .	21
Tabela 2 – Dados de simulação atomística e valores calculados por Zhang e Banfield (8) . . . . .	23
Tabela 3 – Dados dos procedimentos de jateamento e ataque ácido associados à rugosidade e molhabilidade do titânio. Adaptado de Souza et al. (9) . .	30
Tabela 4 – Energia de superfície . . . . .	33
Tabela 5 – Ângulo de contato das superfícies (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + fluoretos e (C) tratamento com ácido + Ca e Mg, (4) . . . . .	34
Tabela 6 – Média e desvio padrão de Ra e Rq das superfícies (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + fluoretos e (C) tratamento com ácido + Ca e Mg, (4) . . . . .	37
Tabela 7 – Média e desvio padrão (DP) dos ângulos de contato (°) das amostras com tratamento pelo modelo de Young . . . . .	52
Tabela 8 – Média e desvio padrão (DP) da energia de superfície (mJ/mm <sup>2</sup> ) pelo modelo de Young das amostras com tratamento . . . . .	52
Tabela 9 – Ângulo de contato corrigido pelo modelo de Wenzel das amostras com tratamento . . . . .	52
Tabela 10 – ANOVA para temperatura fixa e tempos variáveis . . . . .	53
Tabela 11 – ANOVA para tempo fixo e temperaturas variáveis . . . . .	53
Tabela 12 – Média e desvio padrão de 5 parâmetros de rugosidade (Ra, rms, PV, Rz e R3z) antes do ensaio de corrosão . . . . .	56
Tabela 13 – Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade medidos após o ensaio de corrosão . . . . .	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
Fase $\alpha$	Fase alpha do Ti até 882 °C
Fase $\beta$	Fase beta do Ti acima de 882 °C
IME	Instituto Militar de Engenharia
ISQ	Coefficiente de estabilidade de Implante
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	Potencial de Circuito Aberto
SAE	Superfície Jateada e com Ataque Ácido
Ti cp	Titânio comercialmente puro
TiG4	Titânio grau 4 comercialmente puro

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Gamma$	Energia livre de superfície
$c$	Capacidade calorífica
$h$	Entalpia
$\theta$	Ângulo de contato da molhabilidade

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
2.0.1	OBJETIVOS GERAIS	19
2.0.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>20</b>
3.0.1	BIOMATERIAIS METÁLICOS	20
3.0.2	O TITÂNIO E SUAS LIGAS	20
3.0.2.1	TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO (TI CP)	21
3.0.3	CARACTERÍSTICAS DA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO	22
3.1	TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NO TITÂNIO	26
3.2	ATAQUE ÁCIDO	28
3.3	MOLHABILIDADE	30
3.4	RUGOSIDADE	35
3.5	RESISTÊNCIA DO TITÂNIO À CORROSÃO	37
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>43</b>
4.1	MATERIAIS	43
4.2	MÉTODOS	43
4.2.1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	43
4.2.2	ATAQUE ÁCIDO	44
4.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
4.2.4	MOLHABILIDADE	45
4.2.5	RUGOSIDADE	45
4.2.6	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	46
4.2.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>48</b>
5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
5.2	MOLHABILIDADE	51
5.3	RUGOSIDADE	54
5.4	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	65
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>76</b>

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>77</b>
--------------------	-----------

# 1 INTRODUÇÃO

O termo biomaterial recebeu diversas definições ao longo do tempo. A definição recente, segundo o *Biomaterials Journal* (10) é “substância que foi produzida para ter uma forma, onde é usada diretamente, sozinha ou como parte de um sistema complexo, através do controle de interações com componentes do sistema vivo, em qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico”.

Na classe dos biomateriais destacam-se os metais e suas ligas, os cerâmicos, os polímeros e os compósitos os quais são usados nas mais diversas aplicações. Os metais ganham destaque pois representam cerca de 80% dos biomateriais utilizados em implantes graças a sua biocompatibilidade para aplicações específicas (11). Entende-se como biocompatibilidade a habilidade do material, que pode ser sintético ou natural, responder de forma adequada aos estímulos celulares e teciduais e de realizar sua função sem que haja efeito deletério ao paciente, ou seja, capacidade do material interagir com o organismo sem induzir resposta imunológica adversa.

Entre as ligas metálicas, as ligas de aço inoxidável (ASTM F138), ligas à base de Cr-Co (ASTM F75), Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V (ASTM F136), titânio comercialmente puro (ASTM F67, Ti cp) são as mais usadas. No caso do Ti e suas ligas, eles podem ser empregados em próteses ortopédicas e cardiológicas, implantes odontológicos, placas e parafusos para fixação de fraturas ósseas, entre outros e instrumento cirúrgico (11, 12). Há inúmeros estudos que visam o desenvolvimento de ligas metálicas para serem utilizadas como biomaterial para minimizar os efeitos deletérios causados pela liberação de alguns elementos de liga quando em contato com os fluidos corpóreos e melhorar as propriedades mecânicas.

Sabe-se que o Ti é um excelente biomaterial devido à combinação de boas propriedades mecânicas (baixo módulo de elasticidade), alta resistência à corrosão, baixa densidade ( $4,51 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e elevada biocompatibilidade quando comparado a outros metais. Mas o maior interesse no Ti e suas ligas é devido à sua capacidade de osseointegrar. Segundo Bränemark et al. (13), a osseointegração pode ser compreendida como uma conexão direta e funcional entre o osso saudável e a superfície do implante que é capaz de suportar as forças mastigatórias. Contudo, esta definição foi feita utilizando microscópio óptico, que era a tecnologia disponível na época, e não havia evidência biológica que mostrasse o contato direto e total entre osso e implante.

A definição de osseointegração na odontologia, assim como a definição de biomaterial, foi mudando ao longo dos anos devido aos avanços tecnológicos. Hoje, a osseointegração pode ser compreendida pela interação entre as proteínas das células da matriz extracelular e

do óxido de titânio na superfície do implante. Esta interação permite que ocorra a adsorção e absorção das proteínas, as quais se espalham na superfície do substrato e crescem formando células mesenquimais, para então depois se diferenciarem em osteoblastos, indicando o sucesso do implante. Estas interações dependem do acabamento, morfologia, composição química, molhabilidade e rugosidade da superfície do implante.

O mecanismo desejado da interação do organismo com a superfície dos implantes dentários é a osseointegração do biomaterial. Entre os diversos biomateriais disponíveis no mercado, os que apresentam osseointegração são o Ti, Nb e Ta. Entre eles, o Ti é o que apresenta a maior viabilidade técnica e econômica.

Para melhorar o processo de osseointegração dos implantes vários tratamentos de superfícies foram desenvolvidos. Alguns com elevado sucesso, como o tratamento químico com ácidos, jateamento, anodização, quando comparados aos implantes que não sofreram modificação na superfície (14).

O objetivo dos tratamentos da superfície dos implantes é aumentar a área superficial do substrato para se ter maior adesão de proteínas, proliferação celular e melhorar a osseointegração. O que se deseja neste processo é a ligação e o crescimento de células ósseas (osteoblastos) na superfície do implante através de uma interface de proteoglicanos e glicoproteínas para melhorar as estabilidades primária, secundária e terciária. Superfície com elevada ou baixa rugosidades podem ser prejudiciais para o crescimento dos osteoblastos. Por isso, deseja-se uma superfície com rugosidade média, uniforme e da ordem de 1,0 - 1,5  $\mu\text{m}$ . Independentemente do tratamento da superfície e da morfologia do implante, o óxido de titânio rutilo e anatase são os responsáveis pela osseointegração. A grande dificuldade em estudar a influência do óxido de titânio na osseointegração está no isolamento das variáveis que caracterizam a superfície e na análise de uma delas por vez. Por isso, há a necessidade de se realizar estudos que englobam pelo menos duas variáveis mantendo as outras fixas. Em geral, se o controle do desempenho do implante dentário relacionado à topografia da superfície for necessário, a rugosidade é o principal parâmetro a ser analisado.

O objetivo do presente trabalho é analisar a influência da rugosidade e da molhabilidade na resistência à corrosão do titânio cp grau 4 submetido a ataque ácido nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C e nos tempos de 40,60 e 80 min, totalizando 9 condições de tratamento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.0.1 Objetivos Gerais

Caracterizar a morfologia da superfície de amostras de Ti comercialmente puro grau 4 (ASTM F67) submetidas ao tratamento com ácidos e analisar a influência dos tratamentos da superfície na rugosidade, na molhabilidade e na resistência à corrosão do filme de óxido formado na superfície do titânio.

### 2.0.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a morfologia de amostras de Ti G4 fabricadas e posteriormente tratadas quimicamente, usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e interferometria.
- Comparar as morfologias com amostras tratadas.
- Realizar ensaios de molhabilidade para quantificar o ângulo de contato e a energia de superfície.
- Realizar ensaios de corrosão (medidas de OCP e polarização potenciodinâmica).
- Quantificar a rugosidade da superfície antes e após o ensaio de corrosão.
- Analisar a influência da rugosidade na resistência à corrosão.
- Avaliar os efeitos dos tratamentos (diferentes tempos e temperaturas) na resistência à corrosão.

## 3 REVISÃO DE LITERATURA

### 3.0.1 Biomateriais Metálicos

Os metais e suas ligas são os biomateriais mais utilizados devido à sinergia entre suas excelentes propriedades mecânicas e a biocompatibilidade. Estes materiais podem desempenhar funções temporárias ou permanentes, como por exemplo fios ortodônticos, próteses ortopédicas, implantes odontológicos, stents coronários, entre outros. Para que possam desempenhar corretamente sua função, os biomateriais não podem causar reação adversa ao organismo do hospedeiro. Portanto, é requerido o emprego de metais que não liberem elementos tóxicos. Além disto, os biomateriais metálicos devem ter boa resistência à corrosão e a combinação entre alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, que ainda é um desafio (15).

### 3.0.2 O Titânio e suas ligas

A resistência à corrosão do titânio é uma característica destacável para aplicações como biomateriais. Quando em contato com meios oxidantes, é capaz de reagir rapidamente com o  $O_2$  formando uma fina e densa camada de passivação de óxido estável que funciona como barreira para a corrosão destes materiais. É importante ressaltar que a camada de óxido não fragiliza a estrutura metálica. A diferença do óxido de titânio para os outros óxidos metálicos é que ele possui caráter anfótero, ou seja, permite a formação de cargas tanto positivas quanto negativas quando em contato com a água e com os fluidos corporais pois ele realiza a quebra das ligações atômicas, formando uma camada iônica (1). Esta camada interage com as proteínas plasmáticas, integrinas, fibrinas, entre outras proteínas presentes no fluido corporal que também possuem cargas elétricas. Esta interação é representada na Figura 1.

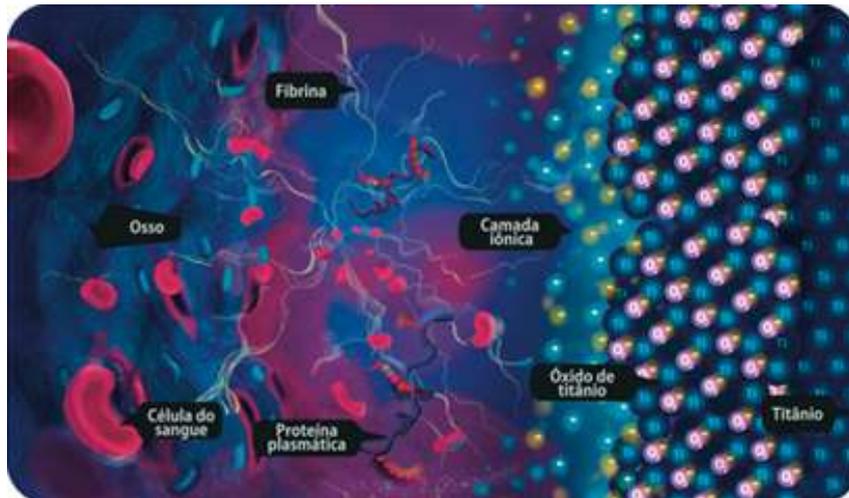


Figura 1 – Ilustração da interação que ocorre na interface entre o óxido de titânio e o osso para dar origem ao processo de osseointegração (1).

Apesar do elevado custo da produção do titânio, as boas propriedades mecânicas, a excelente resistência à corrosão e sua baixa densidade, quando comparado a outros metais, são fatores que motivam o desenvolvimento do Ti e suas ligas para aplicações nas indústrias química, aeroespacial, médica e odontológica.

Para uso biomédico do Ti existem normas específicas que especificam as composições químicas e as propriedades das ligas, como a ASTM F67-13 (7) e ASTM-F136 que especificam o Ti e a liga Ti-6Al-4V para aplicações em implantes cirúrgicos, respectivamente.

Tabela 1 – Classificação do Ti cp de acordo com a composição química (ASTM F67-13 (7))

Elemento	Composição química (%peso)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
<b>N (max)</b>	0,03	0,03	0,03	0,03
<b>C (max)</b>	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>H (max)</b>	0,015	0,015	0,015	0,015
<b>Fe (max)</b>	0,2	0,3	0,3	0,5
<b>O (max)</b>	0,18	0,25	0,35	0,4
<b>Ti</b>	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

### 3.0.2.1 Titânio comercialmente puro (Ti cp)

O Ti cp é classificado em graus de acordo com os percentuais dos elementos de liga. Os percentuais de N, Fe e O são determinantes na classificação do Ti cp, como mostrado na Tabela 1. Graus iguais ou maiores que 4 são considerados ligas de Ti.

Em temperaturas abaixo de 882 °C, o Ti cp apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ). Acima desta temperatura o titânio passa por uma transformação alotrópica, assumindo a estrutura cúbica de corpo centrado, ou fase  $\beta$ . Esta temperatura de transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  pode ser aumentada ou diminuída em função da adição de elementos de liga.

### 3.0.3 Características da superfície do titânio

Sabe-se que as características das superfícies dos implantes de titânio afetam a adesão e a proliferação celular e a diferenciação osteoblástica, que dita a formação de tecido ósseo na interface implante-osso com o objetivo de fixar o implante no organismo hospedeiro (16, 17, 18). As modificações na superfície do Ti afetam a diferenciação osteoblástica através da ação de inúmeros mecanismos celulares e sinalizadores, incluindo os que são ativados pelas integrinas (18, 19, 20). As integrinas são proteínas que mediam as interações celulares com os componentes da matriz extracelular e com outras proteínas da membrana plasmática. Elas regulam a adesão celular e contribuem para uma diferenciação progressiva, início da mineralização da matriz e conseqüentemente, a formação óssea (18, 21).

A osseointegração pode ser entendida como a interação entre as proteínas das células da matriz extracelular, proteínas plasmáticas, integrinas, receptores celulares de sinal e do óxido de titânio da superfície do implante. O Ti em contato com a água e os fluidos corpóreos formam uma camada iônica, a qual adsorve e absorve as proteínas do meio corpóreo que se espalham na superfície do biomaterial, crescem e formam as células mesenquimais indiferenciadas. Após estes mecanismos iniciais ocorre a diferenciação e formação de osteoblastos, que neste momento já estarão ancorados no implante. O processo culmina com a formação e mineralização do osso, indicando a possibilidade de sucesso do implante dentário. Este processo está representado na Figura 2.

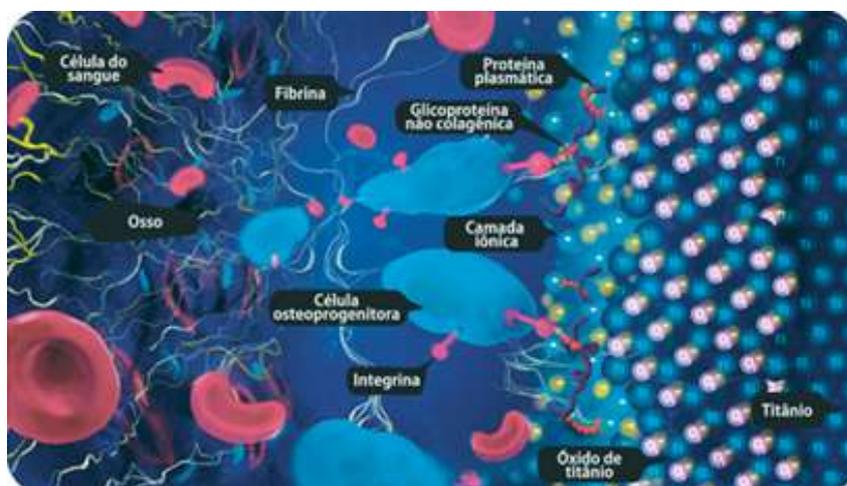


Figura 2 – Ilustração do fenômeno da osseointegração (Pereira et al., 2018).

Por meio do uso de imagens correlativas e complementares e técnicas analíticas, a osseointegração pode ser sondada e avaliada em escalas hierárquicas relevantes. A interface do implante ósseo mostra um contato íntimo entre feixes de colágeno mineralizado e a superfície mais externa da camada de óxido, enquanto dentro das características da superfície em nanoescala apenas mineral ósseo é encontrado, criando assim uma interface funcional. Os osteócitos exibem um contato direto com a superfície do implante via canalículos que hospedam seus processos dendríticos. Os vasos sanguíneos são frequentemente encontrados nas proximidades da superfície do implante dentro da matriz óssea mineralizada ou em regiões de remodelação (22).

O óxido de titânio é formado espontaneamente na temperatura ambiente e pressão de 1 atm na superfície. Este óxido forma um filme de passivação que induz as principais propriedades do biomaterial entre elas, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade. O óxido de Ti pode ter 3 estruturas cristalinas: rutilo, anatase e broquita, sendo o anatase e o rutilo com estruturas tetragonais e o broquita com estrutura ortorrômbica.

O íon  $Ti^{4+}$  é cercado por um octaedro irregular de íons de óxido, todavia o número de vértices compartilhados com o octaedro aumenta de 2 no rutilo, 3 no broquita e 4 no anatase. Os tipos broquita e anatase são metaestáveis e se transformam exotermicamente e irreversivelmente em rutilo em altas temperaturas (23). Os óxidos mais importantes para a osseointegração são o rutilo e o anatase. O rutilo cristalino é frequentemente encontrado em Ti cp (24).

De acordo com o trabalho realizado por Zhang e Banfield (8), o anatase se torna mais estável termodinamicamente que o rutilo quando o tamanho da partícula diminui para  $<14$  nm. Eles coletaram dados da energia livre de formação padrão do rutilo e do anatase da tabela JANAF e valores de cálculos teóricos da entalpia da superfície do rutilo e anatase, através da simulação atomística, com o objetivo de calcularem a energia livre da superfície desses óxidos. Alguns desses dados, como famílias de planos cristalinos, entalpia (h), capacidade calorífica (c) e energia livre da superfície ( $\gamma$ ) são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados de simulação atomística e valores calculados por Zhang e Banfield (8)

óxido	faces	energia de superfície ( $J/m^2$ )	h em 0 K ( $J/m^2$ )	c (0 a 298 K) ( $J/mol K$ )	$\gamma$ em 298 K ( $J/m^2$ )
rutilo	{011}	1.85	1.93	41.865 – 55.271	1.91
	{110}	1.78			
	{100}	2.08			
	{221}	2.02			
anatase	{011}	1.40	1.34	42.012 – 55.103	1.32
	{001}	1.28			

Pode-se observar que na Tabela 2 a energia livre da superfície do rutilo é maior que a do anatase. As superfícies de óxidos metálicos puros são compostas de íons e elétrons com coordenação incompleta, o que significa que alguns átomos têm cargas elétricas diferentes. Quanto maior a quantidade destas cargas por unidade de área na superfície, maior será o trabalho necessário para criar a superfície, então maior será a energia da superfície, e consequentemente maior será a energia livre da superfície. Por isso o rutilo tem energia livre superficial maior (8).

A camada de  $TiO_2$  tem uma espessura entre 3 e 40 nm em implantes dentários (25, 26). O  $TiO_2$  nativo formado durante as condições ambientais normais no Ti é amorfo se não houver tratamento adicional.

Entre as três estruturas, o rutilo é termodinamicamente a fase mais estável à temperatura ambiente e pressão de 1 atm, mas o anatase é cineticamente mais estável e, consequentemente, é a fase mais comum para a formação de titânia nanocristalina em temperatura relativamente menor (26, 27).

A deposição de apatita é aumentada pelo anatase (28, 29, 30, 31). O anatase aumenta a atividade dos osteoblastos in vitro. Implantes revestidos com anatase e rutilo mostraram um aumento da osseointegração in vivo (26, 32). Além disso, o revestimento de anatase pode inibir a adesão bacteriana em superfícies de titânio (26, 33, 34).

No entanto, para alguns pesquisadores como Oshida et al. e Kuphasuk et al. (35, 36), não existe uma definição universalmente aceita do termo passividade. Na ciência de materiais dentários convencionais, se um metal de implante é oxidado e o óxido não se decompõe em condições fisiológicas, o metal é considerado passivo ou passivado. O filme passivo (formado naturalmente, quimicamente ou eletroquimicamente) em implantes de titânio é composto principalmente de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com uma estrutura tetragonal do tipo rutilo. Quando um implante é introduzido no corpo, reações complexas começam a ocorrer na interface bioambiente-óxido; quando o primeiro fornece oxigênio suficiente, ocorre o crescimento do óxido. Embora a taxa de formação e composição desse filme seja importante, no estado passivo, a taxa de dissolução do titânio elementar é extremamente baixa.

No estudo conduzido por Khodaei e Kelishadi (37) utilizando peróxido de hidrogênio para alterar a superfície dos implantes de Ti e aumentar a taxa de osseointegração, foi observado o efeito dos íons de Cl e F. A ordem da espessura da camada de anatase era tal que a amostra tratada com peróxido de hidrogênio tinha a maior espessura da camada de anatase, seguida pela amostra de peróxido de hidrogênio-cloreto e, por último, a amostra de peróxido de hidrogênio-fluoreto. A presença de anatase (fase bioativa) na superfície tornaria a amostra menos bioinerte. De acordo com a medição da molhabilidade, a amostra de peróxido de hidrogênio-cloreto teve a maior hidrofiliabilidade e a amostra de peróxido de hidrogênio-fluoreto teve a maior hidrofobicidade. Assim, a amostra de peróxido de

hidrogênio-cloreto teve o menor ângulo de contato com a água, seguida pela amostra de peróxido de hidrogênio e por último pela amostra de peróxido de hidrogênio-fluoreto. A redução do ângulo de contato com a água leva a um aumento na molhabilidade, o que aumenta a adsorção de proteínas, levando a uma melhor adesão celular.

Sabe-se que durante a usinagem do Ti ocorre a absorção de moléculas de oxigênio na superfície. Após um tempo muito curto (aproximadamente 10 nanossegundos), as moléculas de  $O_2$  se dissociam e depositam uma camada monoatômica de oxigênio na superfície. Esta monocamada reage com o Ti e forma o filme de óxido com espessura entre 5 e 10 nm. Os óxidos de titânio também podem ser formados mediante aquecimento, ataque ácido e oxidação eletrolítica (anodização) (38).

A colocação do implante gera uma resposta inflamatória caracterizada pela infiltração de células imunes inatas. Essas células inflamatórias se infiltram na lesão e interagem com o tecido danificado e o implante (39). Os macrófagos são as primeiras células inatas que determinam se a resposta inflamatória será mais rápida ou mais prolongada se tornando crônica, dependendo da interpretação molecular do sítio lesionado e da interação das células com o biomaterial (39, 40, 41).

Durante a cicatrização dos tecidos corporais, que ocorre em poucos dias após a inserção do implante no organismo e os processos biológicos modificam a camada de óxido formada. A espessura deste filme aumenta com o tempo e incorpora alguns íons do ambiente fisiológico como P, Ca e S. Isto ocorre porque o arranjo atômico na superfície dos metais é diferente do restante do material sólido, fazendo com que a superfície seja mais receptiva a adsorção dos átomos e moléculas do ambiente. As reações entre o ambiente e a superfície do biomaterial aumentam quando a energia por unidade de área na superfície metálica aumenta. Portanto, o titânio, que tem alta energia de superfície, facilmente adsorve moléculas de oxigênio, que se dissociam e formam o óxido de titânio em milissegundos.

Nos implantes de titânio, não há contato entre o organismo vivo e o titânio metálico, mas somente o contato com a camada de óxido de titânio formada. Desta forma, para a biocompatibilidade dos implantes de Ti comercialmente puro, as propriedades do óxido são mais importantes do que as do próprio metal. A superfície oxidada de metais em um ambiente aquoso possui uma camada de hidroxila que deriva de uma reação com a umidade do ar. Os íons de metal livre podem dissociar moléculas de água e saturar ou camuflar sua carga positiva com íons de hidroxila carregados negativamente. No caso do óxido de titânio, para cada dissociação de uma molécula de água são produzidos dois grupos hidroxila, que estão posicionados de forma diferente na superfície e produzem um ácido e uma base na área vizinha, conferindo ao óxido de titânio seu caráter anfótero, como mostra a Figura 3. Essas formas podem atrair e se ligar a outras moléculas. Alguns aminoácidos são bipolares e podem reagir como ácidos (por causa dos grupos carboxila) ou como bases (por causa dos grupos amino). Estes híbridos são ideais para adsorção química

e formam uma dupla ligação com óxido de titânio hidroxilado anfótero (38, 2).

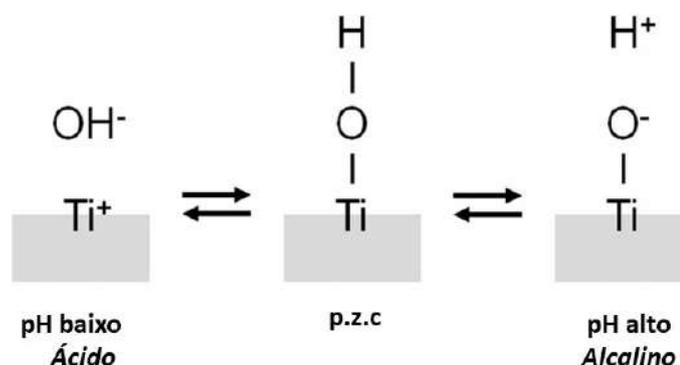


Figura 3 – Dissociação do grupo hidroxila na superfície no metal. Adaptada de (2).

Os grupos hidroxila se dissociam em soluções aquosas, tal como fluido corporal, para formar cargas elétricas. A carga elétrica depende do pH da solução circundante, e torna-se zero em um certo pH. Esse pH é definido como o ponto de carga zero (p.z.c.) (Figura 3). O p.z.c. é um valor único dependendo de cada óxido e é um indicador para mostrar uma propriedade ácida ou básica. No caso do  $TiO_2$ , o p.z.c. do rutilo é 5,3, e o do anatase é 6,2, implicando que a superfície de Ti limpa e hidratada é por natureza fracamente carregadas negativamente em condições fisiológicas (2, 42).

Nos fluidos corpóreos existem íons em solução, assim como carboidratos, proteínas, lipídeos que podem ser adsorvidos na superfície do biomaterial. Sabe-se que a espessura da camada de proteínas depende da energia de superfície do material, do tipo de óxido, da morfologia e rugosidade da superfície. Quanto maior a energia superficial do metal maior será a espessura da camada de proteínas formada, mostrando que a atividade celular varia de acordo com a energia de superfície (2).

### 3.1 Tratamentos de superfície no titânio

Vários tratamentos superficiais dos implantes foram desenvolvidos para melhorar seu desempenho. Inicialmente, os implantes tinham a superfície usinada (sem tratamento).

Com base em resultados clínicos, verificou-se que os tratamentos com plasma spray, laser, ataque ácido, jateamento e jateamento seguido por ataque ácido, anodização e deposição de nanopartículas por métodos físicos ou químicos melhoravam os índices de sucesso dos implantes de Ti osseointegráveis. As propriedades da superfície dos implantes dependem do tipo de tratamento no qual eles foram submetidos. Estas propriedades são rugosidade, morfologia, espessura da camada de óxido, nível de impurezas e tipo de óxido e elas têm efeito direto sobre a formação de osso novo (38). As propriedades de superfície que influenciam a osseointegração são rugosidade, molhabilidade, cargas elétricas, composição química, energia de superfície, morfologia e tensão residual.

A composição química da superfície determina a estabilidade e a reatividade do implante, que deve consistir somente de óxido de titânio e o menor percentual possível de impurezas. A morfologia da superfície dos implantes dentários pode ser modificada por tratamentos mecânico, químico e eletroquímico. A metodologia a ser aplicada depende do nível de rugosidade desejado (macrorugosidade, microrugosidade ou nanorugosidade). A tendência é obter superfície híbrida entre micro e nanorugosidade. O objetivo do tratamento da superfície é reduzir o tempo de cicatrização após a cirurgia.

Os tratamentos mecânicos das superfícies dos implantes são usinagem, lixamento, polimento e jateamento. A superfície usinada é heterogênea e seu acabamento superficial de baixa qualidade faz com que os osteoblastos cresçam nos sulcos e ranhuras oriundos da usinagem. Os implantes sem tratamento de superfície encontram-se em desuso. Já a superfície jateada com partículas de Ti, sílica, alumina, hidroxiapatita (HA) ou fosfato de cálcio induzem alterações na rugosidade e na energia da superfície devido às microdeformação plástica. A energia cinética das partículas que se chocam contra a superfície do implante induz a formação de uma fina camada com tensão residual, com a formação de defeitos cristalinos como discordâncias, aumentando a energia de superfície. A tensão residual depende da dureza e da distribuição do tamanho das partículas. Ambas as energias de superfície e a tensão residual modificam a reatividade da superfície do implante. Uma desvantagem do jateamento é que após realizado, algumas partículas podem ficar incrustadas na superfície configurando-se como contaminantes. Para serem removidas necessita-se limpeza em banho no ultrassom e ataque ácido. Neste processo ocorre a remoção de algumas camadas atômicas de Ti que foram deformadas durante o jateamento, mas ainda assim existe uma deformação residual remanescente (38).

Os tratamentos por plasma spray, ablação por laser e ataque ácido induzem maiores alterações na morfologia da superfície dos implantes. No plasma spray e na ablação por laser a área superficial pode ser caracterizada como macrorugosa. Esta macrorugosidade influencia a estabilidade primária e a fixação mecânica do osso, mas não altera o comportamento celular durante a osseointegração. Alguns estudos mostraram que os microporos formados na ablação por laser não favorecem a osseointegração. A superfície

exibe macrorugosidade e dendritas. A superfície é mais lisa na ablação por laser do que no tratamento com ácido. Implantes com tratamentos de superfície por plasma spray e ablação por laser estão em desuso. O ataque ácido será explicado com mais detalhes em um subitem porque foi o utilizado no presente trabalho e é o mais utilizados nos implantes comerciais.

O principal tratamento eletroquímico é por anodização. Neste processo, o implante é imerso em um eletrólito enquanto uma corrente elétrica é aplicada. O implante é o anodo na célula eletrolítica. A anodização é usada para aumentar a espessura da camada de óxido formado na superfície e modificar sua estrutura cristalina. Sabe-se que a estrutura da superfície e sua morfologia são correlacionadas com a molhabilidade. Portanto, as mudanças nas propriedades da superfície afetam a adsorção das proteínas necessárias para a adesão celular na superfície do implante. A estrutura da camada de óxido pode ser compacta ou nanotubular (nanoporous) dependendo dos parâmetros de anodização (potencial eletrolítico, concentração química, temperatura).

## 3.2 Ataque ácido

A superfície dos implantes dentários com tratamento com ácido apresenta morfologia superficial que varia de acordo com as condições dos tratamentos (tipo de ácido, composição química, tempo e temperatura de tratamento). No tratamento é possível controlar a rugosidade, número, tamanho e distribuição dos poros em escalas micrométricas e nanométricas. Existem vários tipos de tratamentos com ácido e cada empresa possui seu método de preparação (38). O ataque ácido é realizado imergindo o implante em soluções de  $HCl + H_2SO_4$ ,  $HF + HNO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HF$ , entre outras.

Em relação ao processo de condicionamento ácido de superfícies de titânio,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  e  $HF$  são usados como ácidos, uma vez que são capazes de reagir com a camada de óxido formada na superfície de titânio (43, 44). Quanto à composição química da superfície, as interações iônicas, a absorção de proteínas e a atividade celular na superfície do implante são alteradas, resultando em modificações de eventos biológicos, como a osseointegração (45, 44).

O tratamento com ácido cria na superfície uma rugosidade homogênea, aumenta a área ativa e melhora a adesão celular. A morfologia da superfície do implante que tem microcavidades com bordas definidas facilita a retenção de células osteogênicas e permite que elas migrem em toda a superfície.

A colocação do implante gera uma resposta inflamatória caracterizada pela infiltração de células imunes inatas. Essas células inflamatórias se infiltram na lesão e interagem com o tecido danificado e o implante (39). Os macrófagos são as primeiras células inatas que determinam se a resposta inflamatória será mais rápida ou mais prolongada se tornando

crônica, dependendo da interpretação molecular do sítio lesionado e da interação das células com o biomaterial (39, 41, 40).

Silva-Boghossian et al. (46) quantificaram o torque de remoção e a aderência de osso na superfície de implantes com tratamento ácido. Foram usados implantes comerciais com a designação da superfície “tratamento Porous”, tratamento com  $H_2SO_4 + HCl$ , e implantes com tratamento ácido designado PorousNano, este tratamento é igual ao porous seguido pela tratamento com HF ( $H_2SO_4 + HCl +$  adição de F). Observou-se que não houve diferença significativa entre os torques de remoção dos dois tipos de implante. A superfície do implante Porous apresentou maior cobertura de tecido ósseo em comparação com o implante PorousNano. Eles concluíram que o implante Porous tem uma tendência em apresentar maior quantidade de osso aderido a sua superfície do que o PorousNano.

O método utilizado por Elias e Meirelles (47) foi após o ataque ácido em determinado tempo e temperatura, imergir novamente o implante em solução aquosa de  $HNO_3$  para que houvesse a passivação do óxido e a formação de uma camada estável.

De acordo com Klein et al. (48) a utilização de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) como tratamento de superfície dos implantes de Ti confere duas importantes propriedades superficiais que são: a formação de uma superfície bioativa com íons de P e a excelente hidrofiliabilidade. Estas duas propriedades reduzem o tempo na formação óssea do que em superfícies não tratadas, e conseqüentemente melhoram a adesão e a diferenciação osteoblásticas das células osteogênicas, juntamente com a formação de microrugosidades na superfície do implante.

Segundo Ellingsen et al. (49) o implante OsseoSpeed™ (Astra Tech AB, Sweden) tem sua superfície modificada por tratamento ácido com HF. Este implante tem sua superfície jateada e depois passa por um tratamento com HF diluído para reduzir os picos mais altos, formando rugosidade superficial final isotrópica. O tratamento com HF além de modificar a microestrutura também altera a composição química da superfície, pois de acordo com o mesmo autor (50) o flúor incorporado no óxido age como sítio de precipitação para Ca e P e permite a ligação covalente ao fosfato, criando assim a flúor-apatita.

De Oliveira e Nanci (51) optaram por fazer o tratamento com uma mistura de  $H_2SO_4$  e  $H_2O_2$  do titânio. Eles observaram a presença de nano-pites na superfície que foi tratada com esta solução ácida. Todavia, não houve avaliação quantitativa da rugosidade da superfície. Os resultados indicaram uma expressão excessiva de osteopontinas e sialoproteínas ósseas, ambas intra e extra celulares nas células que cresceram no grupo nano modificado.

Todavia, o ataque ácido também pode produzir microcavidades (micro-pites) em superfícies de titânio com tamanhos variando de 0,5 a 2  $\mu m$  de diâmetro (52, 53).

Na Tabela 3, adaptada de Souza et al. (9), são mostrados dados de diversos autores,

como rugosidade e molhabilidade dos implantes após os tratamentos de superfície com jateamento e ataque ácido com diferentes soluções.

Tabela 3 – Dados dos procedimentos de jateamento e ataque ácido associados à rugosidade e molhabilidade do titânio. Adaptado de Souza et al. (9)

Autores	Lixa SiC (mesh)	Jateamento	Ataque ácido			Rugosidade Ra (µm)	Ângulo de contato (°)
			Solução ácida	Temperatura (°C)	Tempo (min)		
Souza et al., 2019	-	-	H2SO4 / HNO3 / HCl	25	20 60	0,1 - 0,15 0,5 - 0,7	
Lopes et al., 2019	-	-	H2SO4 / H2O2 (1:1)	25	240	0,35 ± 0,05	
Lopes et al., 2019	-	-	HNO3 / H2SO4 / HCl			1,17 ± 0,05	
Huo et al., 2018	400, 600, 800	Al2O3 (250-300 µm)	18% HCl / 48% H2SO4	60	30	1,66 ± 0,10	117,6
Elias et al., 2018	-	-	HCl / H2SO4 / H2O			0,92	
Cao et al., 2018	-	alundum branco	2% HF / 4% HNO3	Temperatura ambiente	25	Sa: 2,972 ± 0,126	
Huang et al., 2017	400 até 1500	SiO2	10% HCl / 10% H2SO4 (1:1, v/v)	60	30	Sa: 1,392	73,7 ± 37,4
Wang et al., 2017	400 até 2000	Al2O3 (125-150 µm)	40% HF / 37% HCL	Temperatura ambiente	2,5	Sa: 2,143	
Ming et al., 2017	-	-	HF / HNO3	Temperatura ambiente	10	1,71 ± 0,09	76,36
Chou et al., 2017	-	Al2O3 (355-425 µm)	HCl / H2SO4 (1:3)	80	30	2,92 ± 0,22	
Hyzy et al., 2017	-	corundum (250-500 µm)	HCl / H2SO4	100	multos min	3,2	128 ± 3
Moussa et al., 2017	-	Al2O3 (250 µm)	7,4% HCl / 76% H2SO4	100	10	2,49 ± 0,34	
Shi et al., 2016	-	Al2O3 (200-500 µm)	67% H2SO4	120	10	3,607 ± 0,14	133,7 ± 1,6
Chen et al., 2016	-	Al2O3 (100 µm)	HCl / H2SO4 / H2O (1:1:100)	100	30	1,96 ± 0,07	
Li et al., 2016	600	-	18% HCl / 49% H2SO4	60	40	1,31 ± 0,06	
Fan et al., 2016	-	-	HF / HNO3	Temperatura ambiente	10	2,20 ± 0,25	
Salou et al., 2015	-	Al2O3 (110 µm)	HCl / H2SO4 / H2O2 (2:1:1)	80	5	1,5 ± 0,1	
Xu et al., 2015	-	ZrO2 (250 µm)	98% H2SO4 / 36,5% HCl (H2O2/HCl)/H2SO4 2:4:3, v/v)	95	15	7,63 ± 1,14	131,72 ± 2,07
Xu et al., 2015	240, 400, 600	corundum (250-500 µm)	30% HCl / 60% H2SO4 (HCl/H2SO4/H2O, 1:8:1, v/v)	Temperatura de ebulição	1	0,45 ± 0,04	
Ding et al., 2015	-	Al2O3 (120 µm)	18% (v/v) HCl / 49% (v/v) H2SO4	60	30	2,06 ± 0,13	~11
Zhang et al., 2015	-	SiO2 (110-130 µm)	63,6 %p H2SO4 / 10,6 %p HCl		10	1,98	
Huang et al., 2015	500, 800, 1500, 3000	Al2O3 (300 µm)	HCl / H2O2			3,43 ± 0,176	
Kim et al., 2015	-	Ca3(PO4)2 (180- 500 µm)	HCl / H2PO4 / H2O (2:1:1, v/v/v)	80	60	Sa: 1,68 ± 0,22	
Lin et al., 2014	-	-	H2SO4 / HCl	40 50 60 70	15 30 45 60	0,39 ± 0,21 0,51 ± 0,25	<10 60 ± 2,5
Chen et al., 2014	400, 800, 1200	Al2O3 (200 µm)	37% HCl / 95%-98% H2SO4 / H2O (1:1:100)	100	30	1,47 ± 0,20	96,29 ± 0,02
Zhuang et al., 2014	200, 400, 600	SiO2 (250 µm)	H2O/ HCl / H2SO4 (2:4:3, v/v)	95	10	1,97 ± 0,19	79,08 ± 2,60

### 3.3 Molhabilidade

A molhabilidade de um líquido pode ser medida pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a gota do líquido em equilíbrio térmico em uma superfície horizontal (38). A técnica de medição do ângulo de contato é um método utilizado para caracterizar a energia de superfície do sólido, e em alguns casos, aspectos da energia de superfície do líquido. Esta técnica se baseia em colocar uma gota de um líquido com energia de superfície conhecida. A forma da gota, o ângulo de contato e a energia de superfície conhecida do líquido são os parâmetros que podem ser usados para calcular a energia de superfície de uma amostra sólida. A medida do ângulo de contato de um líquido com a superfície é uma das formas de quantificar a energia livre superficial dos sólidos ou a capacidade do líquido molhar o sólido. Se o ângulo de contato for entre  $90 < \theta < 180$  graus, a superfície é considerada hidrofóbica, ou seja, o líquido não molha a superfície. Se o ângulo for entre  $0 < \theta < 90$  graus, a superfície é considerada hidrofílica, conforme está representado na Figura 4.

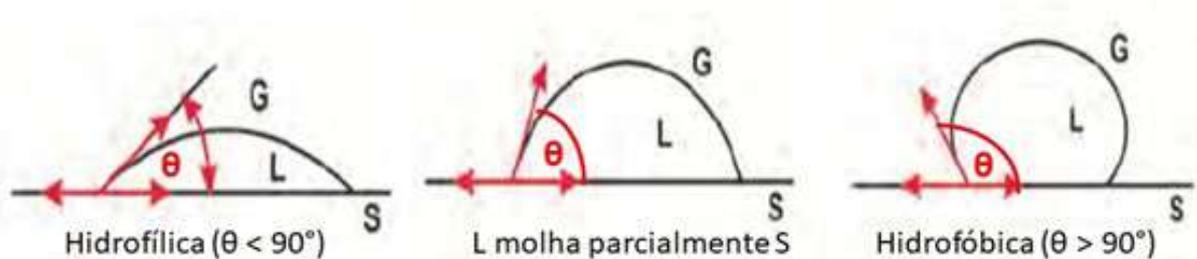


Figura 4 – Ângulo de contato entre a superfície e o líquido.

Na situação de equilíbrio, a relação entre as energias dos átomos da superfície do líquido com o ar ( $\gamma_{la}$ ), a energia na interface do sólido com o líquido ( $\gamma_{sl}$ ) e a energia superficial sólido-ar ( $\gamma_{sa}$ ) são correlacionadas pela equação (3.1) proposta por Young:

$$\gamma_{sa} = \gamma_{sl} + \gamma_{la} \cos \theta \quad (3.1)$$

Nesta equação, o valor de  $\theta$  representa o ângulo de contato. O ângulo de contato, medido experimentalmente em goniômetro é o parâmetro empregado para quantificar a molhabilidade (54).

Contudo, a equação de Young foi proposta para superfícies quimicamente homogêneas e topograficamente lisas, ou seja, sem nenhuma rugosidade, também chamada de superfície real. Para haver correção da equação de Young, outros pesquisadores como Wenzel, Cassie e Baxter criaram seus modelos para melhor se adequarem às superfícies reais.

No caso do modelo de Wenzel, ele propôs uma relação entre rugosidade e molhabilidade, indicando que um fator de rugosidade para correção,  $r$ , seja aplicado à equação de Young para superfícies micro e nano rugosas (55). O valor de  $r$  é adimensional e é a razão entre a superfície real e a superfície geométrica. Wenzel afirmou que adicionar rugosidade à superfície aumentará a molhabilidade causada pela composição química da superfície. Por exemplo, se a superfície for quimicamente hidrofóbica, ela se tornará ainda mais hidrofóbica quando a rugosidade da superfície for aplicada.

Em uma superfície real, o ângulo de contato real é o ângulo entre a tangente à interface líquido-fluido e a superfície local real do sólido, como é mostrado na Figura 5. No entanto, o ângulo de contato medido (aparente) é o ângulo entre a tangente à interface líquido-fluido e a linha que representa a superfície sólida aparente, conforme visto macroscopicamente (3).

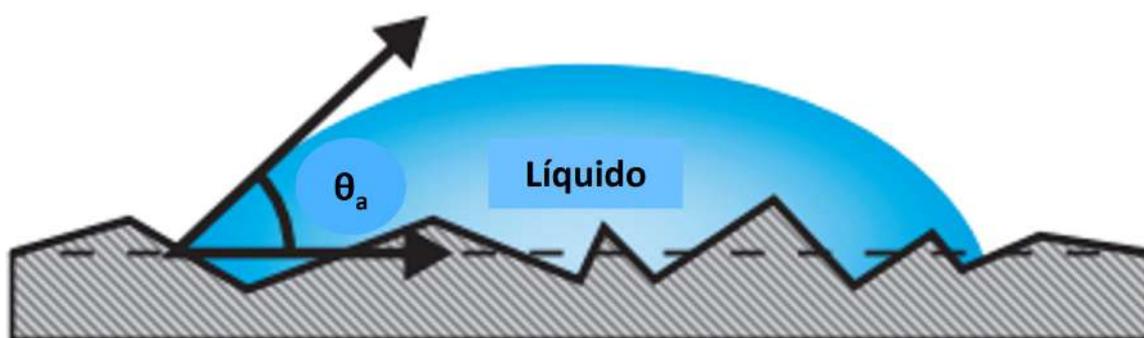


Figura 5 – Ângulo de contato aparente em uma superfície real com rugosidade inerente e o líquido. Adaptada de Laurén (3)

Segundo Laurén (3), a razão entre a área interfacial e projetada, Sdr, dá a área de superfície adicional contribuída pela textura. Este parâmetro de rugosidade é especialmente útil em estudos de molhabilidade, pois pode ser usado para calcular o fator de rugosidade,  $r$ , utilizado na equação de Wenzel (3.2). Sendo  $r = 1$  para uma superfície lisa e  $r > 1$  para uma superfície rugosa.

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_y \quad (3.2)$$

onde  $\theta_y$  é o ângulo aparente que é medido no goniômetro,  $r$  é o fator de rugosidade e  $\theta_w$  é o ângulo de Wenzel (56).

Os valores reais e aparentes do ângulo de contato podem divergir substancialmente um do outro. Para calcular as energias livres de superfície teoricamente válidas do sólido, os ângulos de contato reais devem ser usados.

É importante notar que a equação de Wenzel é baseada na suposição de que o líquido penetra completamente nas ranhuras de rugosidade (Figura 5). A equação de Wenzel é uma aproximação que se torna mais precisa à medida que a gota se torna maior em comparação com a escala da rugosidade. Isso se encaixa bem transformando a escala de medição do volume da gota de microlitro para milímetro, e a rugosidade 3D sendo medida em microns (3).

A relação de rugosidade,  $r$ , para a equação de Wenzel é calculada a partir do fator de área tridimensional (Sdr) de acordo com seguinte equação 3.3 (3, 56, 57):

$$r = 1 + (S_{dr}/100) \quad (3.3)$$

Quanto maior a interação do líquido com a superfície, maior é o achatamento da gota (hidrofilicidade). Materiais com alta energia livre de superfície adsorvem macromoléculas mais facilmente, possuem um maior número de sítios favoráveis para a adesão celular e facilitam o crescimento de camadas que estimulam a ligação celular.

Um dos primeiros pesquisadores a considerar o efeito da energia superficial do titânio na bioatividade foi Baier. Em seus estudos, ele verificou que a camada de proteínas que se forma na superfície dos implantes após 10 dias de implantação depende do estado de energia superficial. Após observações histológicas feitas em implantes com alta energia de superfície, foi constatado que a espessura da camada de proteínas formada nessa superfície foi maior em relação aos implantes com baixa energia de superfície. Dessa forma, foi revelado que a atividade celular varia com a energia superficial do implante (58).

Em implantes com baixa energia de superfície, as células permanecem com formato quase esférico, perdendo sua adesão e podem ser separadas facilmente uma das outras. Essa aparência globular das células pode ser identificada histologicamente como fibroblastos.

A molhabilidade da superfície também foi proposta para promover a adesão da fibrina. Essa adesão de fibrina fornece orientação de contato para os osteoblastos que migram ao longo da superfície. Um estudo experimental demonstrou que uma superfície hidrofílica melhorou muito o contato osso / implante em comparação com implantes com jateamento padrão e ataque ácido em mini-porcos (59).

Na Tabela 4 é possível observar os valores das médias e dos desvios padrão do ângulo de contato medido em superfícies com diferentes tratamentos utilizando diferentes líquidos. Ainda de acordo com esses dados, observa-se que a superfície com tratamento anodizado apresentou maior hidroflicidade em relação às outras (ELIAS e MATTOS, 2009).

Tabela 4 – Energia de superfície

<b>Tratamento</b>	<b>Água destilada</b>	<b>NaCl</b>	<b>Sangue</b>
<b>Usinado</b>	94,70 ± 4,37	97,6 ± 6,92	103,38 ± 12,16
<b>Ataque ácido</b>	66,31 ± 8,31	73,0 ± 10,16	89,00 ± 17,32
<b>Com fluoreto</b>	64,97 ± 8,67	75,80 ± 9,45	85,82 ± 10,15
<b>Jateado</b>	69,86 ± 5,63	63,10 ± 3,9	79,61 ± 12,31
<b>Anodizado</b>	5,61 ± 1,84	15,59 ± 5,63	25,82 ± 4,15

No estudo de Kwon e Park (60), feito com derivados de células-tronco de roedores e de adipócitos humano, constatou-se a existência de uma superfície hidrofílica com adição de íons de P e notou-se que houve aumento da adsorção de fibronectinas nesta superfície em comparação a superfície somente jateada e com microrugosidades. Além disso, inferiu-se que a microestrutura da superfície com P em formato de bastonetes, o aumento de área superficial, a hidroflicidade e a composição química dos íons bioativos, sinergicamente melhoraram os eventos celulares iniciais de células mesenquimais, fornecendo à elas locais ideais para a adesão. A superfície hidrofílica, de Ti incorporado com P, produzida na amostra de Ti microrugosa aumentou notavelmente a diferenciação osteogênica em ambas as células-tronco multipotentes dos roedores e dos adipócitos humano derivados de células-tronco multipotentes.

Velloso, Moraschini e Barboza (61) publicaram um estudo sobre a modificação hidrofílica de implantes jateados e com ataque ácido na melhora da estabilidade durante a cicatrização inicial. Foi um ensaio clínico duplo-cego controlado randomizado em humanos e eles confirmaram a hipótese de que a superfície jateada e com ataque ácido, SAE (sandblasted and acid-etched), modificada (hidrofílica) tende a manter o coeficiente de estabilidade de implante, ISQ (implant stability quotient), ao longo do tempo e promove osseointegração mais rápida quando comparada à superfície SAE. A superfície SAE modificada apresentou uma resposta positiva em relação à estabilidade do implante

durante o período mais crítico para a osseointegração, com aumento dos valores de ISQ nas semanas 2, 3, 4, 5 e 6, enquanto o grupo controle apresentou diminuição desses valores nos respectivos momentos de avaliação.

Maximo et al. (4) analisaram as superfícies biomiméticas contendo Ca, F e Mg de implantes dentários e suas relações com a osseointegração. As amostras foram divididas em 3 grupos: (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + tratamento com fluoretos e (C) tratamento com ácido + tratamento com Ca e Mg. O tratamento de superfície foi feito com uma solução de ácidos que continha  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ . Os resultados do teste de molhabilidade mostraram que a superfície contendo solução ácida e tratamento com Ca-Mg apresentou melhores propriedades hidrófilas ( $78,06^\circ \pm 9,99^\circ$ ) quando comparada aos outros grupos, como é possível ver na Tabela 5. Na Figura 6 são mostrados exemplos da molhabilidade das superfícies analisadas.

Tabela 5 – Ângulo de contato das superfícies (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + fluoretos e (C) tratamento com ácido + Ca e Mg, (4)

Ângulo de contato (Molhabilidade)	Grupo A	Grupo B	Grupo C
	$118,69^\circ \pm 13,07^\circ$	$113,97^\circ \pm 13,20^\circ$	$78,06^\circ \pm 9,99^\circ$

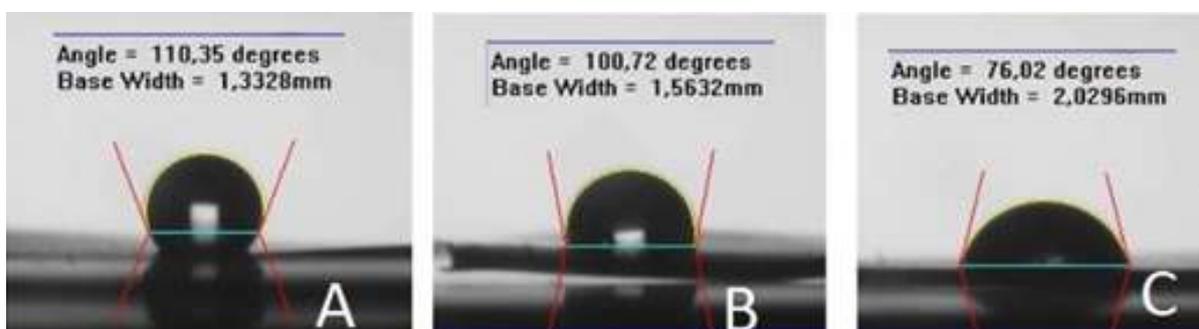


Figura 6 – Ângulo de contato das superfícies (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + fluoretos e (C) tratamento com ácido + Ca e Mg (Maximo et al., 2016).

Lim et al. (62) mostraram que para o Ti cp, o tratamento da superfície com uma mistura de  $H_2O$ ,  $HF$  e  $HNO_3$ , apresenta o menor ângulo de contato da água no teste de molhabilidade ( $\theta = 10,51^\circ$ ). Enquanto a superfície tratada com  $H_2SO_4$  apresenta o maior ângulo de contato com a água ( $\theta = 72,99^\circ$ ). A superfície que apresenta somente rutilo é hidrofóbica e a superfície coberta por uma mistura de rutilo e anatase é hidrofílica.

## 3.4 Rugosidade

O objetivo de usar um parâmetro da rugosidade é recorrer a um número que pode caracterizar um determinado aspecto da superfície para eliminar a necessidade de avaliação subjetiva do operador. Uma vez que não é possível caracterizar uma superfície completamente com um único parâmetro, uma combinação de parâmetros é normalmente usada (38).

As medições de rugosidade são realizadas usando dispositivos mecânicos ou eletrônicos, como um perfilômetro de contato ou interferometria. A utilização de um rugosímetro de contato (mecânico) apresenta limitações, entre elas o fato de que os valores das alturas dos picos e profundidades dos vales são limitados pela forma e dimensões da ponta do apalpador do equipamento. A técnica sem contato mais comum usa um feixe de laser. Também é possível avaliar a rugosidade da superfície por microscopia de força atômica, mas, esta técnica é limitada a uma pequena região da amostra. A rugosidade da superfície é caracterizada por pequenas saliências (picos) e reentrâncias (vales) na superfície em relação a um plano de referência. Os parâmetros utilizados para quantificar a rugosidade são determinados em duas dimensões (2D) ou três dimensões (3D).

A letra "R" é usada para caracterizar os parâmetros relacionados à rugosidade e a letra "S" para caracterizar os parâmetros relacionados ao perfil da superfície, ou seja, a área. Os parâmetros medidos podem ser divididos em três grupos: parâmetros de amplitude, espaçamento e híbridos.

1. Parâmetros de amplitude: são medidas da altura das irregularidades ou desvios verticais na superfície. Eles são determinados pelas alturas dos picos e profundidades dos vales, ou ambos, independentemente do espaçamento entre as irregularidades ao longo da superfície. Entre os diversos parâmetros de amplitude os mais usados são os valores de  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$ ,  $R_{sk}$ ,  $R_{ku}$ ,  $R_t$ ,  $S_a$ ,  $S_q$ ,  $S_z$ ,  $S_{sk}$ ,  $S_{ku}$ ,  $S_t$ ,  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_c$ ,  $R_m$ .
2. Parâmetros de espaçamento: são determinados pela distância entre as irregularidades ao longo da superfície. Entre eles o  $S_m$  e  $S_{cx}$ .
3. Parâmetros híbridos: quantificam a combinação da amplitude e do espaçamento das irregularidades da superfície. Os mais usados são o  $S_{qd}$  e  $S_{dr}$ .

A rugosidade média ( $R_a$ ), parâmetro de rugosidade mais comumente usado, é definida como a altura média do perfil de rugosidade em relação à uma linha média. Sua principal desvantagem é o fato de que perfis diferentes podem ter o mesmo  $R_a$  e diferir significativamente no desempenho. Outro parâmetro de média,  $R_q$ , definido como a raiz quadrada média do perfil de rugosidade, é mais sensível às variações da superfície. Após um tratamento de superfície do implante, pode ser mais adequado especificar a altura de

rugosidade máxima,  $R_{max}$ , ou a altura de pico a vale,  $R_z$ , em vez de usar a altura média fornecida por  $R_a$  (38).

Não há consenso quanto a influencia de alguns parâmetros da rugosidade na osseointegração ou a definição do parâmetro que exerce maior influência. De modo geral é admitido que as variações nas alturas das irregularidades superficiais são mais importantes do que a distância entre elas. As definições dos principais parâmetros de rugosidade são:

- $R_a$  (rugosidade média):  $R_a$  é o valor médio das amplitudes em relação a uma linha de referência. Este parâmetro quantifica a distância vertical média entre os cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos.
- $R_q$  ou  $R_{rms}$  (raiz da rugosidade quadrada média):  $R_q$  é a raiz quadrada dos quadrados das amplitudes em relação à linha média. O quadrado dos valores da irregularidade aumenta o efeito das irregularidades que se desviam acentuadamente da média.
- $R_z$  (rugosidade parcial média):  $R_z$  é a média aritmética de cinco valores da rugosidade parcial  $Z_i$ . A rugosidade parcial  $Z_i$  é definida como a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maiores desvios (acima e abaixo da linha média) existentes em um comprimento de amostragem. Graficamente, isso representa a altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil dentro do comprimento de amostragem.
- $R_{max}$  (rugosidade máxima).  $R_{max}$  é o maior valor de rugosidade parcial  $Z_i$  ao longo do caminho de medição.
- Outro parâmetro semelhante a  $R_{max}$  para medir a rugosidade da superfície é  $R_y$ , definido como a distância máxima entre o pico mais alto e o vale mais profundo dentro do comprimento de amostragem.
- $R_t$  (profundidade total).  $R_t$  é a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo.
- $R_{3z}$  (rugosidade média do terceiro pico). Em cada módulo são plotadas as distâncias entre o terceiro pico mais alto e o terceiro vale mais profundo.  $R_{3z}$  é a altura deste pico mais a profundidade do vale.

Outros parâmetros de amplitude são:

- $R_{sk}$ : fator de assimetria (skewness);
- $R_{ku}$ : perfil de achatamento (curtose);
- $R_p$  ou  $Z_p$ : altura máxima do pico mais alto de rugosidade da superfície, situada acima da linha média.

- Rv ou Zv: perfil de profundidade do maior vale
- Rc: altura média dos elementos do perfil
- Rom: profundidade do vale mais profundo
- Sm: distância média entre sulcos ou distância média entre picos
- RSm: largura média dos elementos do perfil

Maximo et al. (4) analisaram as superfícies de implantes dentários por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que as superfícies podem ser homogêneas após diferentes tratamentos com a formação de microcavidades durante o tratamento com solução ácida, Figura 7.

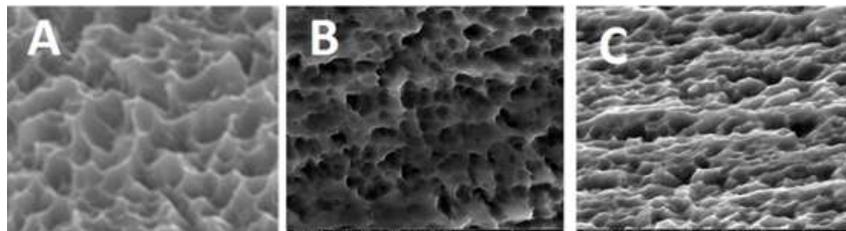


Figura 7 – Morfologias das superfícies dos implantes. (A) Tratamento com solução ácida; (B) solução ácida e tratamento com flúor e (C) solução ácida e tratamento com cálcio e magnésio, (4).

As morfologias das superfícies das tratadas com ácido mostradas na Figura 7 possuem rugosidade adequada, com melhor relação entre picos e vales, para a proliferação celular, e conseqüentemente para a osseointegração. Com este tratamento foi possível criar maior área superficial melhorar a bioadesão celular quando comparado às superfícies somente usinadas ou jateadas. Os resultados das análises das médias de rugosidade Ra e Rq dos grupos são mostrados na Tabela 6. A análise estatística indicou que não há diferença significativa entre os grupos.

Tabela 6 – Média e desvio padrão de Ra e Rq das superfícies (A) tratamento com ácido, (B) tratamento com ácido + fluoretos e (C) tratamento com ácido + Ca e Mg, (4)

Rugosidade	Grupo A	Grupo B	Grupo C
Ra	1,60 ± 0,21	1,58 ± 0,23	1,57 ± 0,11
Rq	1,97 ± 0,15	1,91 ± 0,10	1,92 ± 0,18

### 3.5 Resistência do Titânio à corrosão

Wolyneec (63) introduz a corrosão da seguinte forma:

*"A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, como por exemplo na determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica"* (63).

A camada superficial de óxido também é responsável por aumentar a resistência à corrosão e, portanto, reduz a liberação de íons metálicos (64, 65, 66).

A corrosão é um fenômeno que leva a falhas nos implantes (44, 67). A corrosão inicia-se após a implantação in vivo de um material no corpo humano e seu contato com os fluidos corporais extracelulares. O corpo humano é um ambiente hostil que contém água, compostos orgânicos complexos, proteínas, aminoácidos, linfa, saliva, plasma e uma variedade de íons, como sódio, cloreto, bicarbonato, oxigênio, potássio, cálcio e magnésio. No momento da implantação, a corrosão ocorre através de interações eletroquímicas entre o material do implante e os compostos químicos e íons mencionados (44, 68). Como resultado, podem ocorrer pites, atrito, corrosão galvânica e corrosão sob tensão, levando à complicações mecânicas e biológicas.

A resistência à corrosão é uma propriedade vital para este tipo de aplicação, uma vez que os fluidos fisiológicos são soluções contendo cloreto, com concentração de aproximadamente 1% em peso de NaCl, mantidas homeostaticamente a 37 °C, e com pH 7,4 (69, 70). Contudo, durante a cicatrização da injúria sofrida pelo tecido, o pH varia entre 5,5 e 7,8 (42). Além disso, os produtos da corrosão podem produzir reações indesejáveis nos tecidos adjacentes ao implante. Visto que a resistência à corrosão desempenha um papel decisivo na determinação do sucesso do uso de ligas metálicas como biomateriais, a avaliação in vitro desse parâmetro representa uma das primeiras etapas no procedimento de aceitação de novos materiais para esse fim (70).

Para metais a corrosão é inevitável e ela é responsável pela toxicidade e reações alérgicas devido ao desprendimento de íons da superfície do material, como por exemplo íons de níquel, cromo e cobalto. Todavia, ela pode ser evitada ou reduzida ao se realizar tratamentos de superfície. Uma das formas de se avaliar a resistência à corrosão dos biomateriais é através da polarização potenciodinâmica (71), como exemplo da curva tem-se a Figura 8, que exhibe um gráfico do potencial em função do log da densidade de corrente.

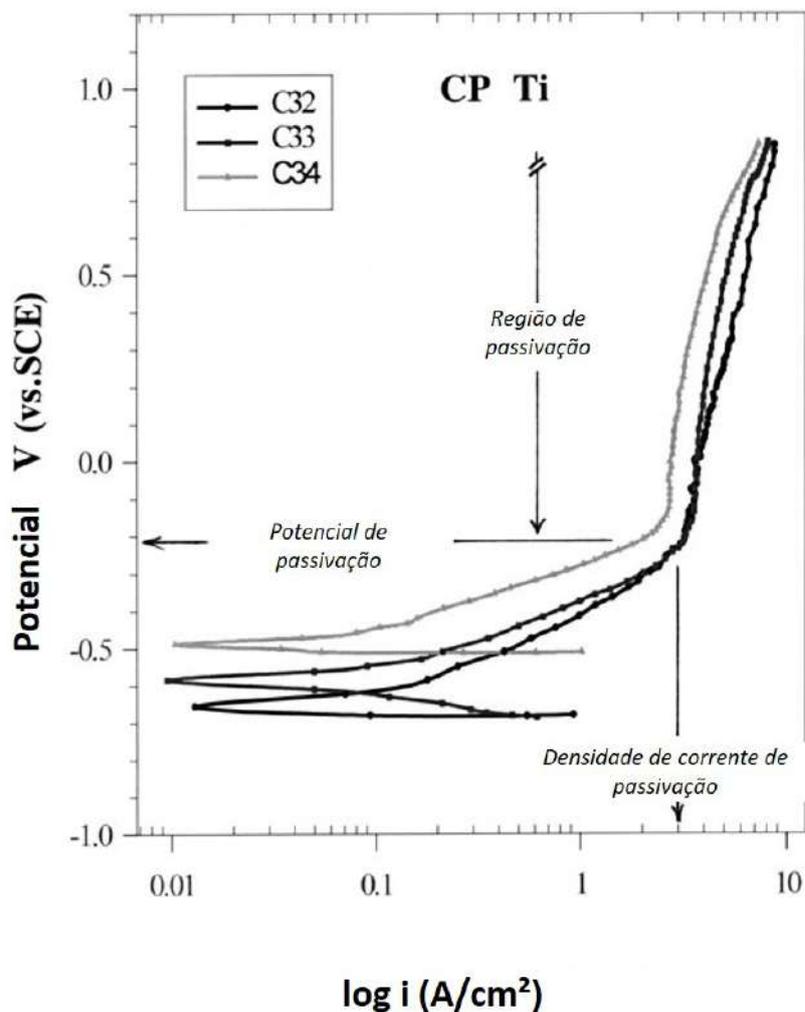


Figura 8 – Exemplos de curvas de polarização do Ti cp.

Na Figura 8 é possível distinguir a região do potencial de passivação da região de passivação e da densidade de corrente de passivação.

Os íons de flúor podem formar complexos solúveis, dependendo da quantidade, com os íons de titânio derivados das camadas de óxido. Sem as camadas de óxido de passivação, a corrosão ocorre devido à alta reatividade do titânio. A ação de cátions de hidrogênio afeta a liberação de íons de titânio. Em soluções contendo cloreto, o óxido de titânio exibe um comportamento anfótero, que não pode ser observado em soluções contendo fluoreto (72).

Uma ilustração do trabalho de Ren et al. (5) é mostrada na Figura 9 onde ocorre a interação entre a água e a superfície contendo óxido de titânio. Há formação do filme barreira (FB), intacto e compacto, com uma superfície hidroxilada resultante da adsorção e ionização de  $H_2O$ . Considerando a existência de um óxido de valência mista na superfície do titânio, supõe-se que a formação de  $TiO_2$  ocorreu na interface metal/filme pela migração

do mecanismo de vacância de oxigênio, conforme equação 3.4:



Então, as vacâncias de oxigênio migraram para fora para a interface filme/solução e foram consumidas pela interação com o oxigênio, segundo as equações 3.5 e 3.6:



Dessa forma, o FB se mantém estável e compacto, garantindo alta resistência à corrosão.

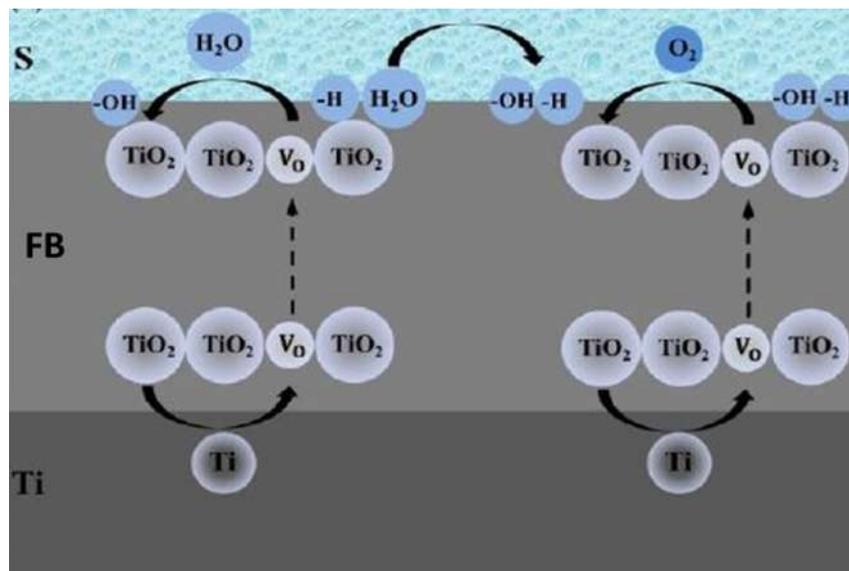


Figura 9 – Interações na superfície do óxido de Ti em contato com água (5).

Wang et al (71) estudaram o comportamento corrosivo de implantes de Ti com diferentes morfologias na superfície e concluíram que ao comparar uma superfície polida e uma superfície microrugosa com uma superfície micro e nanorugosa (MN), a MN apresentou melhor comportamento contra a corrosão.

Todas as amostras de Ti com uma rugosidade superficial diferente devido aos tratamentos de superfície têm boa resistência à corrosão e esta diminui com o aumento da rugosidade da superfície. Comparando com a superfície microrugosa e a superfície de usinagem, as superfícies microrugosas têm melhor resistência à corrosão e uma taxa de liberação de íons mais baixa, que são semelhantes às de superfícies lisas. Além disso, a resistência à corrosão da superfície de Ti usinado é a mais baixa. É hipotetizado que os

métodos de tratamento de superfície, como oxidação térmica da superfície, envelhecimento da superfície e assim por diante, irão melhorar a resistência à corrosão e diminuir a taxa de liberação de íons da superfície rugosa de forma eficaz, aumentando a espessura do filme de proteção da superfície, melhorando sua uniformidade estrutural e facilitando a formação de filme de proteção de superfície compacto e ordenado (73).

No fluido corporal simulado (SBF), os grupos  $\text{OH}^-$  são adsorvidos por íons Ti na camada de óxido. O ponto isoelétrico do rutilo é em pH 5-6. Em pH fisiológico (por exemplo, 7,4),  $\text{TiO}_2$  libera íons  $\text{H}^+$  formando grupos  $\text{Ti-O}^-$  carregados negativamente. Os locais carregados negativamente atraem íons  $\text{Ca}^{2+}$  da solução para formar uma camada de titanato de cálcio levemente carregada positivamente, que subsequentemente atrai íons  $\text{PO}_4^{3-}$  resultando na formação de uma fase instável de fosfato de cálcio carbonatado (CaP). A estabilidade termodinâmica é alcançada pela conversão desta fase CaP em uma estrutura cristalina que se assemelha à apatita óssea pouco cristalina (74, 75, 76).

Na Figura 10 é mostrado o porquê do titânio exibir um comportamento de baixa toxicidade e excelente resistência à corrosão, que é devido à formação do filme passivo e à dificuldade de reagir com biomoléculas.



Figura 10 – Excelente resistência à corrosão e baixa toxicidade do titânio baseada em sua alta atividade. Adaptada de (2).

Os possíveis mecanismos de corrosão durante a formação do filme passivo, como pites, são ilustrados na Figura 11. Os elétrons ( $e^-$ ) são atraídos da saliva pelos íons metálicos ( $M^+$ ) do Ti durante a reação eletroquímica na interface da superfície exposta e da solução. O presente estudo demonstra que a formação e estrutura da camada passiva são influenciadas pelo pH do meio circundante, conforme observado pelo diagrama de Pourbaix (6).

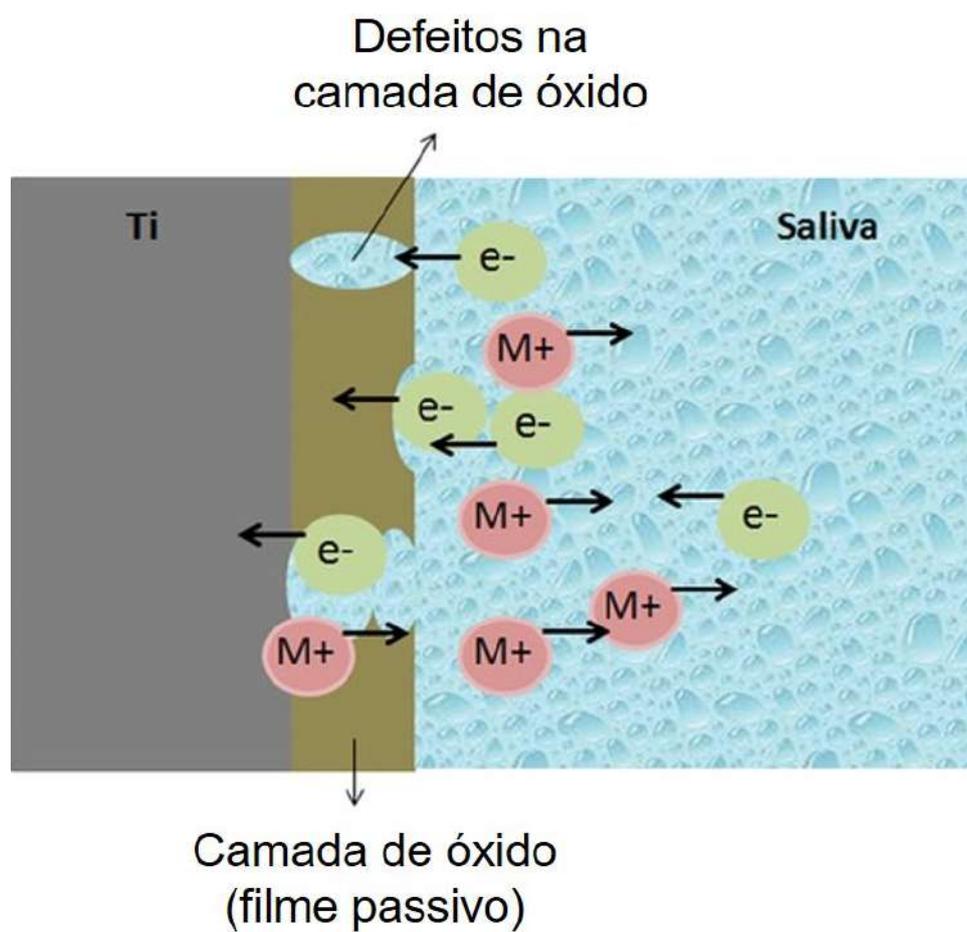


Figura 11 – Diagrama esquemático da camada da reação eletroquímica formada na superfície do Ti. Os elétrons ( $e^-$ ) vêm da saliva e os íons metálicos ( $M^+$ ) do Ti. Adaptada de (6).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

No presente trabalho foram utilizados 28 discos de Ti grau 4 fornecidos pela empresa Conexão (Conexão Sistema de Prótese Ltda, São Paulo, SP, Brasil), seguindo a norma ASTM F67 (7).

As amostras foram divididas em 10 grupos e receberam as designações TXXtYY, nas quais XX são as temperaturas de tratamento em °C e YY são os tempos de tratamentos em minutos.

### 4.2 Métodos

A metodologia seguiu o seguinte organograma apresentado na Figura 12.

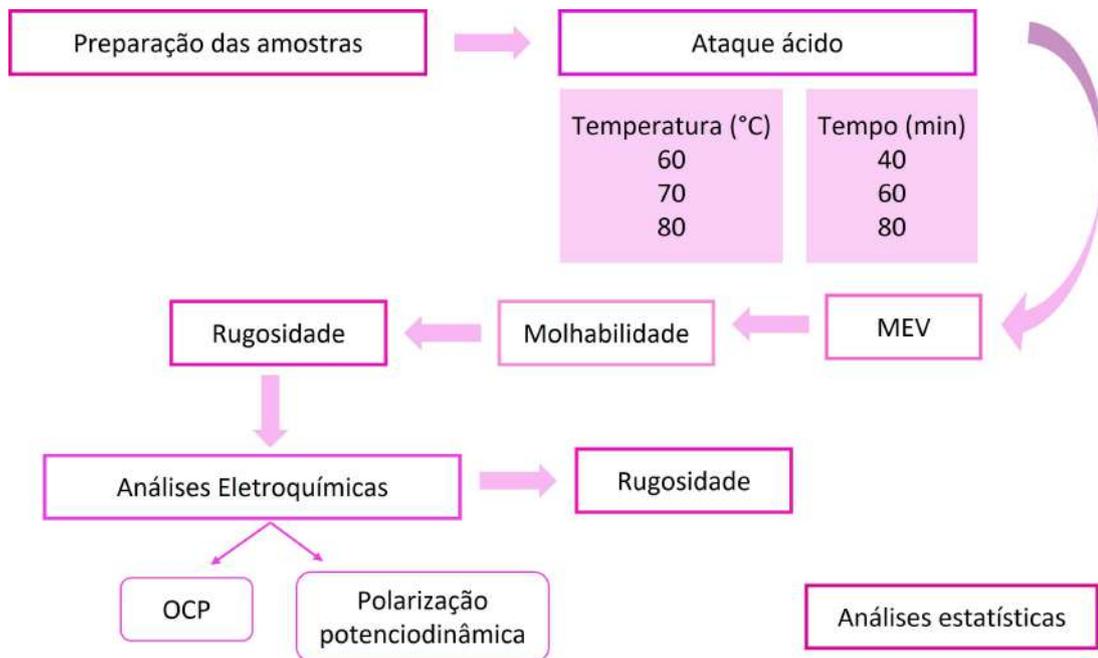


Figura 12 – Organograma

#### 4.2.1 Preparação de amostras

Os discos foram soldados a um fio de cobre, depois foram embutidos em resina acrílica como é apresentada na Figura 13. Então, foram preparados com lixas de SiC nas granulometrias 800, 1000 e 1200 Mesh. O lixamento foi realizado em uma polítriz. Após o

lixamento, foi feita a limpeza das amostras em cuba ultrassônica utilizando água destilada e álcool etílico, ambos durante 480 s. Depois as amostras foram secas ao ar.



Figura 13 – Exemplo das amostras utilizadas nos experimentos.

#### 4.2.2 Ataque ácido

Para alterar a morfologia e a rugosidade dos discos, as amostras foram submetidas ao ataque com solução aquosa de ácido utilizando água destilada, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ácido clorídrico (HCl). Os percentuais de ácido sulfúrico e ácido clorídrico não são informados no presente trabalho por serem dados tecnológicos da empresa Conexão Sistemas e Próteses.

As amostras foram imersas na solução ácida em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 °C) e tempos (40, 60 e 80 min). Um grupo de amostras não foi submetido ao tratamento com ácido, pois foi usado como referência. As temperaturas e tempos foram escolhidos de forma aleatória. Algumas temperaturas e alguns tempos estão relatados na literatura, porém com composição química dos ácidos diferentes.

Após o ataque ácido foi realizada a limpeza das amostras em cuba ultrassônica para remoção dos ácidos, utilizando água destilada e álcool etílico, ambos durante 480 s. Após a limpeza e lavagem, as amostras ficaram na estufa a 100 °C durante 1 h.

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas no MEV (Field Emission Gun FEI Quanta FEG 250, Hilesboro, Oregon USA) disponível no IME.

### 4.2.4 Molhabilidade

A molhabilidade da superfície foi determinada medindo-se o ângulo de contato com o goniômetro modelo FTA-100, First Ten Angstroms, disponível no Laboratório de Biomateriais do IME. Foi utilizado o volume de 1  $\mu\text{L}$  de água deionizada. O ângulo foi medido durante aproximadamente 5 s após a colocação da gota na superfície do disco a 25 °C e foram feitas 3 medidas para cada disco. Como são 3 discos por tratamento, ao total foram 9 medidas de molhabilidade para cada tratamento. As imagens foram salvas e analisadas com o software do goniômetro.

A equação utilizada para calcular o ângulo de contato de Wenzel foi a equação 3.3. Todavia, o parâmetro  $S_{dr}$  é fornecido por um equipamento de marca específica. Para encontrar o valor correspondente no equipamento disponível no laboratório, o Zygo New View 7100 a laser (Zygo Co, Laurel Brook Road, Middlefield, CT 06455), foi preciso estudar o manual do equipamento. E, chegou-se a conclusão que o parâmetro de rugosidade correspondente ao  $S_{dr}$  (%) é o  $R_{surf\text{arearatio}}$ .

Isso faz com que a equação a ser utilizada seja:

$$r = 1 + R_{surf\text{arearatio}} \quad (4.1)$$

Os dados foram coletados de 9 experimentos separados (60, 70 e 80 °C) e expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

### 4.2.5 Rugosidade

Para a medida da rugosidade da superfície dos discos foi utilizado o rugosímetro 3D Zygo New View 7100 a laser (Zygo Co, Laurel Brook Road, Middlefield, CT 06455), disponível no Laboratório de Biomateriais no IME.

A escolha em quantificar vários parâmetros da rugosidade é com base em resultados disponíveis na literatura. Normalmente, os trabalhos analisam somente o parâmetro de rugosidade  $R_a$  mas, não justifica a escolha. A análise isolada de somente um parâmetro não é ideal já que as superfícies com valores semelhantes de  $R_a$  podem apresentar morfologias diferentes. Por isso a necessidade de se avaliar outros parâmetros de rugosidade (77, 78).

#### 4.2.6 Análises eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas com o intuito de avaliar a influência dos ataques químicos realizados nas diferentes temperaturas e tempos na resistência à corrosão do TiG4. As análises eletroquímicas realizadas foram medida de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica. O eletrólito utilizado foi uma solução fisiológica contendo 0,9% de NaCl em temperatura ambiente. O equipamento foi um potenciostato/galvanostato PGSTAT 204N da marca AUTOLAB. Um arranjo de células de três eletrodos foi utilizado para as medições eletroquímicas, com um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar, como é mostrado na Figura 14.

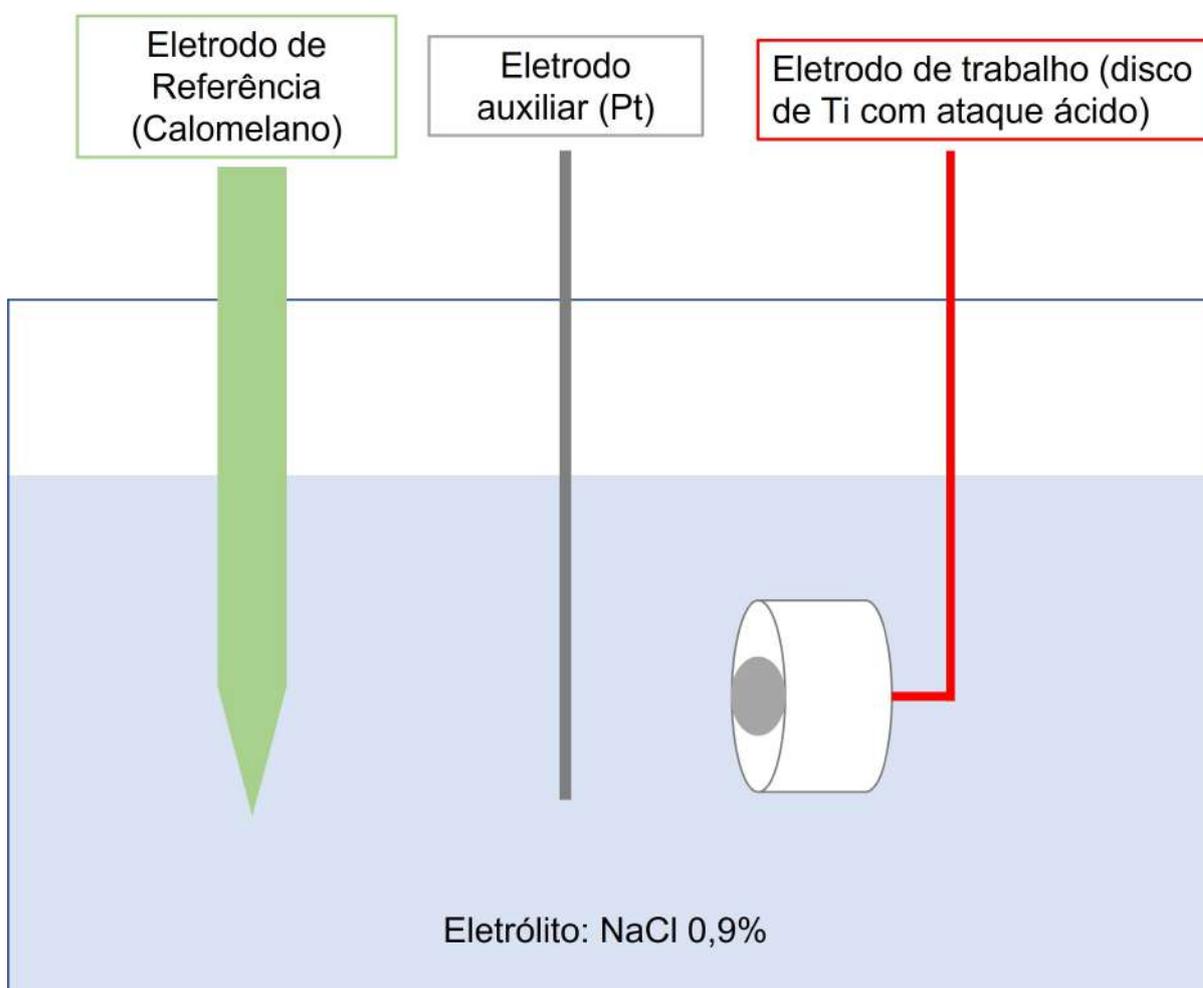


Figura 14 – Esquema da célula eletrolítica utilizada para as análises de corrosão.

O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado durante 3600 s e após realizado a medida da curva de polarização potenciodinâmica. Na polarização foi utilizada uma taxa de varredura de 0,001 V/s, partindo do potencial de -1 V a 2 V.

Os testes de polarização e OCP foram realizados em triplicata para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente (25°C).

#### 4.2.7 Análises Estatísticas

O teste estatístico empregado na avaliação da molhabilidade (ângulo de contato e energia de superfície) foi a análise de variância (ANOVA) de fator único para analisar o nível de significância dos efeitos dos tratamentos aplicados com 95% de confiança. Valores de  $P < 0,05$  foram considerados estatisticamente significantes.

O teste de Tukey foi utilizado para comparar médias duas a duas determinando quais pares de médias são diferentes após a utilização da análise de variância (ANOVA).

Para avaliar os parâmetros de rugosidade antes e após as análises eletroquímicas, foi empregado o teste de Tukey para analisar o nível de significância com 95% de confiança dos efeitos dos tratamentos aplicados nos parâmetros de rugosidade. A hipótese nula é que para a mesma temperatura e mesmo parâmetro de rugosidade os 3 tempos (40, 60 e 80 min) possuem médias significativamente iguais. A hipótese alternativa é que um dos tempos tem média significativamente diferente dos demais. Se valores for  $P < 0,05$  rejeita-se a hipótese que todas as médias são iguais, ou seja, considera que a diferença é estatisticamente significativa.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Mostra-se na Figura 15 as morfologias dos discos de Ti tratados a 60 °C em diferentes tempos de imersão. Os tempos de imersão no ácido alteram as morfologias da camada de  $TiO_2$ . Esta estrutura caracterizada pelas inúmeras microcavidades é a mais apropriada para a adsorção de proteínas e adesão celular corroborando com o trabalho de Elias (79). Na Figura 15C pode-se ver os contornos de grão, contudo não estão tão nítidos.

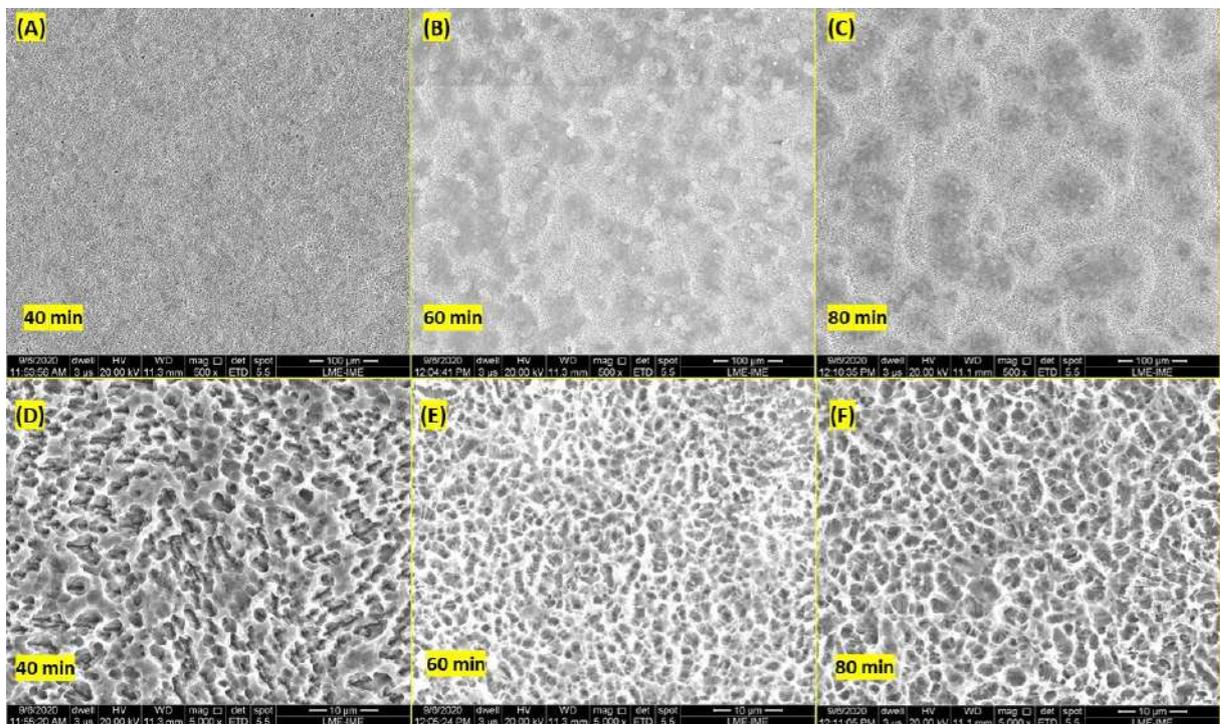


Figura 15 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 60 °C. (A) a (C) têm magnificação de 500x e as imagens de (D) a (F) têm magnificação de 5000x. (A) e (D) tempo de 40 min. (B) e (E) tempo de 60 min. (C) e (F) tempo de 80 min.

Na Figura 16B pode-se observar a presença de micro-pites e também de distâncias interplanares com cerca de 300 nm entre elas. A presença de micro-pites também foi vista por Ban et al. (80) que pesquisaram sobre a modificação da superfície de Ti com ataque ácido utilizando ácido sulfúrico concentrado. Em 30 min e 60 °C, foi possível diferenciar os contornos de grão e os cristais do grão. A superfície do grão apresentou microporosidades devido à formação de micro-pites com diâmetro menor que 1  $\mu\text{m}$ . As profundidades do contorno de grão e micro-pites começaram a aumentar com o tempo de imersão no ácido.

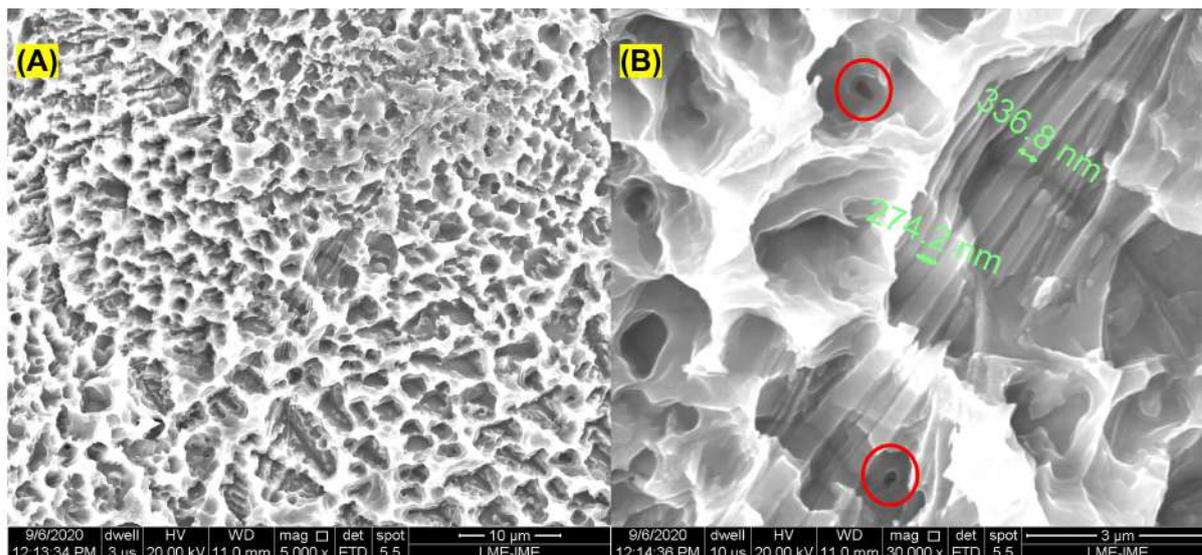


Figura 16 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 60 °C e 80 min. (A) apresenta magnificação de 5000 x e (B) apresenta magnificação de 30000 x.

Mostra-se na Figura 17 as morfologias dos discos tratados a 70 °C. É possível identificar nas imagens (B) e (C) o óxido de Ti e a presença de micro-pites, os quais aumentaram em quantidade com o aumento do tempo (80 min). A presença de pites pode ser confirmada com o trabalho de Lin et al. (81), onde também utilizaram como ataque ácido a mistura  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  e temperaturas de imersão de 40, 50, 60 e 70 °C, e observaram que as reações a 60 e 70 °C foram mais rápidas e deixaram inúmeros micro-pites na superfície.

Na Figura 17F, tempo de imersão de 80 min na solução ácida, pode ter ocorrido maior formação do óxido de Ti. Essa formação de óxido poderia ser melhor avaliada com análise de XPS. Também pode-se ver que o ataque químico revelou os contornos dos grãos. Além disso, na Figura 17F é possível observar a presença de pites na interseção dos contornos de grão, que são as regiões de maior energia. A microestrutura formada na Figura 17A é muito similar a que foi formada na temperatura de 60 °C em 80 min (Figura 15F).

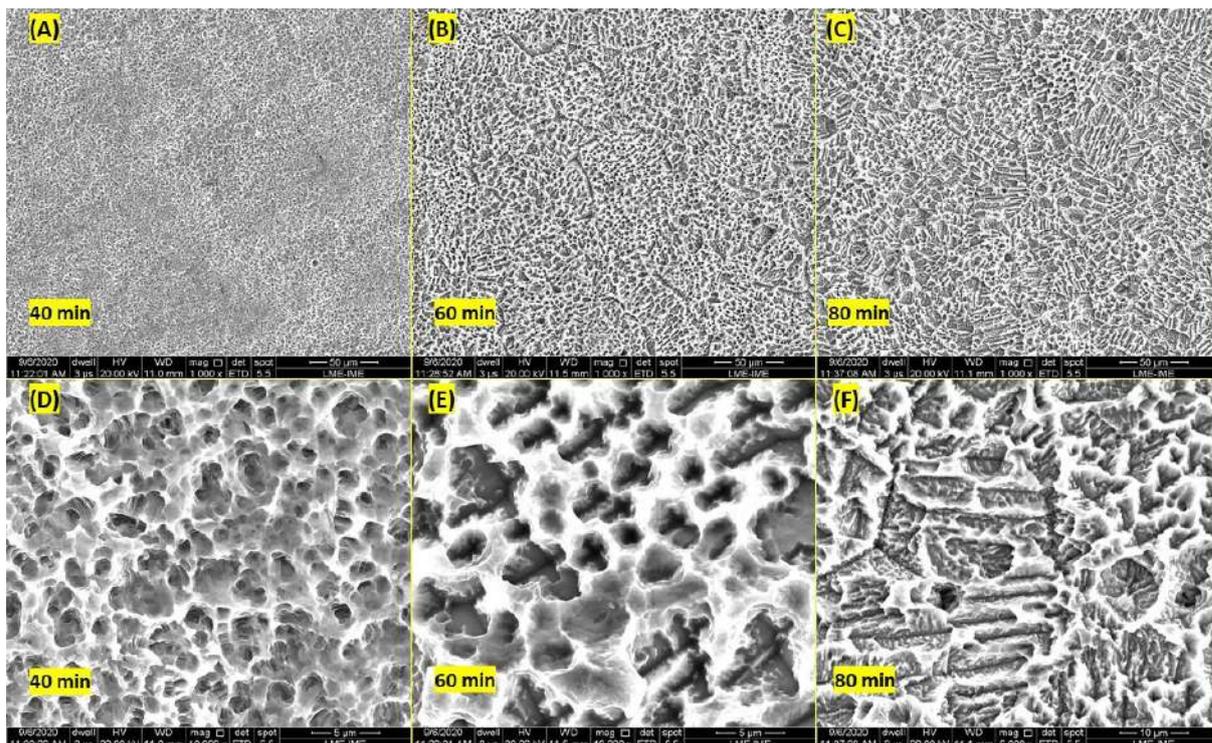


Figura 17 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 80 °C. (A) a (C) magnificação de 1000x e as imagens de (D) a (F) têm magnificação de 10000x. (A) e (D) tempo de 40 min. (B) e (E) tempo de 60 min. (C) e (F) tempo de 80 min.

Mostra-se na Figura 18 as morfologias dos discos tratados a 80 °C. Pode-se observar maior formação de óxido quando comparado às outras temperaturas de tratamento ácido. À medida que aumenta o tempo de imersão, os contornos de grão ficam mais nítidos, Figura 18C.

Foi possível observar em todos os tempos de tratamento a presença de micro-pites e, quanto maior o tempo de imersão no ácido, maior a dissolução da camada de titânio. O aumento de pites também foi observado no estudo de Wen et al. (82), ao tratar a superfície usando os ácidos clorídrico e sulfúrico, seguidos por fervura em solução de NaOH. Além do aumento da quantidade de pites, Wen et al. também observaram aumento da área superficial. E Iwaya et al. (83) utilizaram em seus estudos discos de Ti cp submetidos ao tratamento com ácido sulfúrico concentrado (48%  $H_2SO_4$ ) em 60 °C durante 1 h e também perceberam que houve uma formação de uma estrutura microporosa com presença homogênea de micro pites com 1  $\mu m$  de diâmetro.

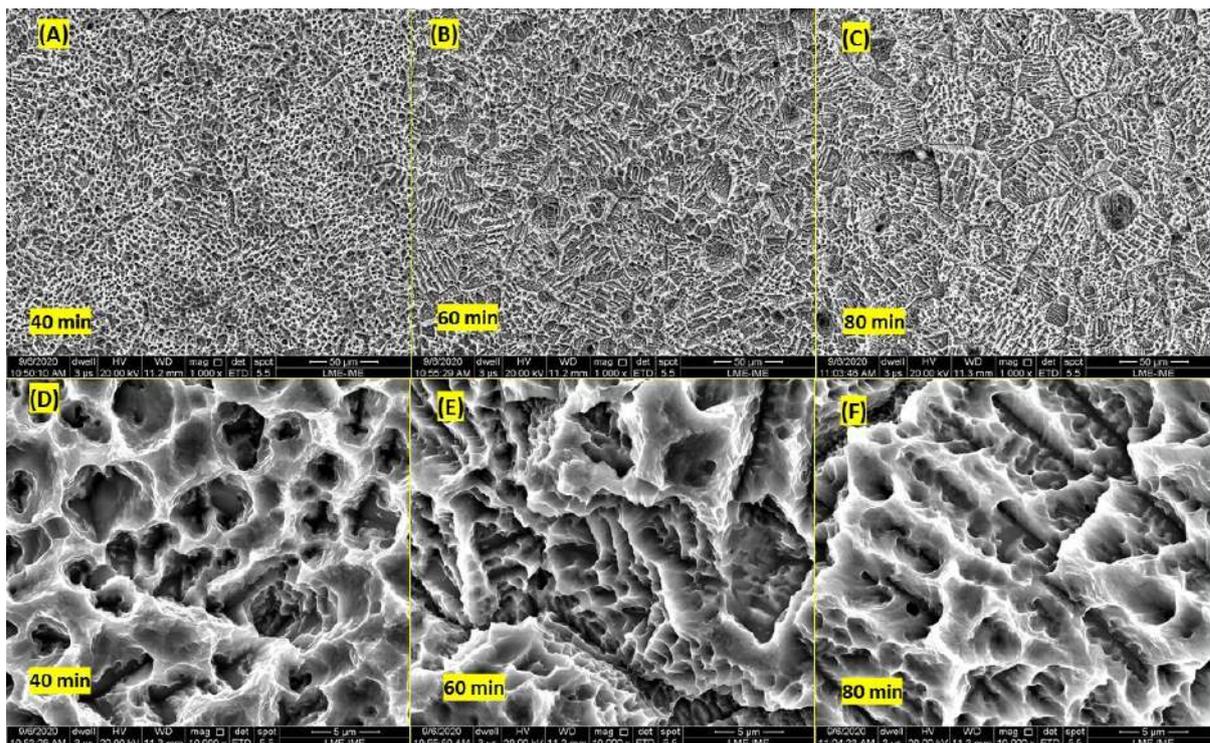


Figura 18 – Morfologias dos discos de Ti tratados com ataque ácido a 80 °C. (A) a (C) magnificação de 1000x e (D) a (F) magnificação de 10000x. (A) e (D) tempo de 40 min. (B) e (E) tempo de 60 min. (C) e (F) tempo de 80 min.

Segundo Elias et al. (84), independente da temperatura, o tratamento com ácido modifica a rugosidade, tornando a morfologia da superfície mais isotrópica, além de criar arestas com características adequadas para a retenção de fibrinas.

## 5.2 Molhabilidade

O ângulo de contato e a energia de superfície da amostra sem tratamento são, respectivamente, 73° e 20,9 mJ/mm<sup>2</sup>.

Ao analisar os resultados das Tabelas 7 e 8 que tratam, respectivamente, das médias e desvios padrão do ângulo de contato e da energia de superfície, pode-se observar que quanto menor o ângulo, maior é a energia de superfície. Portanto, quanto maior a energia de superfície maior será a adsorção de proteínas e a sua espessura na superfície, favorecendo a osseointegração. No entanto, segundo Ban et al. (80) e Ponsonnet et al. (85), os mecanismos por trás de muitos dos resultados ainda não são tão claros. Por exemplo, embora muitos parâmetros afetem a adesão e proliferação celular, a energia livre de superfície parece ser um fator dominante, mas a rugosidade pode afetar fortemente a relação entre a energia de superfície e a proliferação celular.

Além disso, como pode ser visto na Tabela 7, para a mesma temperatura em 60 °C e 70 °C, à medida que aumenta o tempo de imersão no ácido, o ângulo de contato diminui. Todavia, isso não ocorre para a temperatura de 80 °C em 80 min.

Tabela 7 – Média e desvio padrão (DP) dos ângulos de contato (°) das amostras com tratamento pelo modelo de Young

Ângulo de contato (°)						
Temperatura	60 (°C)		70 (°C)		80 (°C)	
tempo (min)	Média	DP (±)	Média	DP (±)	Média	DP (±)
40	68,5	2,2	69,8	10,2	75,2	2,2
60	62,6	7,3	67,5	4,9	74,1	2,6
80	59,1	7,6	62,9	5,6	82,3	4,1

Tabela 8 – Média e desvio padrão (DP) da energia de superfície (mJ/mm<sup>2</sup>) pelo modelo de Young das amostras com tratamento

Energia de superfície (mJ/mm <sup>2</sup> )						
Temperatura	60 (°C)		70 (°C)		80 (°C)	
tempo (min)	Média	DP (±)	Média	DP (±)	Média	DP (±)
40	26,8	2,6	24,6	11,9	18,6	2,6
60	33,3	8,3	27,7	5,7	20,0	3,2
80	37,0	8,2	32,9	6,4	9,7	5,2

Tabela 9 – Ângulo de contato corrigido pelo modelo de Wenzel das amostras com tratamento

Temperatura (°C)	tempo (min)	Rsurfarearatio	r	$\theta_r$ (°)	cos $\theta_r$	cos $\theta_w$	$\theta_w$ (°)
60	40	0,10	1,10	68,5	0,367	0,403	66,2
60	60	0,48	1,48	62,6	0,460	0,681	47,1
60	80	0,66	1,66	59,1	0,514	0,852	31,5
70	40	0,86	1,86	69,8	0,345	0,642	50,0
70	60	0,79	1,79	67,5	0,383	0,685	46,8
70	80	0,83	1,83	62,9	0,456	0,834	33,5
80	40	0,87	1,87	75,2	0,255	0,478	61,5
80	60	1,12	2,12	74,1	0,274	0,581	54,5
80	80	2,07	3,07	82,3	0,134	0,412	65,7

Na Tabela 9 é possível observar que ao aplicar o modelo de Wenzel, utilizando o fator de correção de rugosidade (r), o ângulo de contato diminui consideravelmente como é representado por  $\theta_w$  (°). Os tratamentos que apresentaram menor ângulo de contato foram T60t80, T70t60 e T70t80.

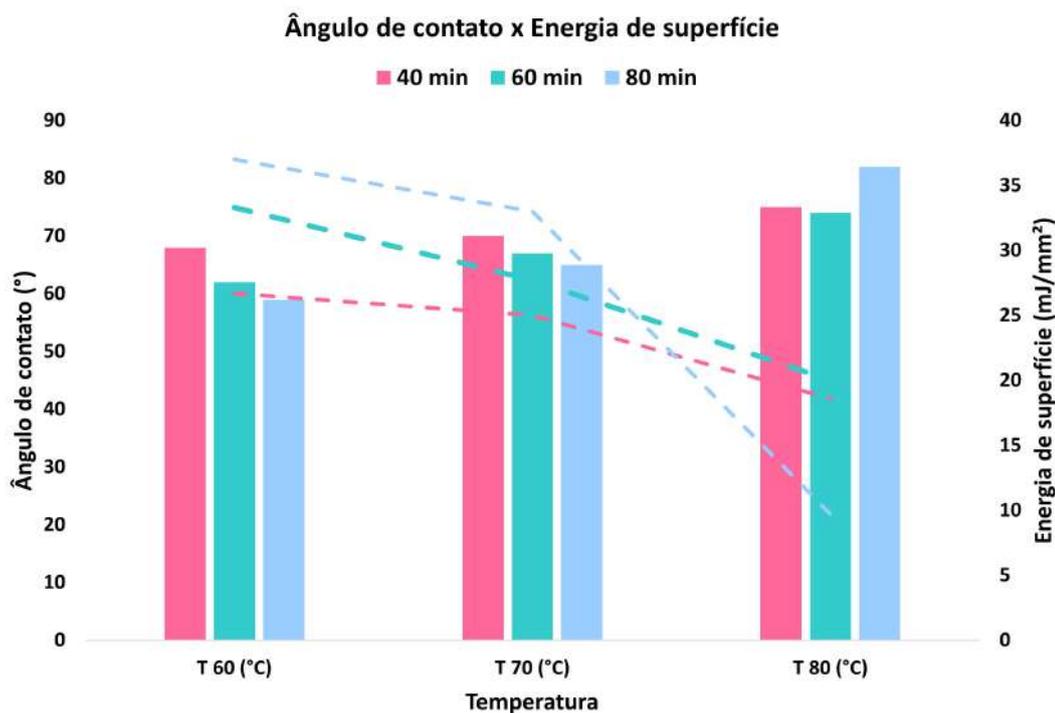


Figura 19 – Ângulo de contato (barras) x Temperatura x Energia de superfície (linhas pontilhadas).

Analisando a Figura 19 pode-se perceber que à medida que a temperatura e o tempo de tratamento aumentam, o ângulo de contato diminui, exceto para a temperatura de 80 °C em 80 min. O fato do ângulo de contato diminuir implica que o tratamento utilizado tornou a superfície mais hidrofílica, indicando que a superfície se tornou mais propícia para adsorção de moléculas e proteínas. Entretanto, somente o resultado de molhabilidade, sem análise de rugosidade, por exemplo, não é a melhor escolha para dizer se haverá ou não a adsorção de proteínas.

Tabela 10 – ANOVA para temperatura fixa e tempos variáveis

Temperatura (°C)	Ângulo de contato (°)		Energia de superfície (mJ/mm <sup>2</sup> )	
	valor- <i>P</i>	<i>F</i> crítico	valor- <i>P</i>	<i>F</i> crítico
<b>T60</b>	0,126	3,592	0,140	3,592
<b>T70</b>	0,499	3,806	0,467	3,806
<b>T80</b>	0,002	3,634	0,002	3,634

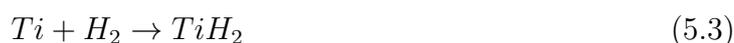
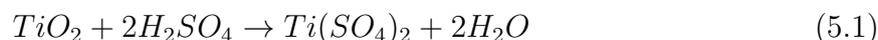
Tabela 11 – ANOVA para tempo fixo e temperaturas variáveis

tempo (min)	Ângulo de contato (°)		Energia de superfície (mJ/mm <sup>2</sup> )	
	valor- <i>P</i>	<i>F</i> crítico	valor- <i>P</i>	<i>F</i> crítico
<b>t40</b>	0,1536	3,6337	0,1384	3,6337
<b>t60</b>	0,2872	3,7389	0,3001	3,7389
<b>t80</b>	0,0002	3,6337	0,0001	3,6337

Nas Tabelas 10 e 11 são mostrados os valores de P. Na Tabela 10 os valores de P foram calculados para a temperatura fixa, variando-se apenas os tempos de imersão, enquanto que na Tabela 11 foram calculados os valores de P para o tempo fixo, variando-se as temperaturas de tratamento. Apesar de haver diferença entre os ângulos de contato e também entre as energias, as únicas condições que tiveram diferença estatística significativa com 95% de confiança tanto para o ângulo de contato quanto para a energia de superfície foram na temperatura de 80 °C com tempos diferentes (Tabela 10) e no tempo de 80 min com temperaturas diferentes (Tabela 11), onde considera-se que para esses grupos as médias foram diferentes. Então, o único tempo que teve influência na molhabilidade foi o de 80 min, independente da temperatura escolhida e a temperatura que influenciou na molhabilidade foi a de 80 °C independentemente do tempo. Nesse caso, a superfície se tornou mais hidrofóbica.

### 5.3 Rugosidade

Observando os dados da Tabela 8, é possível constatar que a temperatura de 80 °C no tempo de 80 min possui a menor energia de superfície, logo maior ângulo de contato (82°), se tornando menos propícia à adesão celular. Isso pode ser explicado pela alta rugosidade que essa condição apresentou ( $R_a = 3,24 \mu\text{m}$ ) e significa que a superfície se torna mais hidrofóbica ao contrário do que era esperado com o aumento da rugosidade devido ao tratamento de superfície. Esse resultado não corrobora com o encontrado por Iwaya et al. (83), onde apesar dos valores de rugosidade serem altos para a adesão celular,  $R_a$  e  $R_z$  foram, respectivamente, 2 e 12,3  $\mu\text{m}$ , as amostras apresentaram baixo ângulo de contato (58°), indicando maior hidroflicidade quando comparadas às amostras somente polidas (80°). No ensaio de difração de raios-x, foi observado a formação de picos de difração de  $TiH_2$ , segundo as equações 5.1, 5.2, 5.3:



A camada de óxido pode ter sido formada sobre a camada de  $TiH_2$  em contato com a umidade do ar. Entretanto, a presença de  $TiH_2$  não pode ser confirmada por DRX já que a camada formada é muito fina e com baixa cristalinidade.

Ban et al. (80) utilizaram o teste estatístico ANOVA 2 fatores (tempo de imersão no ácido e temperatura) que mostrou diferença significativa entre o tempo e a temperatura

para Ra e Rz ( $p < 0,0001$ ). Além disso, uma interação significativa entre temperatura e tempo indica que esses valores em certa temperatura foram mais afetados pelo tempo de imersão no ácido ( $p < 0,0001$ ). A rugosidade foi fortemente relacionada a perda de massa, o que sugere que a superfície de Ti ficou rugosa devido à dissolução do Ti metálico no ácido (Eq. 5.2). Também foi observado que a intensidade do  $TiH_2$  diminuiu depois da perda de massa inicial. Esse resultado é similar ao ataque com HCl concentrado que foi realizado por Kryza e Mraz (1995) no qual foi relatado que o  $TiH_2$  se dissolve em solução de HCl com a formação de íons  $Ti^{3+}$  e hidrogênio gasoso.

Como mencionado anteriormente, a topologia da superfície é bastante importante para as interações biológicas na interface entre o implante e o tecido vivo (38). O ataque ácido em  $H_2SO_4$  pode fornecer ao Ti cp várias rugosidades de superfície necessárias para várias aplicações biológicas.

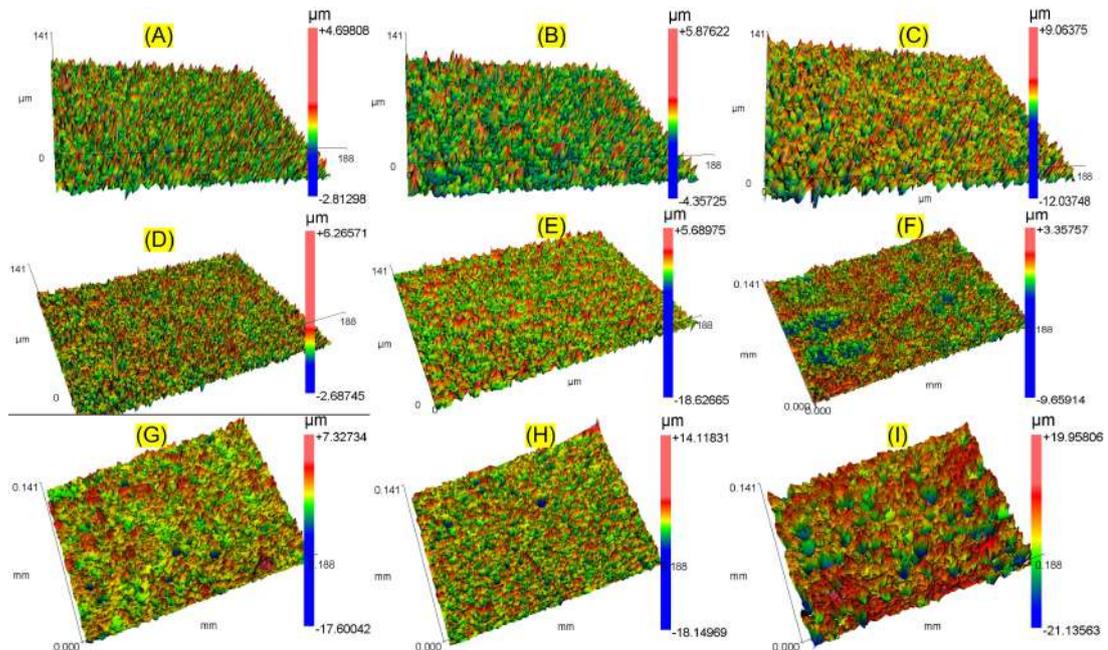


Figura 20 – Perfis de rugosidade das amostras tratadas a (A) T60t40, (B) T60t60, (C)T60t80, (D)T70t40, (E) T70t60, (F) T70t80, (G) T80t40, (H)T80t60, (I)T80t80.

Na Figura 20 são mostrados os perfis de rugosidade das amostras tratadas com ataque ácido.

Na Tabela 12 encontra-se os valores das médias de rugosidade para 5 parâmetros. Nela é possível observar que Ra, rms e PV aumentam à medida que a temperatura e o tempo de imersão também aumentam. Segundo Abaricia et al. e Gittens et al. (40, 86), aumentar a rugosidade superficial resulta em mais formação óssea, maior contato entre o  $TiO_2$  e as proteínas, e aumenta a diferenciação osteoblástica das células progenitoras.

Tabela 12 – Média e desvio padrão de 5 parâmetros de rugosidade (Ra, rms, PV, Rz e R3z) antes do ensaio de corrosão

Temperatura (°C)	tempo (min)	Ra		rms		PV		Rz		R3z	
		Média	Desvio padrão ( $\pm$ )								
<b>Sem tratamento</b>	-	0,27	0,02	0,38	0,02	23,63	0,75	11,90	3,19	9,33	4,96
	<b>40</b>	0,43	0,10	0,57	0,13	9,23	3,46	5,65	1,27	4,81	0,99
<b>60</b>	<b>60</b>	0,50	0,03	0,65	0,05	8,98	2,41	5,85	0,65	5,07	0,39
	<b>80</b>	0,64	0,36	1,19	0,42	13,98	4,85	10,04	3,24	9,38	3,08
	<b>40</b>	1,16	0,39	1,37	0,44	15,61	4,52	9,65	2,36	8,27	2,04
<b>70</b>	<b>60</b>	1,19	0,43	1,64	0,49	24,45	3,04	16,23	2,20	14,88	2,96
	<b>80</b>	1,22	0,25	1,74	0,32	26,80	4,41	19,27	4,61	17,72	5,16
	<b>40</b>	1,23	0,29	1,74	0,44	26,12	4,95	18,40	3,97	16,81	4,34
<b>80</b>	<b>60</b>	1,67	0,26	2,26	0,36	34,07	1,81	27,60	2,23	26,87	2,46
	<b>80</b>	3,24	0,75	4,38	1,00	38,14	5,39	27,41	4,37	25,26	3,97

No trabalho de Abaricia et al. (40) foram analisados 11 implantes comerciais e a rugosidade média entre eles variou entre  $S_a = 0,67$  a  $1,41 \mu\text{m}$ , resultado esse devido às modificações físico-químicas usadas na superfície do implante. Enquanto a rugosidade superficial se mostrou como um fator chave na diferenciação osteogênica, os resultados deles mostraram que os macrófagos são menos sensíveis às mudanças na rugosidade da superfície (87, 88). Os macrófagos aumentaram a produção de citocinas pró-inflamatórias no implante de baixa rugosidade analisado em um grau similar ao crescimento de macrófagos no implante com alta rugosidade. As citocinas pró-inflamatórias acionam a liberação de interleucinas (IL) e outras proteínas para promover o recrutamento de células inflamatórias e prolongar sua resposta.

Pode-se concluir que apesar dos macrófagos serem as primeiras células a chegarem na lesão, a rugosidade não influencia na sua proliferação e seu crescimento. São outros mecanismos e tipos de células da resposta antiinflamatória que são influenciados pela rugosidade.

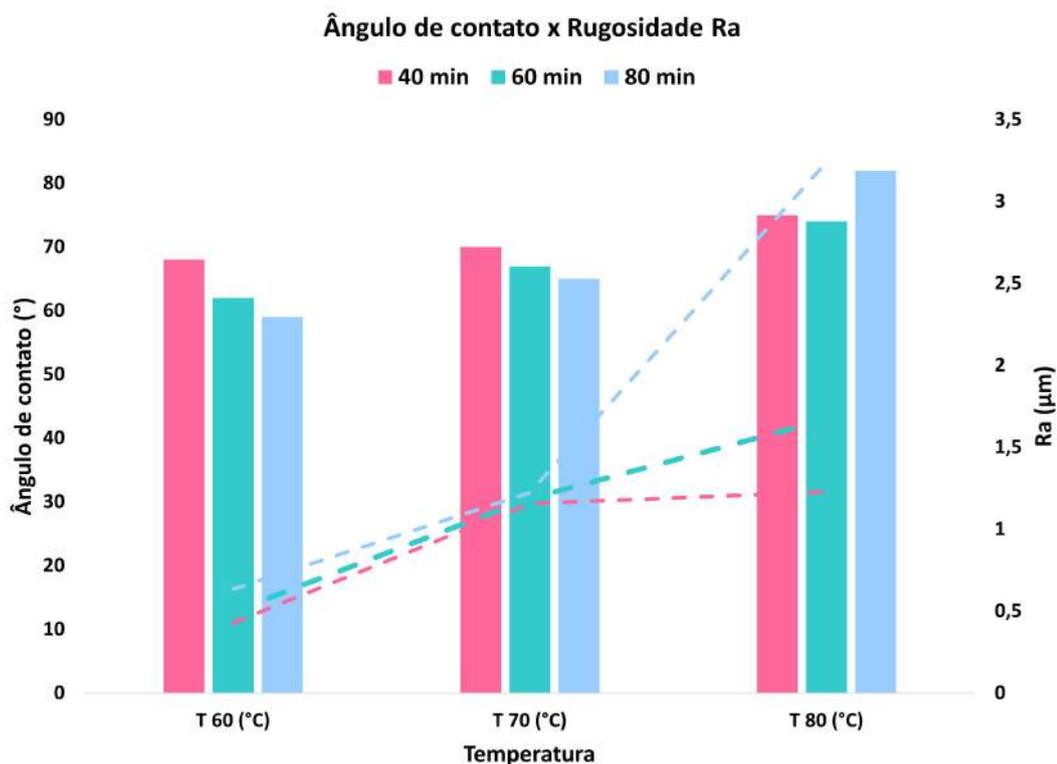


Figura 21 – Ângulo de contato (barras) x Temperatura x Rugosidade Ra (linhas pontilhadas).

Quando se compara o ângulo de contato com a rugosidade Ra, como é mostrado na Figura 21, percebe-se que quanto menor o ângulo, maior a rugosidade de acordo com o tempo de imersão e a temperatura. A única condição que não é satisfeita é a T80t80, pois o ângulo de contato ao invés de diminuir, aumenta e a rugosidade Ra aumenta bastante também.

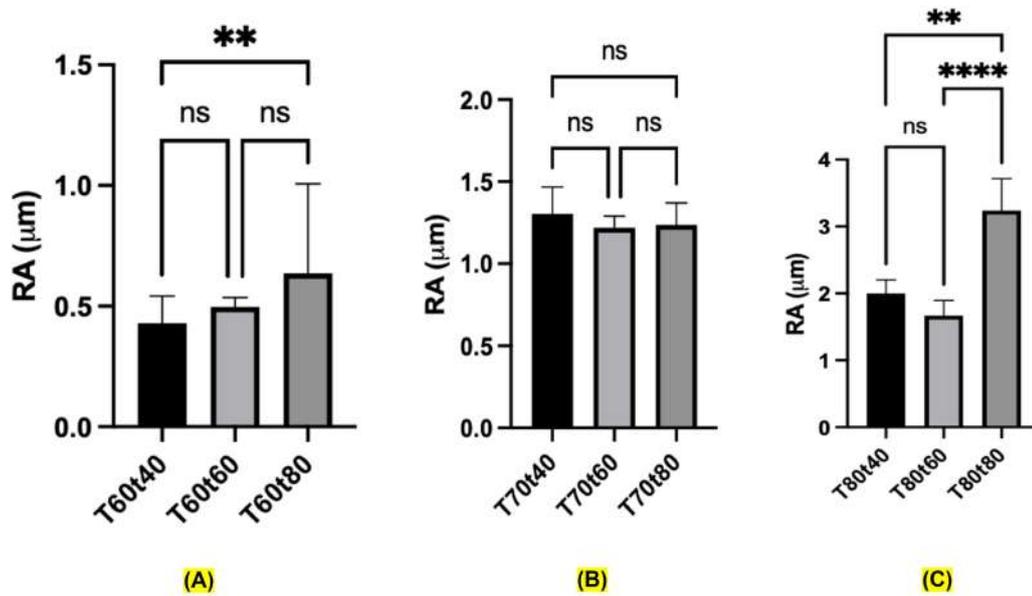


Figura 22 – Teste de Tukey para Ra antes do ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis, (B) 70 °C e tempos variáveis e (C) 80 °C e tempos variáveis.

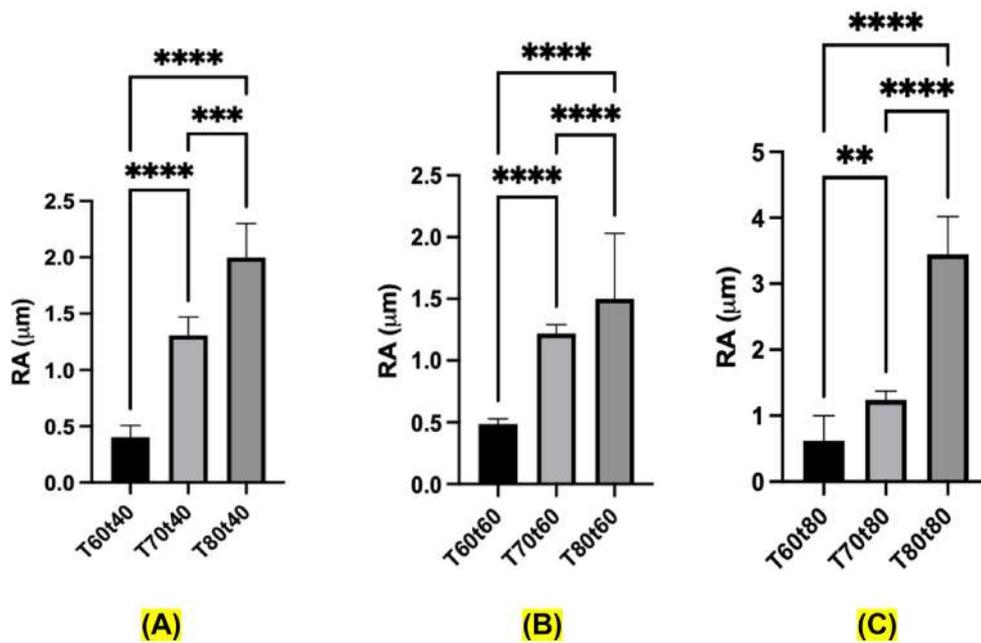


Figura 23 – Teste de Tukey para Ra antes do ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis, (B) 60 min e temperaturas variáveis e (C) 80 min e temperaturas variáveis.

Apesar da Tabela 12 mostrar aumento de Ra à medida que aumenta o tempo e a temperatura, o teste estatístico de Tukey com 95% de confiança comprovou que, quando a temperatura está fixa e o tempo varia, não houve diferença estatística significativa para as

condições: temperatura de 70 °C em diferentes tempos, como pode ser visto na Figura 22B. Assim como em  $T = 60$  °C (Figura 22A), não houve diferença para os pares T60t40 com T60t60 e T60t60 com T60t80, e em  $T = 80$  °C não houve diferença estatística significativa para o par T80t40 com T80t60 (Figura 22C).

Na Figura 23, percebe-se que para o mesmo tempo, apenas modificando a temperatura, houve diferença estatística significativa em todos os casos. É interessante observar que ao compararmos com a Figura 22, o mesmo não acontece quando fixamos a temperatura e os tempos variam. Então, pode-se afirmar que para Ra, a temperatura é o fator preponderante independente do tempo de imersão, ou seja, para o mesmo tempo e temperaturas diferentes.

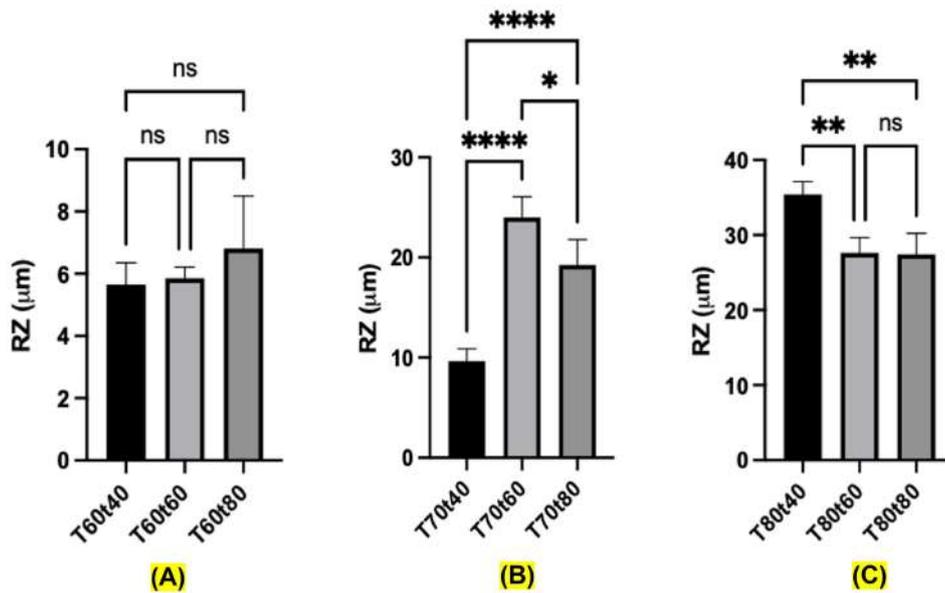


Figura 24 – Teste de Tukey para Rz antes do ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min), (B) 70 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min) e (C) 80 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min).

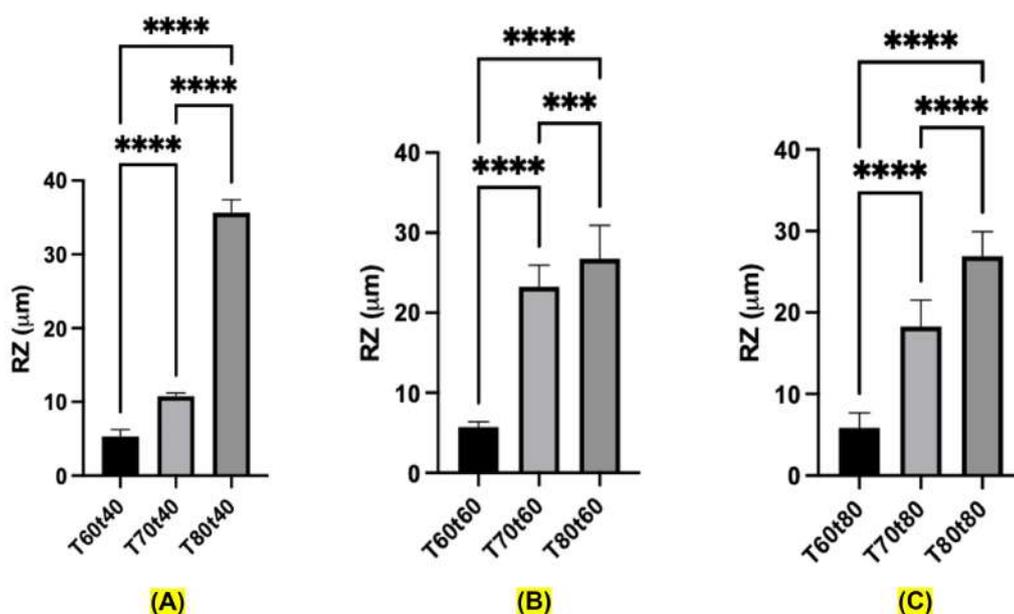


Figura 25 – Teste de Tukey para Rz antes do ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C), (B) 60 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C) e (C) 80 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C).

Essa afirmação também ocorre ao compararmos as Figuras 24 e 25 para o parâmetro Rz. Ou seja, a temperatura é o fator dominante na mudança da rugosidade quando se tem tempo fixo e temperaturas variáveis, vide Figura 25. Entretanto, percebeu-se que para a temperatura de 60 °C em diferentes tempos não houve diferença estatística significativa entre eles para Rz, como pode ser visto na Figura 24A. Assim como em T = 80 °C (Figura 24C), não houve diferença entre os pares T80t60 com T80t80.

A diferença estatística entre Ra e Rz, como é mostrada nas Figuras 22 e 24 aponta que é extremamente importante não tomarmos Ra como único fator de avaliação da rugosidade e que devemos utilizar outros parâmetros também, como o Rz (média de 5 valores de altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil dentro do comprimento de amostragem).

Tabela 13 – Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade medidos após o ensaio de corrosão

Temperatura (°C)	tempo (min)	Ra		rms		PV		Rz		R3z	
		Média	Desvio padrão (±)								
60	40	0,69	0,05	1,03	0,15	32,52	5,71	20,41	5,99	16,93	7,17
	60	0,87	0,17	1,29	0,35	25,15	7,79	21,13	7,00	20,52	7,23
	80	1,34	0,08	1,87	0,20	35,22	5,74	29,90	4,09	29,01	4,10
70	40	1,23	0,07	1,80	0,13	31,45	3,22	27,56	1,60	26,76	1,33
	60	0,88	0,07	1,09	0,06	13,75	1,37	9,53	0,49	8,45	0,72
	80	3,56	0,16	4,45	0,24	41,53	1,62	35,28	2,56	34,63	2,85
80	40	2,04	0,17	2,98	0,30	38,07	1,30	34,49	0,63	34,47	0,63
	60	3,80	0,18	5,30	0,20	64,35	13,17	49,75	3,28	46,38	2,01
	80	2,76	0,15	3,99	0,20	51,43	5,61	42,90	1,23	41,04	1,01

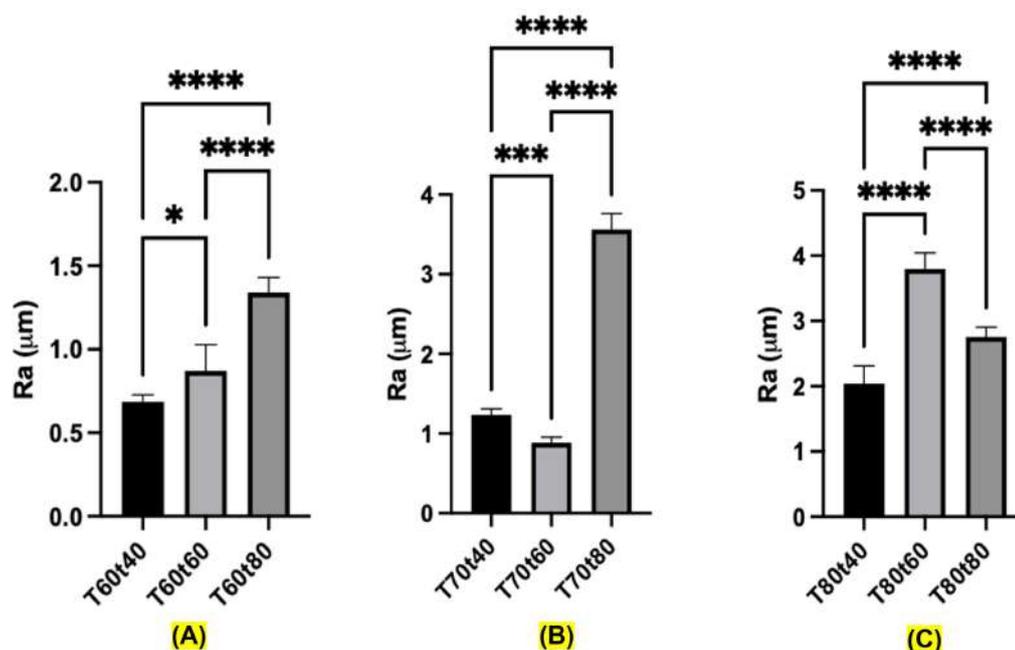


Figura 26 – Teste de Tukey para Ra após ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min), (B) 70 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min) e (C) 80 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min).

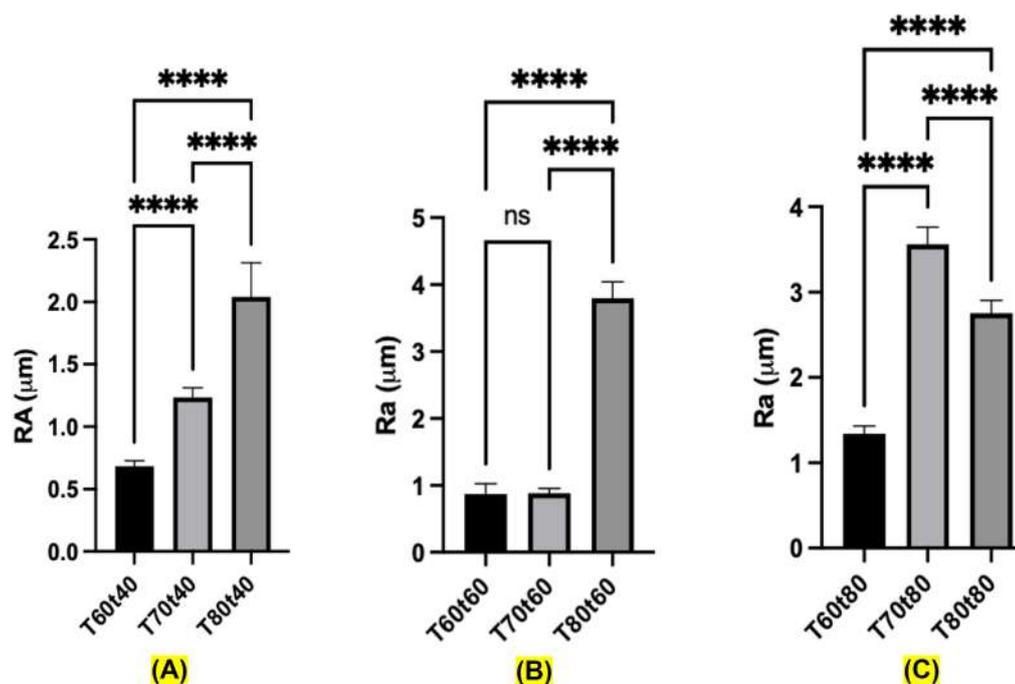


Figura 27 – Teste de Tukey para Ra após ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C), (B) 60 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C) e (C) 80 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C).

Ao se analisar as Figuras 26, 27, 28 e 29, percebe-se que houve diferença estatística

significante entre todos os pares de condições, tanto para Ra quanto para Rz, exceto nas Figuras 27B para o par T60t60 com T70t60 e 28A para o par T60t40 com T60t60.

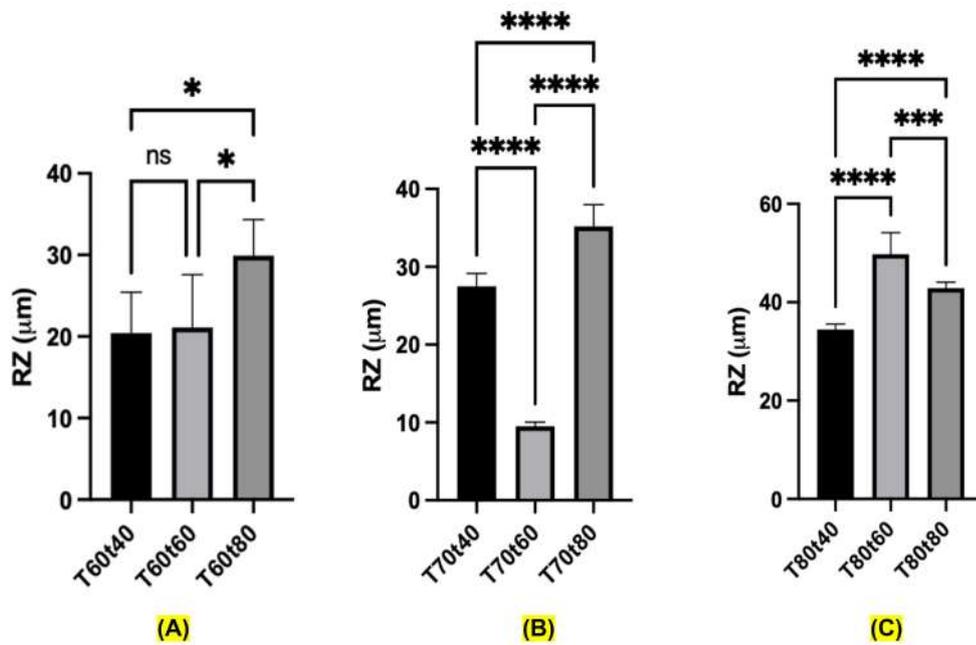


Figura 28 – Teste de Tukey para Rz após ensaio de corrosão com temperatura fixa (A) 60 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min), (B) 70 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min) e (C) 80 °C e tempos variáveis (40, 60 e 80 min).

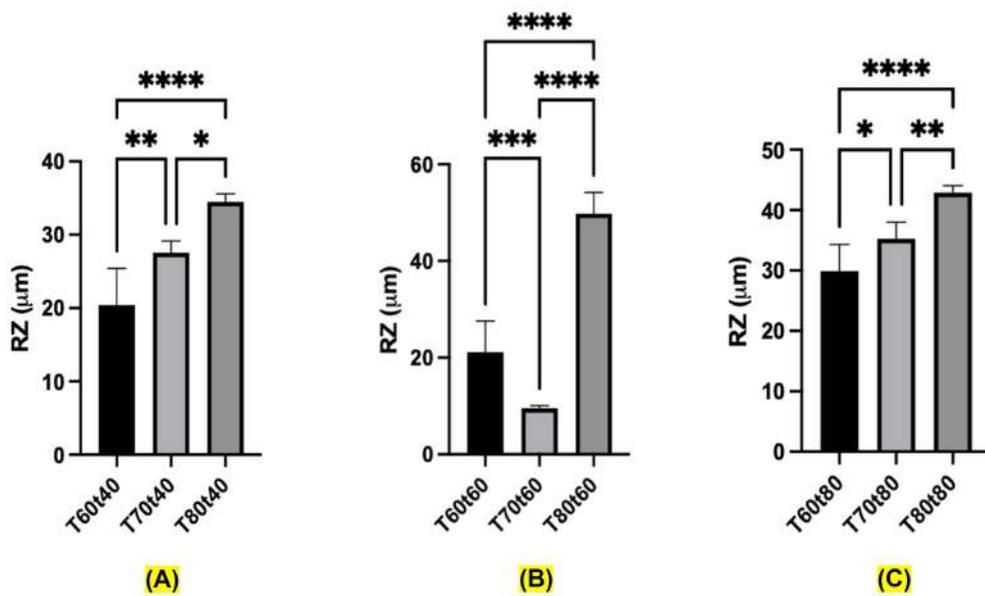


Figura 29 – Teste de Tukey para Rz após ensaio de corrosão com tempo fixo (A) 40 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C), (B) 60 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C) e (C) 80 min e temperaturas variáveis (60, 70 e 80 °C).

A princípio, quando compara-se as Tabelas 12 com a 13, nota-se que houve aumento de Ra nas condições de tratamento após o ensaio de corrosão. Entretanto, ao realizar o teste de Tukey, percebeu-se que apesar das médias serem diferentes e maiores, elas não são estatisticamente diferentes em Ra para o tempo fixo de 40 min e temperaturas variáveis, antes e após a corrosão, como pode ser visto na Figura 30A. Já para o parâmetro Rz, houve diferença estatística, exceto para o par T80t40 antes e depois, como pode ser visto na Figura 30B.

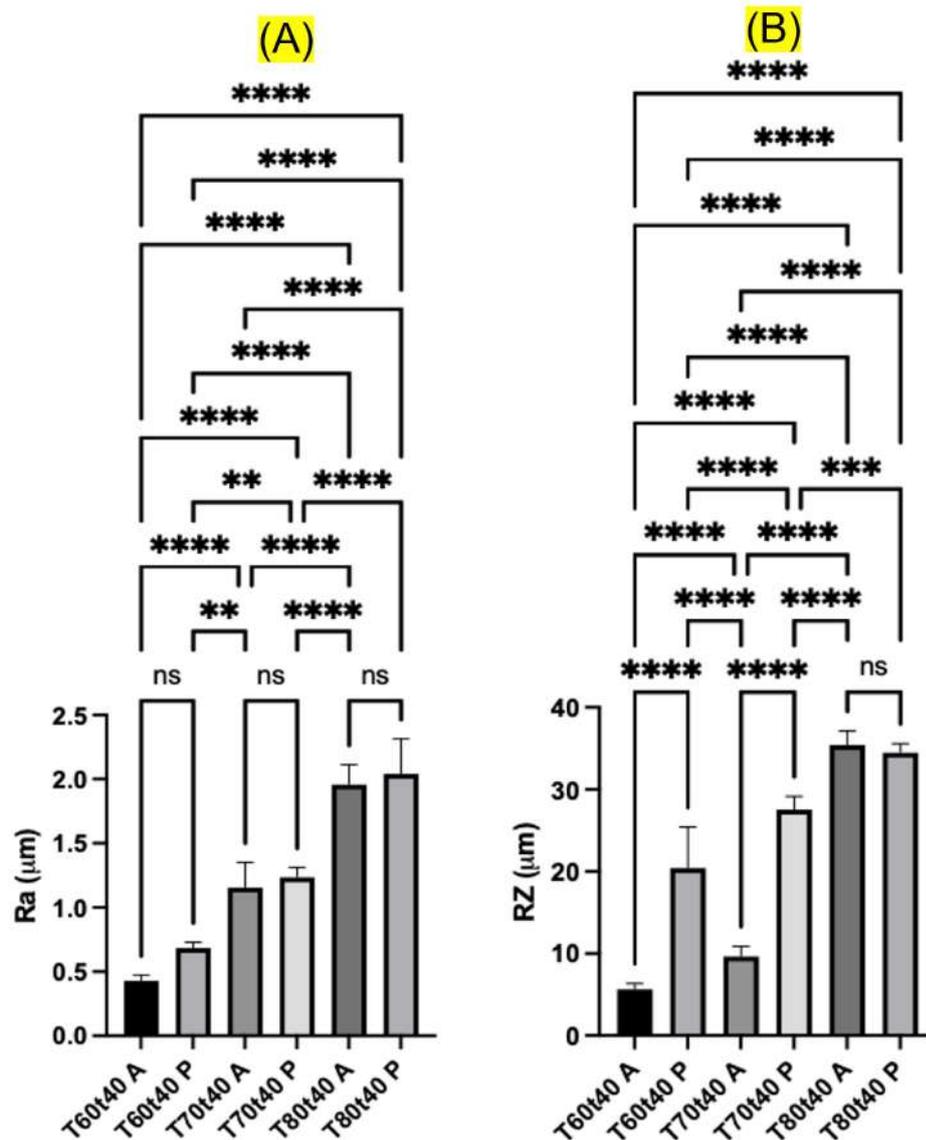


Figura 30 – Teste de Tukey para Ra antes e após o ensaio de corrosão com tempo fixo em 40 min e temperaturas variáveis para (A) Ra e (B) Rz.

Para o teste de Tukey, considerando o tempo fixo de 60 min e variando-se as temperaturas antes e após a polarização potenciodinâmica, percebeu-se que apesar das médias serem diferentes e maiores como foi apresentado nas Tabelas 12 e 13, elas não são

estatisticamente diferentes em Ra para o par T60t60A e T60t60P, antes e após a corrosão, como pode ser visto na Figura 31A. Já para o parâmetro Rz, houve diferença estatística em todas as temperaturas antes e após a polarização potenciodinâmica, como pode ser visto na Figura 31B.

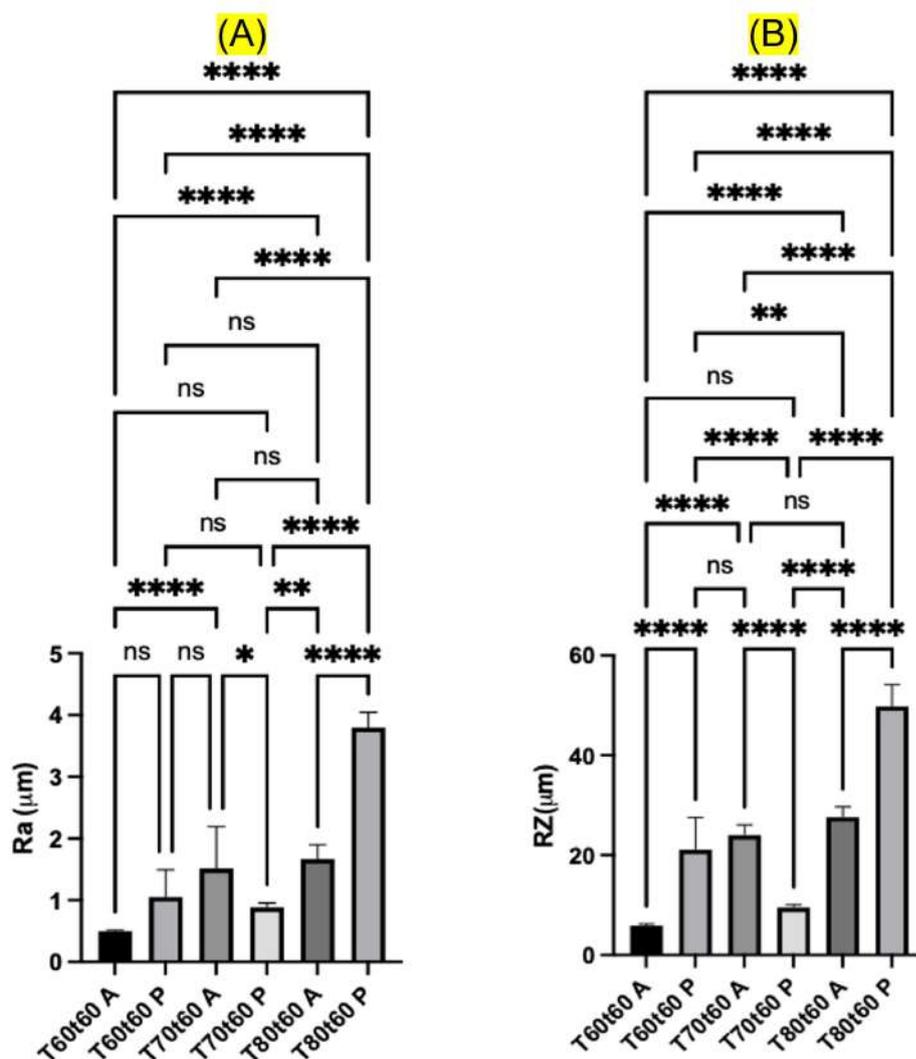


Figura 31 – Teste de Tukey para Ra antes e após o ensaio de corrosão com tempo fixo em 60 min e temperaturas variáveis.

Considerando o tempo fixo de 80 min e variando-se as temperaturas antes e após a polarização potenciodinâmica, ao realizar-se o teste de Tukey, percebeu-se que apesar das médias serem diferentes e maiores como foi apresentado nas Tabelas 12 e 13, elas não são estatisticamente diferentes em Ra para o par T80t80A e T80t80P, antes e após a corrosão, como pode ser visto na Figura 32A. Já para o parâmetro Rz, houve diferença estatística em todas as temperaturas antes e após a polarização potenciodinâmica, como pode ser visto na Figura 32B.

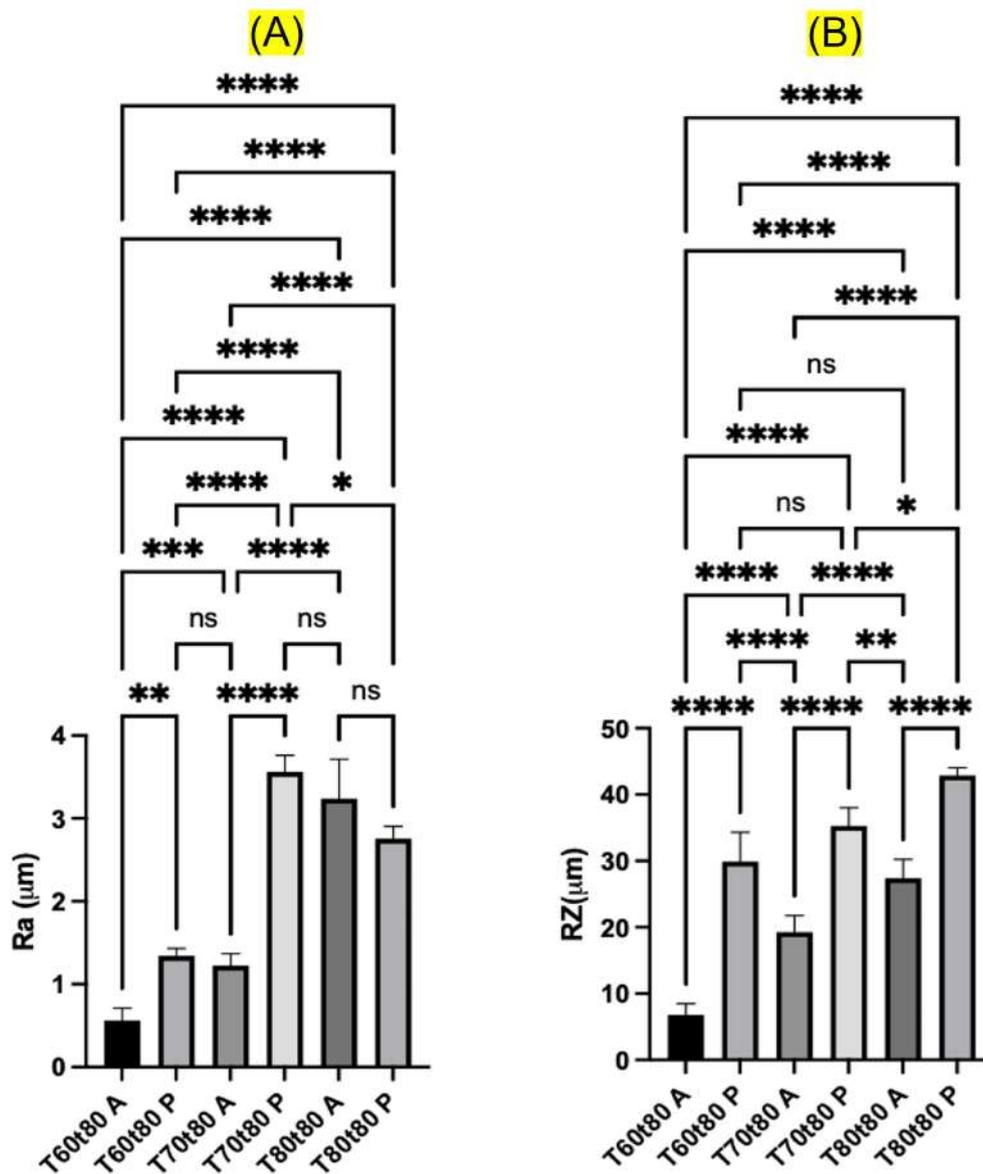


Figura 32 – Teste de Tukey para Ra antes e após o ensaio de corrosão com tempo fixo em 80 min e temperaturas variáveis.

## 5.4 Análises Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas com o intuito de avaliar a resistência à corrosão antes e após o tratamento ácido nas temperatura de 60, 70 e 80 °C para os tempos de 40, 60 e 80 min. O primeiro ensaio realizado foi o potencial de circuito aberto, seguido pela curva de polarização potenciodinâmica.

O potencial de circuito aberto mede o potencial de equilíbrio entre a superfície metálica e a solução. Neste trabalho foi monitorado a evolução do potencial de circuito aberto durante 3600 s, como mostrado nas Figuras 33, 34 e 35.

Observa-se nas análises de OCP figuras 33, 34 e 35 que potencial da liga TiG4 após os tratamentos de superfície apresentaram valores mais nobres comparados à medida sem tratamento de superfície. Isso mostra que o óxido obtido após o tratamento de superfície torna o potencial mais nobre. Além disso, pode-se perceber que nas três temperaturas de tratamento (60, 70 e 80 °C) houve uma redução de mais ou menos 100 mV no tempo de 80 min e eletroquimicamente essa diferença já é significativa. Esta redução pode estar associada à dissolução do óxido formado nesse tempo, o que corrobora com os resultados obtidos pelas curvas de polarização. Então a cinética de formação de óxido e dissolução, em um tempo muito longo prejudica a qualidade da superfície da amostra

Kadowaki et al. (89) mediram a variação do potencial de circuito aberto (OCP) de três implantes de Ti em função do tempo de exposição na saliva artificial. Todos os OCPs mudaram com o tempo, o que representa o crescimento de um filme de óxido passivo nos três implantes neste meio. O potencial dos implantes A (TiG2) e B (TiG3) apresentou algumas oscilações, o que pode estar relacionado a alguma instabilidade de seus filmes de óxido. Essas oscilações não foram observadas para o implante C (TiG4). Os potenciais de circuito aberto tenderam a se estabilizar com o tempo. Seus valores após 3h de exposição foram,  $-0,235$ ,  $-0,046$  e  $+0,075$  V / SCE para os implantes A, B e C, respectivamente (ou  $0,007$ ,  $0,196$  e  $0,317$  V / SHE), e mostraram que o implante C apresentou o caráter mais nobre, seguido de B e, finalmente, A. No entanto, todos esses potenciais foram encontrados na região de estabilidade do óxido de  $TiO_2$  no diagrama  $Ti - H_2O$  de Pourbaix para soluções de pH 5,5. A comparação dos potenciais de corrosão dos implantes na saliva artificial com os dados publicados foi uma tarefa difícil, pois o OCP do Ti cp é altamente dependente dos tratamentos térmicos e mecânicos, da preparação da superfície das amostras e do tempo de exposição.

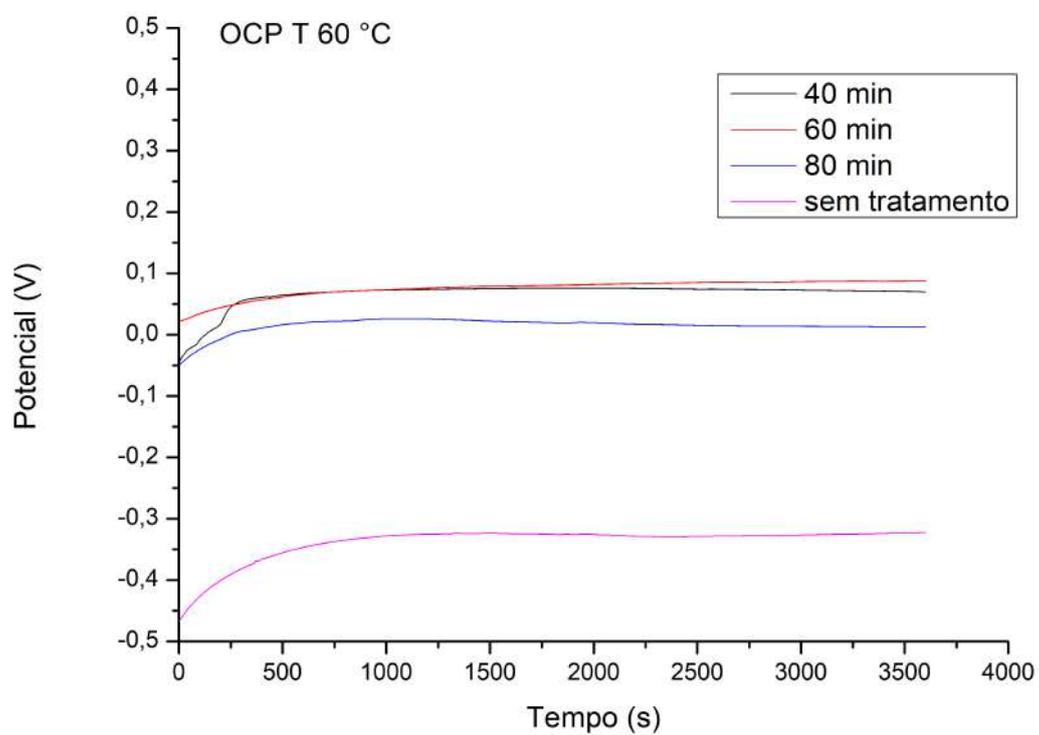


Figura 33 – OCP para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 60 °C em 40, 60 e 80 min.

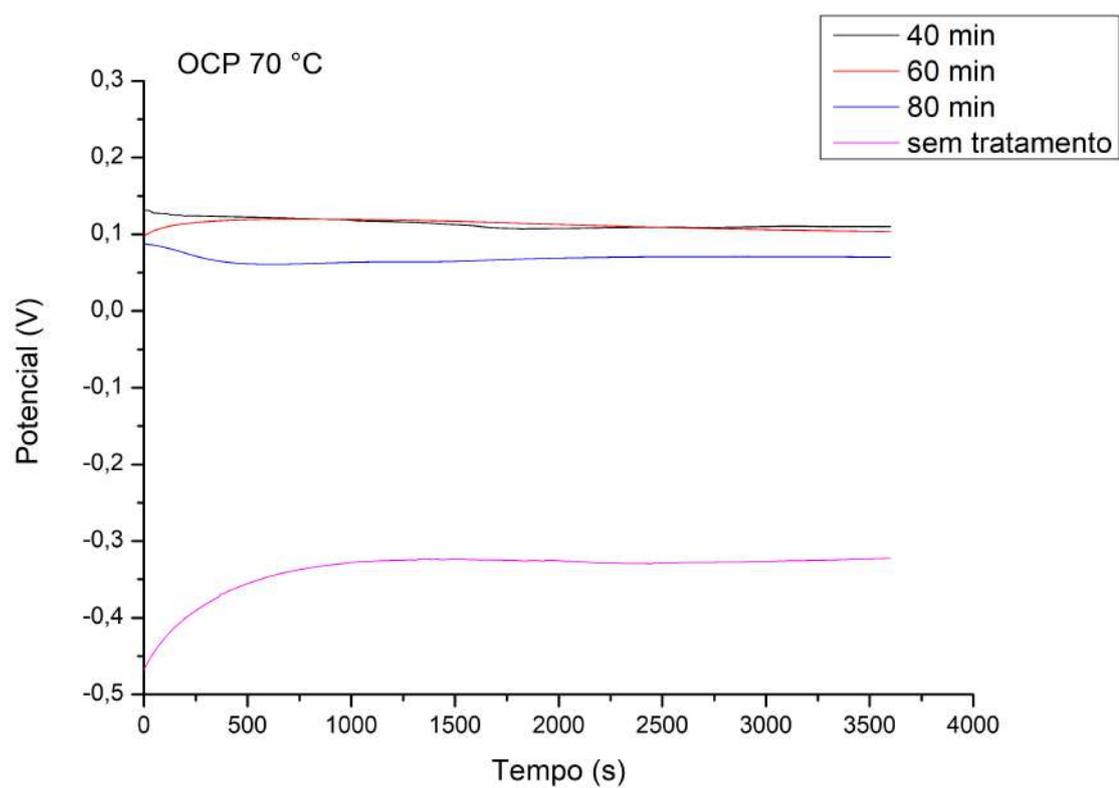


Figura 34 – OCP para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 70 °C em 40, 60 e 80 min.

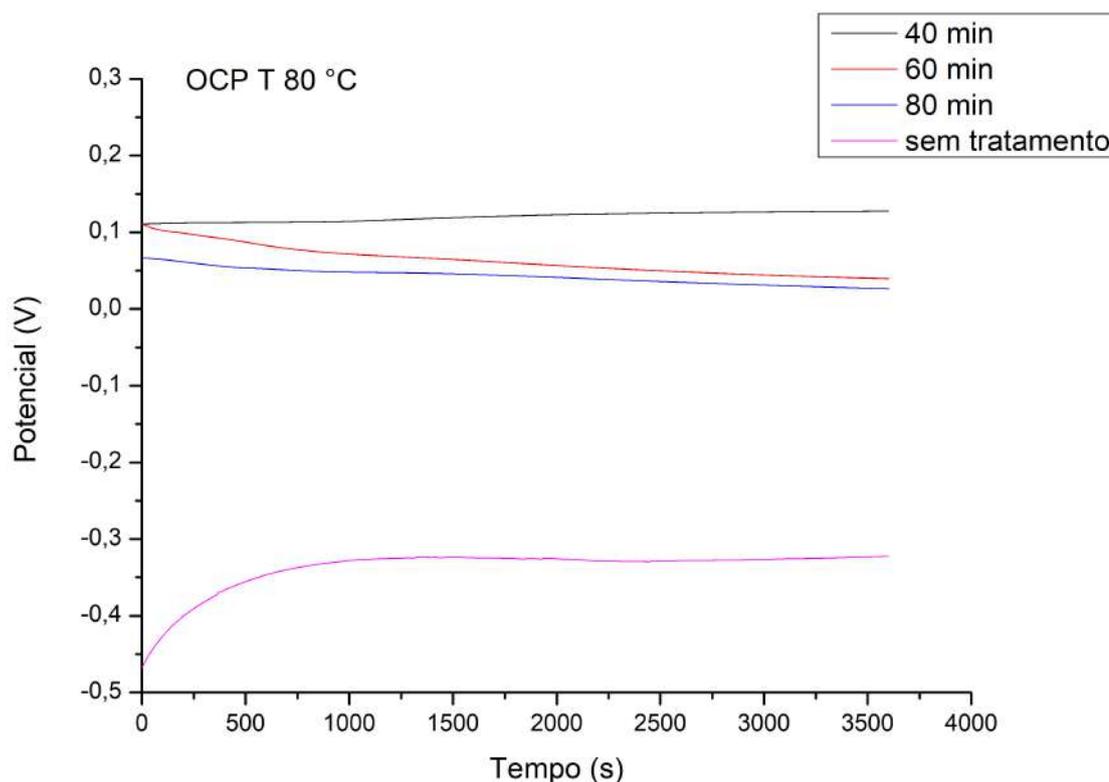


Figura 35 – OCP para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 80 °C em 40, 60 e 80 min.

Na figura 36 tem-se a polarização potenciodinâmica realizada em solução de NaCl 0,9% na temperatura de 60 °C para os tempos de 40, 60 e 80 min. Observa-se nas curvas a presença de uma região catódica, a presença de uma região ativa e uma região passiva. Na região catódica foi observado que as condições submetidas ao tratamento de superfície apresentaram uma maior valor de corrente do que a liga sem tratamento. Contudo, na região anódica, observa-se que nos potenciais de -0,5 V a 1,0 V, estas apresentam um menor valor de densidade de corrente. Isso mostra que nesse intervalo a amostra tratada com ácido apresenta maior resistência à corrosão. Esse aumento da resistência à corrosão possivelmente está associado a formação do óxidos pelo ataque ácido que possui uma espessura maior. Dentre as condições analisadas a condição que apresentou maior resistência à corrosão na região anódica foi a de 40 minutos. Porém, após o potencial de aproximadamente 1 V observa-se uma quebra do filme passivo e uma repassivação.

Nos resultados encontrados por Kumar et al. (90), foi observado que houve maior resistência à corrosão no Ti cp após o tratamento de oxidação térmica. Todavia, notaram que houve quebra do filme passivo, que pode ser devido à quebra do filme fino de óxido no contorno de grão das ilhas de óxido. E depois houve uma repassivação.

Relacionando as análises eletroquímicas com os dados obtidos na rugosidade após corrosão (Tabela 13, observa-se que ocorreu aumento da rugosidade para as todas as condições (40, 60 e 80 min), sendo que a T60t80 foi a que teve maior valor de Ra. Isso corrobora com o gráfico de polarização (Figura 36) que mostra que acima do potencial em torno de 1 V ocorre aumento da densidade de corrente para estas condições, mostrando assim menor resistência à corrosão nesse potencial.

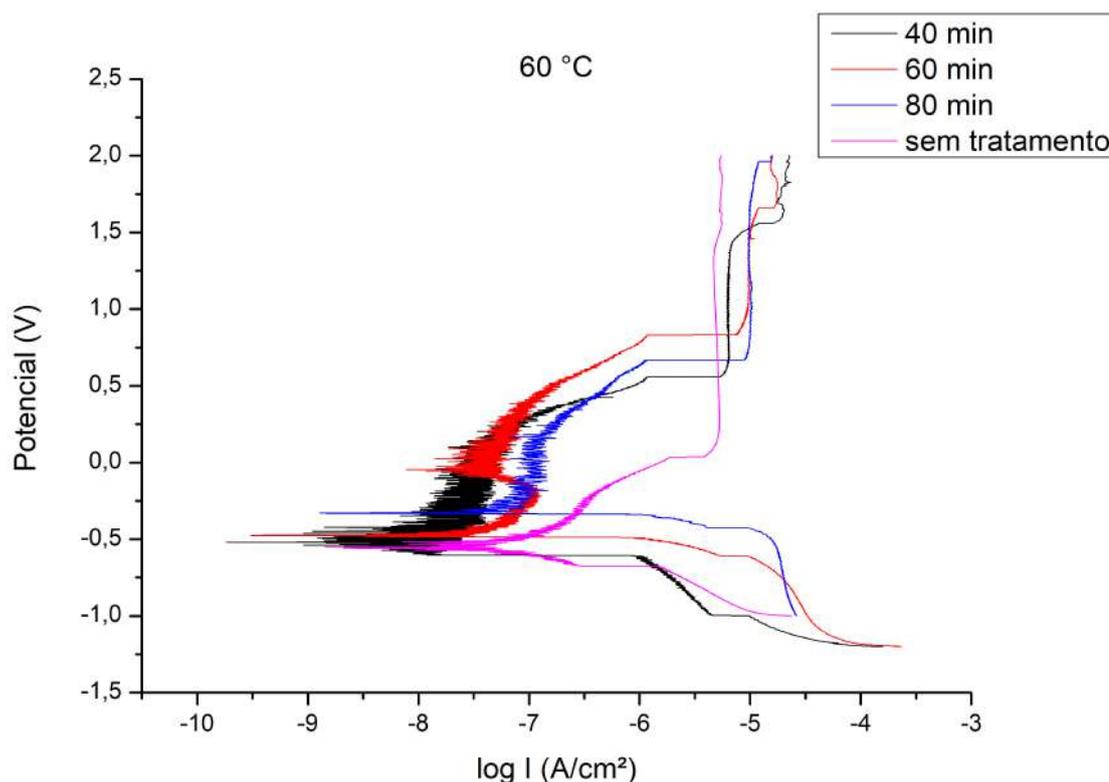


Figura 36 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 60 °C em 40, 60 e 80 min.

No gráfico para a temperatura de 70 °C, figura 37, verifica-se um comportamento similar à figura 36 na região catódica. Já na região anódica identifica-se um comportamento diferente para as condições tratadas quimicamente. As condições com o tratamento de superfície nos tempos de 40 e 60 minutos na região anódica apresentaram maior resistência à corrosão. Nota-se um deslocamento considerável da corrente, mostrando que o tratamento com ácido nessa temperatura mostrou-se mais efetivo no aumento da resistência à corrosão.

Comparando a análise de corrosão da temperatura de 70 °C com os resultados da rugosidade obtidos, observou-se que não teve um aumento significativo da rugosidade para 40 e 60 min, entretanto para 80 min houve maior aumento da rugosidade e isso pode estar relacionado a um aumento da corrosão desse material nessa condição, como pode ser

observado na curva de polarização (Figura 37) devido ao maior tempo de imersão durante o ataque ácido.

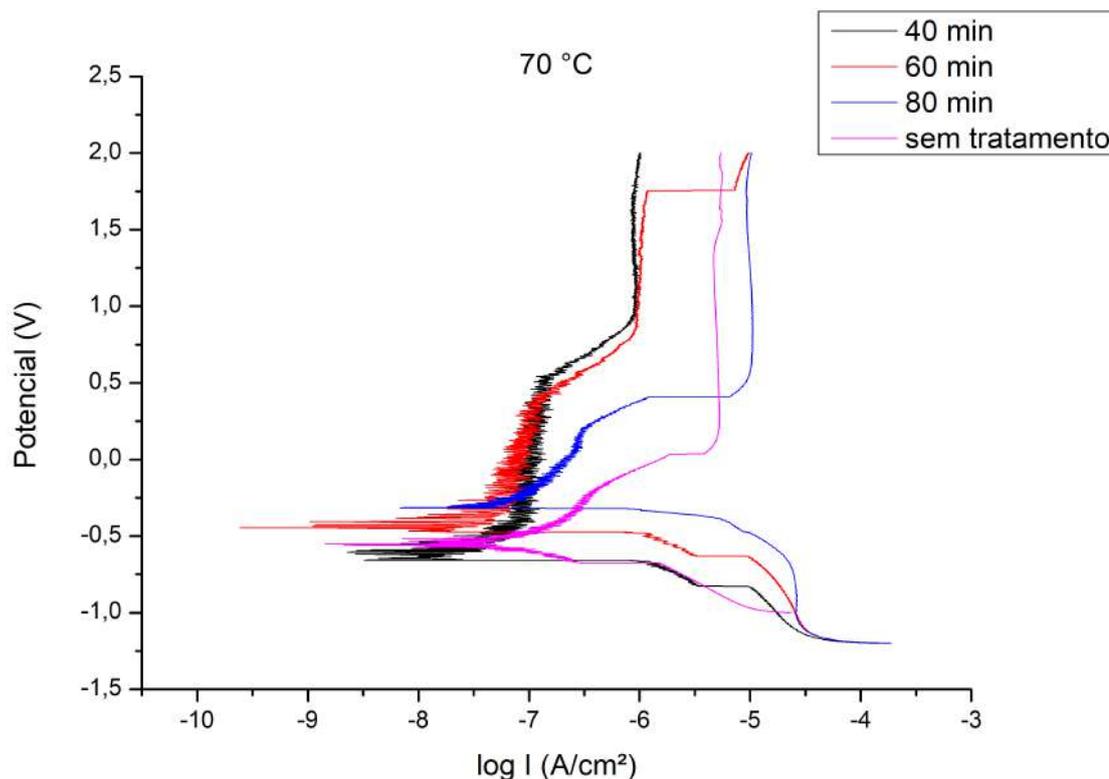


Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 70°C em 40, 60 e 80 min.

Para a temperatura de 80 °C, percebe-se que o comportamento catódico para as condições com tratamento está similar ao encontrado para as outras condições. Entretanto, nota-se que na região anódica, entre o potencial de -0,4 V a 0,5 V tem-se uma maior resistência à corrosão. Ocorreu um deslocamento da curva para valores de densidade de corrente menores. Acima desses potenciais ocorre uma quebra do filme e uma repassivação. Contudo, nesses potenciais a densidade de corrente é maior comparado com a amostra sem tratamento.

Analisando a rugosidade após a corrosão, a que apresentou maior Ra foi a condição de 60 min e também foi a que apresentou menor resistência à corrosão acima do potencial de 0,5 V.

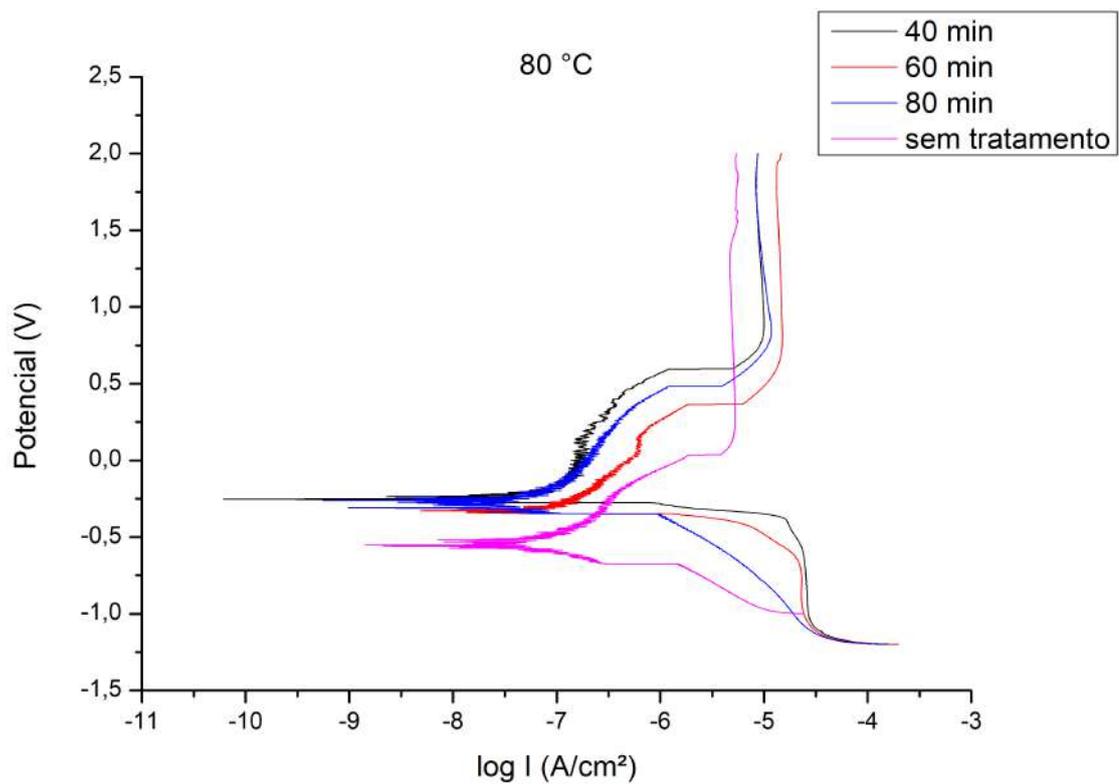


Figura 38 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem tratamento e as tratadas na temperatura de 80 °C em 40, 60 e 80 min.

Comparando os três tratamentos de superfície, verifica-se que o tratamento na temperatura de 70 °C para o tempo de 40 min foi o que apresentou maior resistência à corrosão comparados aos demais. Isso se deve a essa menor densidade de corrente apresentada por esta condição tanto no ramo anódico quanto no ramo catódico.

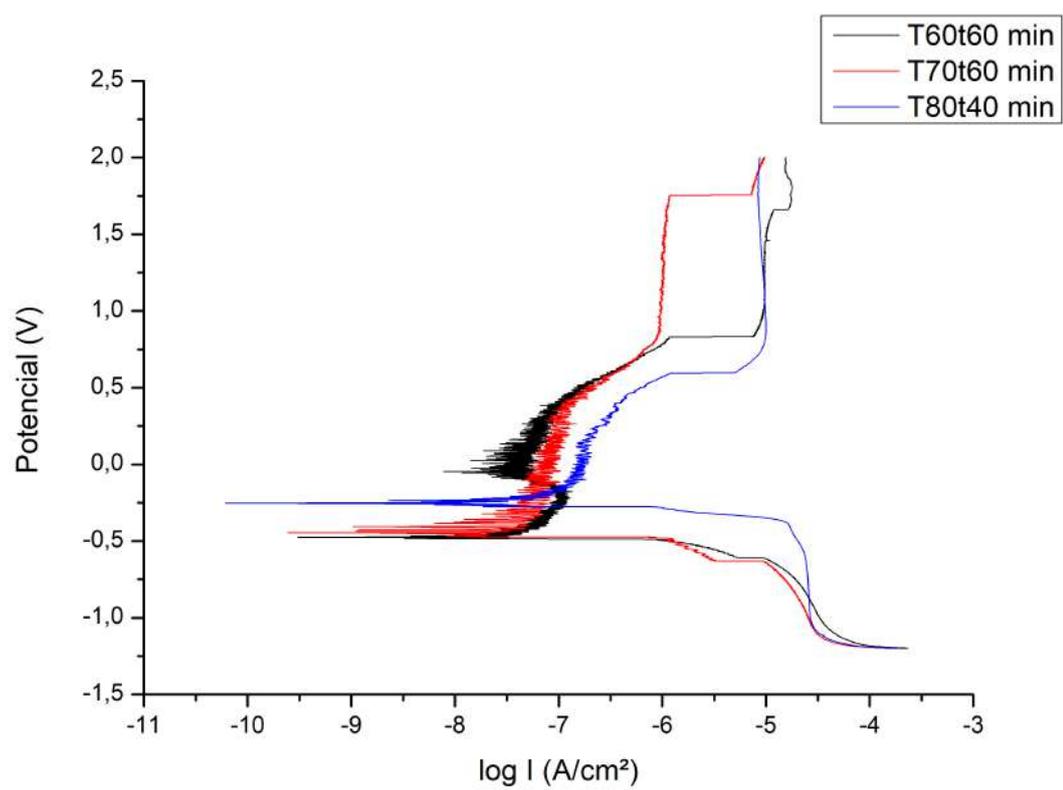


Figura 39 – Comparação das melhores curvas de polarização das amostras tratadas.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, pode-se concluir que quanto maior a temperatura e o tempo de tratamento, há mais cavidades na superfície, como pôde ser observado nas micrografias. Essa morfologia porosa é um bom indício de que haverá maior adesão celular. Entretanto, houve formação de micro-pites principalmente nas temperaturas de 70 e 80 °C nos maiores tempos (60 e 80 min). Esses micro-pites podem ocasionar instabilidade do óxido formado.

Em relação à molhabilidade e à rugosidade antes do ensaio de corrosão, a melhor condição foi para T60t80, que apresentou o menor ângulo de contato ( $59^\circ$ ), logo maior energia de superfície ( $37,0 \text{ mJ/mm}^2$  e  $R_a = 0,64 \mu\text{m}$ ). Essa hidroflicidade é excelente para a adsorção de moléculas e adesão celular, assim como o valor de  $R_a$  que é muito próximo ao valor da raiz do dente ( $0,5\text{-}1,5 \mu\text{m}$ ). Com relação às outras condições, indica-se descartar a utilização do tratamento em T60t40 por apresentar  $R_a$  menor que  $0,5 \mu\text{m}$  e em T80t60 e T80t80, pois apresentaram valores de  $R_a$  maiores que  $1,5 \mu\text{m}$  ( $1,67$  e  $3,24 \mu\text{m}$ , respectivamente). Todavia, como já citado ao longo do trabalho, não é interessante analisarmos o parâmetro de rugosidade  $R_a$  sozinho, pois apesar dele ter mostrado diferença (aumento do valor) entre as médias, estatisticamente não houve essa diferença quando analisou-se a mesma temperatura com tempos variáveis. Por isso, a utilização do  $R_z$  foi imprescindível, que mostrou que houve diferença estatística tanto quando se fixou o tempo quanto quando se fixou a temperatura. Além do mais, é interessante destacar que o teste de Tukey revelou diferença estatística com 95% de confiança para  $R_a$  quando foi comparado temperaturas diferentes e tempo fixo, indicando que na relação tempo x temperatura, a temperatura é o fator preponderante sobre o tempo.

Quando se compara a rugosidade, fixando-se o tempo e variando as temperaturas, antes e após a polarização potenciodinâmica, foi possível observar que, estatisticamente, não houve diferença significativa com 95% de confiança em  $R_a$  no tempo de imersão de 40 min, enquanto que para  $R_z$  houve diferença. Isso indica que após as amostras serem inseridas em eletrólito de NaCl a 0,9% ( $\text{pH} = 6$ ), por aproximadamente 2 h, houve aumento da rugosidade, exceto para o par T80t40A e T80t40P. Da mesma forma, no tempo de 60 min, não houve diferença estatística em  $R_a$ , apenas para o par T60t60A e T60t60P, enquanto que para  $R_z$  houve diferença em todas as condições. O mesmo ocorreu em 80 min, onde apenas o par T80t80A e T80t80P em  $R_a$  não teve diferença estatística, enquanto  $R_z$  apresentou diferença em todas as condições.

Ao avaliar os gráficos de polarização potenciodinâmica, pode-se concluir que a condição que apresentou melhor resistência à corrosão foi T70t40, seguida por T60t60 e T80t40. Contudo, T80t40 não é uma boa opção de tratamento, pois sua rugosidade é bem maior ( $R_a = 2,04 \mu\text{m}$ ) do que àquela considerada na faixa para a osseointegração.

A conclusão geral do presente trabalho é que ao analisarmos as micrografias com a molhabilidade, rugosidade e ensaios eletroquímicos é que a melhor condição de trabalho para haver adesão celular juntamente com maior resistência à corrosão é a condição de T70t40 que apresenta  $\theta = 70^\circ$ ,  $Ra = 1,23 \mu\text{m}$  e  $Rz = 27,56 \mu\text{m}$ . Além disso, também fica evidente que a temperatura é mais importante do que o tempo de imersão durante o tratamento ácido.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise por XPS para identificar as espécies de óxidos formados na superfície das diferentes condições.
- Analisar potencial e corrente galvânica dos materiais estudados em comparação com outras ligas utilizadas como biomateriais como NiTi, aço inoxidável, Ti-6Al-4V tanto forjada como por fusão seletiva a laser.
- Realizar análise de cultura de células para verificar qual tratamento é mais efetivo no processo de osseointegração.
- Realizar análises eletroquímicas em soluções contendo somente íons de flúor e em mistura de NaCl 0,9% com flúor.

## REFERÊNCIAS

- 1 Pereira, L. A. V.; Da Costa, C. F. P.; ELIAS C. N. JOURNAL = ImplantNewsPerio, T. . C. Y. . .
- 2 HANAWA, T. Titanium–tissue interface reaction and its control with surface treatment. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, Frontiers, v. 7, p. 170, 2019.
- 3 LAURÉN, S. *The Attension Theta Flex Optical Tensiometer with 3D Topography Module*. [S.l.], 2020. 6 p.
- 4 MAXIMO, F. S.; ELIAS, C. N.; FERNANDES, D. J.; MONTEIRO, F. d. O.; CAVALCANTI, J. Análise da superfície e osseointegração de implantes dentários com superfícies biomiméticas contendo ca, mg e f. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 21, p. 196–203, 2016.
- 5 REN, S.; DU, C.; LIU, Z.; LI, X.; XIONG, J.; LI, S. Effect of fluoride ions on corrosion behaviour of commercial pure titanium in artificial seawater environment. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 506, p. 144759, 2020.
- 6 BARÃO, V. A.; MATHEW, M. T.; ASSUNÇÃO, W. G.; YUAN, J. C.-C.; WIMMER, M. A.; SUKOTJO, C. Stability of cp-ti and ti-6 al-4 v alloy for dental implants as a function of saliva ph—an electrochemical study. *Clinical oral implants research*, Wiley Online Library, v. 23, n. 9, p. 1055–1062, 2012.
- 7 ASTM, A. F67–13: Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (uns r50250, uns r50400, uns r50550, uns r50700). *ASTM: West Conshohocken, PA, USA*, 2017.
- 8 ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, c1991-, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.
- 9 SOUZA, V. Z. de; MANFRO, R.; JOLY, J. C.; ELIAS, C. N.; PERUZZO, D. C.; NAPIMOGA, M. H.; MARTINEZ, E. F. Viability and collagen secretion by fibroblasts on titanium surfaces with different acid-etching protocols. *International journal of implant dentistry*, Springer, v. 5, n. 1, p. 1–6, 2019.
- 10 LEONG, P. K. *Biomaterials Journal*. 2021. 06 nov. de 2021. Disponível em: <<https://www.journals.elsevier.com/biomaterials>>.
- 11 NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.
- 12 PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C.; MORAES, Â. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 38, p. 957–971, 2015.
- 13 BRÅNEMARK, P.; ADELL, R.; ALBREKTSSON, T.; LEKHOLM, U.; LUNDKVIST, S.; ROCKLER, B. Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness. *Biomaterials*, Elsevier, v. 4, n. 1, p. 25–28, 1983.

- 14 THAIK, N.; SANGKERT, S.; MEESANE, J.; KOOPTARNOND, K.; KHANGKHAMANO, M. Bioactive surface-modified ti with titania nanotube arrays to design endoprosthesis for maxillofacial surgery: structural formation, morphology, physical properties and osseointegration. *Biomedical Materials*, IOP Publishing, v. 15, n. 3, p. 035018, 2020.
- 15 CHEN, Q.; THOUAS, G. *Biomaterials: a basic introduction*. [S.l.]: CRC Press, 2014.
- 16 OLIVEIRA, P. T. de; ZALZAL, S. F.; BELOTI, M. M.; ROSA, A. L.; NANCI, A. Enhancement of in vitro osteogenesis on titanium by chemically produced nanotopography. *Journal of biomedical materials research Part A*, Wiley Online Library, v. 80, n. 3, p. 554–564, 2007.
- 17 OLIVARES-NAVARRETE, R.; RODIL, S. E.; HYZY, S. L.; DUNN, G. R.; ALMAGUER-FLORES, A.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. Role of integrin subunits in mesenchymal stem cell differentiation and osteoblast maturation on graphitic carbon-coated microstructured surfaces. *Biomaterials*, Elsevier, v. 51, p. 69–79, 2015.
- 18 LOPES, H. B.; FREITAS, G. P.; ELIAS, C. N.; TYE, C.; STEIN, J. L.; STEIN, G. S.; LIAN, J. B.; ROSA, A. L.; BELOTI, M. M. Participation of integrin  $\beta 3$  in osteoblast differentiation induced by titanium with nano or microtopography. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Wiley Online Library, v. 107, n. 6, p. 1303–1313, 2019.
- 19 VARIOLA, F.; BRUNSKI, J. B.; ORSINI, G.; OLIVEIRA, P. T. de; WAZEN, R.; NANCI, A. Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: state-of-the art and perspectives. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 2, p. 335–353, 2011.
- 20 LOTZ, E. M.; BERGER, M. B.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. Regulation of osteoclasts by osteoblast lineage cells depends on titanium implant surface properties. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 68, p. 296–307, 2018.
- 21 DEDHAR, S.; HANNIGAN, G. E. Integrin cytoplasmic interactions and bidirectional transmembrane signalling. *Current opinion in cell biology*, Elsevier, v. 8, n. 5, p. 657–669, 1996.
- 22 PALMQUIST, A. A multiscale analytical approach to evaluate osseointegration. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 29, n. 5, p. 1–10, 2018.
- 23 DALER, A.; FELTZ, A.; JUNG, J.; LUDWIG, W.; KAISERSBERGER, E. Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, Springer, v. 33, n. 3, p. 803–809, 1988.
- 24 JARMAR, T.; PALMQUIST, A.; BRÅNEMARK, R.; HERMANSSON, L.; ENGQVIST, H.; THOMSEN, P. Technique for preparation and characterization in cross-section of oral titanium implant surfaces using focused ion beam and transmission electron microscopy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 87, n. 4, p. 1003–1009, 2008.
- 25 LAUSMAA, J. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 81, n. 3, p. 343–361, 1996.

- 26 LUPI, S. M.; ALBINI, B.; BAENA, A. Rodriguez y; LANFRÈ, G.; GALINETTO, P. Anatase forming treatment without surface morphological alteration of dental implant. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 22, p. 5280, 2020.
- 27 OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K. Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 11, n. 10, p. 2770–2774, 1999.
- 28 WU, W.; NANCOLLAS, G. H. Kinetics of heterogeneous nucleation of calcium phosphates on anatase and rutile surfaces. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 199, n. 2, p. 206–211, 1998.
- 29 XIA, W.; LINDAHL, C.; LAUSMAA, J.; ENGQVIST, H. Biomimetic hydroxyapatite deposition on titanium oxide surfaces for biomedical application. *Advances in biomimetics*, InTech: New York, v. 20, p. 429–452, 2011.
- 30 BAENA, R. Rodriguez y; RIZZO, S.; MANZO, L.; LUPI, S. M. Nanofeatured titanium surfaces for dental implantology: Biological effects, biocompatibility, and safety. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi, v. 2017, 2017.
- 31 HATAMLEH, M. M.; WU, X.; ALNAZZAWI, A.; WATSON, J.; WATTS, D. Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments. *Dental Materials*, Elsevier, v. 34, n. 4, p. 676–683, 2018.
- 32 UCHIDA, M.; KIM, H.-M.; KOKUBO, T.; FUJIBAYASHI, S.; NAKAMURA, T. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 64, n. 1, p. 164–170, 2003.
- 33 SCARANO, A.; PIATTELLI, A.; POLIMENI, A.; IORIO, D. D.; CARINCI, F. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and anatase-coated titanium healing screws: An in vivo human study. *Journal of Periodontology*, Wiley Online Library, v. 81, n. 10, p. 1466–1471, 2010.
- 34 CUCCHI, A.; MOLÈ, F.; RINALDI, L.; MARCHETTI, C.; CORINALDESI, G. The efficacy of an anatase-coated collar surface in inhibiting the bacterial colonization of oral implants: A pilot prospective study in humans. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 33, n. 2, 2018.
- 35 OSHIDA, Y.; SACHDEVA, R.; MIYAZAKI, S. Changes in contact angles as a function of time on some pre-oxidized biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 3, n. 4, p. 306–312, 1992.
- 36 KUPHASUK, C.; OSHIDA, Y.; ANDRES, C. J.; HOVIJITRA, S. T.; BARCO, M. T.; BROWN, D. T. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. *The Journal of prosthetic dentistry*, Elsevier, v. 85, n. 2, p. 195–202, 2001.
- 37 KHODAEI, M.; KELISHADI, S. H. The effect of different oxidizing ions on hydrogen peroxide treatment of titanium dental implant. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 353, p. 158–162, 2018.

- 38 ELIAS, C. N. Factors affecting the success of dental implants. *Implant dentistry: a rapidly evolving practice*. Rijeka: InTech, p. 319–64, 2011.
- 39 HOTCHKISS, K. M.; CLARK, N. M.; OLIVARES-NAVARRETE, R. Macrophage response to hydrophilic biomaterials regulates msc recruitment and t-helper cell populations. *Biomaterials*, Elsevier, v. 182, p. 202–215, 2018.
- 40 ABARICIA, J. O.; SHAH, A. H.; RUZGA, M. N.; OLIVARES-NAVARRETE, R. Surface characteristics on commercial dental implants differentially activate macrophages in vitro and in vivo. *Clinical Oral Implants Research*, Wiley Online Library, v. 32, n. 4, p. 487–497, 2021.
- 41 WANG, Y.; ZHANG, Y.; SCULEAN, A.; BOSSHARDT, D. D.; MIRON, R. J. Macrophage behavior and interplay with gingival fibroblasts cultured on six commercially available titanium, zirconium, and titanium-zirconium dental implants. *Clinical oral investigations*, Springer, v. 23, n. 8, p. 3219–3227, 2019.
- 42 TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Clinical materials*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 115–134, 1992.
- 43 BAGNO, A.; BELLO, C. D. Surface treatments and roughness properties of ti-based biomaterials. *Journal of materials science: materials in medicine*, Springer, v. 15, n. 9, p. 935–949, 2004.
- 44 KIRMANIDOU, Y.; SIDIRA, M.; DROSOU, M.-E.; BENNANI, V.; BAKOPOULOU, A.; TSOUKNIDAS, A.; MICHAILIDIS, N.; MICHALAKIS, K. New ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: a review. *BioMed research international*, Hindawi, v. 2016, 2016.
- 45 SCHLIEPHAKE, H.; SCHARNWEBER, D.; DARD, M.; SEWING, A.; AREF, A.; ROESSLER, S. Functionalization of dental implant surfaces using adhesion molecules. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 73, n. 1, p. 88–96, 2005.
- 46 SILVA-BOGHOSSIAN, C.; NEGRAO, L.; RESENDE, C.; ELIAS, C.; FALABELLA, M.; SILVA, D. Gomes-da. Removal torque and bone adherence to dental implants surface. *J Dent Health Oral Disord Ther*, v. 8, n. 2, p. 00279, 2017.
- 47 ELIAS, C. N.; MEIRELLES, L. Improving osseointegration of dental implants. *Expert review of medical devices*, Taylor & Francis, v. 7, n. 2, p. 241–256, 2010.
- 48 KLEIN, M. O.; BIJELIC, A.; ZIEBART, T.; KOCH, F.; KÄMMERER, P. W.; WIELAND, M.; KONERDING, M. A.; AL-NAWAS, B. Submicron scale-structured hydrophilic titanium surfaces promote early osteogenic gene response for cell adhesion and cell differentiation. *Clinical implant dentistry and related research*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 166–175, 2013.
- 49 ELLINGSEN, J. E.; JOHANSSON, C. B.; WENNERBERG, A.; HOLMÉN, A. Improved retention and bone-to-implant contact with fluoride-modified titanium implants. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 19, n. 5, 2004.

- 50 ELLINGSEN, J. Pre-treatment of titanium implants with fluoride improves their retention in bone. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 6, n. 12, p. 749–753, 1995.
- 51 OLIVEIRA, P. T. de; NANCI, A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. *Biomaterials*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 403–413, 2004.
- 52 MASSARO, C.; ROTOLO, P.; RICCARDIS, F. D.; MILELLA, E.; NAPOLI, A.; WIELAND, M.; TEXTOR, M.; SPENCER, N.; BRUNETTE, D. Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. part i: chemical composition. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 13, n. 6, p. 535–548, 2002.
- 53 ZINGER, O.; ANSELME, K.; DENZER, A.; HABERSETZER, P.; WIELAND, M.; JEANFILS, J.; HARDOUIN, P.; LANDOLT, D. Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography. *Biomaterials*, Elsevier, v. 25, n. 14, p. 2695–2711, 2004.
- 54 ELIAS, C. N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J. H. C.; MULLER, C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 1, n. 3, p. 234–242, 2008.
- 55 WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.
- 56 LIMA, R. B. W.; BARRETO, S. C.; ALFRISANY, N. M.; PORTO, T. S.; SOUZA, G. M. D.; GOES, M. F. D. Effect of silane and mdp-based primers on physico-chemical properties of zirconia and its bond strength to resin cement. *Dental Materials*, Elsevier, v. 35, n. 11, p. 1557–1567, 2019.
- 57 PELTONEN, J.; JÄRN, M.; AREVA, S.; LINDEN, M.; ROSENHOLM, J. B. Topographical parameters for specifying a three-dimensional surface. *Langmuir*, ACS Publications, v. 20, n. 22, p. 9428–9431, 2004.
- 58 BAIER, R. Conditioning surfaces to suit the biomedical environment: recent progress. 1982.
- 59 BUSER, D.; BROGGINI, N.; WIELAND, M.; SCHENK, R.; DENZER, A.; COCHRAN, D.; HOFFMANN, B.; LUSSI, A.; STEINEMANN, S. Enhanced bone apposition to a chemically modified sla titanium surface. *Journal of dental research*, SAGE Publications, v. 83, n. 7, p. 529–533, 2004.
- 60 KWON, Y.-S.; PARK, J.-W. Osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells modulated by a chemically modified super-hydrophilic titanium implant surface. *Journal of biomaterials applications*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 33, n. 2, p. 205–215, 2018.
- 61 VELLOSO, G.; MORASCHINI, V.; BARBOZA, E. d. S. P. Hydrophilic modification of sandblasted and acid-etched implants improves stability during early healing: a human double-blind randomized controlled trial. *International journal of oral and maxillofacial surgery*, Elsevier, v. 48, n. 5, p. 684–690, 2019.

- 62 LIM, Y. J.; OSHIDA, Y.; ANDRES, C. J.; BARCO, M. T. Surface characterizations of variously treated titanium materials. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 16, n. 3, 2001.
- 63 WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49*. [S.l.]: Edusp, 2003.
- 64 FERNANDES, D.; PROKOFIEV, E.; VALIEV, R.; ALMEIDA, A.; MONTEIRO, E.; ELIAS, C. Corrosion susceptibility of surface etched ultrafine grained titanium and its alloys under physiological environment. Preprints, 2018.
- 65 HONGXI, L.; QIAN, X.; XIAOWEI, Z.; CHUANQI, W.; BAOYIN, T. Wear and corrosion behaviors of ti6al4v alloy biomedical materials by silver plasma immersion ion implantation process. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 521, p. 89–93, 2012.
- 66 BALYANOV, A.; KUTNYAKOVA, J.; AMIRKHAANOVA, N.; STOLYAROV, V.; VALIEV, R.; LIAO, X.; ZHAO, Y.; JIANG, Y.; XU, H.; LOWE, T. et al. Corrosion resistance of ultra fine-grained ti. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 51, n. 3, p. 225–229, 2004.
- 67 AKSAKAL, B.; YILDIRIM, Ö.; GUL, H. Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Springer, v. 4, n. 3, p. 17–23, 2004.
- 68 HANSEN, D. C. Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario. *The Electrochemical Society Interface*, IOP Publishing, v. 17, n. 2, p. 31, 2008.
- 69 BABOIAN, R. *Corrosion tests and standards: application and interpretation*. [S.l.]: ASTM international, 2005. v. 20.
- 70 ASSIS, S. L. de; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 51, n. 8-9, p. 1815–1819, 2006.
- 71 WANG, G.; WAN, Y.; WANG, T.; LIU, Z. Corrosion behavior of titanium implant with different surface morphologies. *Procedia Manufacturing*, Elsevier, v. 10, p. 363–370, 2017.
- 72 STRIETZEL, R.; HÖSCH, A.; KALBFLEISCH, H.; BUCH, D. In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials*, Elsevier, v. 19, n. 16, p. 1495–1499, 1998.
- 73 CHEN, G.; WEN, X.; ZHANG, N. Corrosion resistance and ion dissolution of titanium with different surface microroughness. *Bio-medical materials and engineering*, IOS Press, v. 8, n. 2, p. 61–74, 1998.
- 74 SVETINA, M.; CIACCHI, L. C.; SBAIZERO, O.; MERIANI, S.; VITA, A. D. Deposition of calcium ions on rutile (110): a first-principles investigation. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 49, n. 12, p. 2169–2177, 2001.
- 75 FORSGREN, J.; SVAHN, F.; JARMAR, T.; ENGQVIST, H. Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 3, n. 6, p. 980–984, 2007.
- 76 SHAH, F. A.; TROBOS, M.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A. Commercially pure titanium (cp-ti) versus titanium alloy (ti6al4v) materials as bone anchored implants—is one truly better than the other? *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 62, p. 960–966, 2016.

- 77 LEITE, G. B.; FONSECA, Y. R.; GOMES, A. V.; ELIAS, C. N. Relação entre os parâmetros de rugosidade 3d e a molhabilidade do titânio com grãos micrométricos e sub-micrométricos. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 25, 2020.
- 78 COUTINHO, M. P.; ELIAS, C. N. Rugosidade e molhabilidade do titânio usado em implantes dentários com superfícies tratadas. *Revista brasileira de odontologia*, v. 66, n. 2, p. 234, 2010.
- 79 ELIAS, C. N.; FERNANDES, D. J.; RESENDE, C. R.; ROESTEL, J. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. *Dental Materials*, v. 31, n. 2, p. e1–e13, 2015. ISSN 0109-5641. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564114006356>>.
- 80 BAN, S.; IWAYA, Y.; KONO, H.; SATO, H. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid. *Dental materials*, Elsevier, v. 22, n. 12, p. 1115–1120, 2006.
- 81 LIN, X.; ZHOU, L.; LI, S.; LU, H.; DING, X. Behavior of acid etching on titanium: topography, hydrophilicity and hydrogen concentration. *Biomedical Materials*, IOP Publishing, v. 9, n. 1, p. 015002, 2013.
- 82 WEN, H.; LIU, Q.; WIJN, J. D.; GROOT, K. D.; CUI, F. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 9, n. 3, p. 121–128, 1998.
- 83 IWAYA, Y.; MACHIGASHIRA, M.; KANBARA, K.; MIYAMOTO, M.; NOGUCHI, K.; IZUMI, Y.; BAN, S. Surface properties and biocompatibility of acid-etched titanium. *Dental materials journal*, The Japanese Society for Dental Materials and Devices, v. 27, n. 3, p. 415–421, 2008.
- 84 ELIAS, C. N.; LIMA, J. H. C.; SANTOS, M. V. d. Modificações na superfície dos implantes dentários: da pesquisa básica à aplicação clínica. *ImplantNews*, p. 467–476, 2008.
- 85 PONSONNET, L.; REYBIER, K.; JAFFREZIC, N.; COMTE, V.; LAGNEAU, C.; LISSAC, M.; MARTELET, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 23, n. 4, p. 551–560, 2003.
- 86 GITTENS, R. A.; SCHEIDELER, L.; RUPP, F.; HYZY, S. L.; GEIS-GERSTORFER, J.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. A review on the wettability of dental implant surfaces ii: Biological and clinical aspects. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 10, n. 7, p. 2907–2918, 2014.
- 87 HOTCHKISS, K. M.; REDDY, G. B.; HYZY, S. L.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D.; OLIVARES-NAVARRETE, R. Titanium surface characteristics, including topography and wettability, alter macrophage activation. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 31, p. 425–434, 2016.
- 88 HOTCHKISS, K. M.; SOWERS, K. T.; OLIVARES-NAVARRETE, R. Novel in vitro comparative model of osteogenic and inflammatory cell response to dental implants. *Dental Materials*, Elsevier, v. 35, n. 1, p. 176–184, 2019.

- 
- 89 KADOWAKI, N. T.; MARTINEZ, G. A. S.; ROBIN, A. Electrochemical behavior of three cp titanium dental implants in artificial saliva. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 12, p. 363–366, 2009.
- 90 KUMAR, S.; NARAYANAN, T. S.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S. Thermal oxidation of cp-ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 29, n. 6, p. 1942–1949, 2009.