

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

**Enriquecimento superficial da liga Ti-6Al-4V com cálcio e fósforo pelo
processo de usinagem por descargas elétricas**

Júnia Bicalho Duarte Rosa

**Belo Horizonte
Julho de 2018**

Júnia Bicalho Duarte Rosa

**Enriquecimento superficial da liga Ti-6Al-4V com cálcio e fósforo pelo
processo de usinagem por descargas elétricas**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel de Souza Costa Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Rogério Felício dos Santos

Belo Horizonte

Julho de 2018

R788e Rosa, Júnia Bicalho Duarte.
Enriquecimento superficial da liga Ti-6Al-4V com cálcio e fósforo pelo processo de usinagem por descargas elétricas / Júnia Bicalho Duarte Rosa. – 2018.
77 f. : il., fotos, tabs.
Orientador: Ezequiel de Souza Costa Júnior
Coorientador: Rogério Felício dos Santos

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018.
Bibliografia.

1. Tratamento de superfícies. 2. Implantação iônica. 3. Usinagem por eletroerosão. 4. Titânio. I. Costa Júnior, Ezequiel de Souza. II. Santos, Rogério Felício dos. III. Título.

CDD: 671.35



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
“ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL DA LIGA Ti-6Al-4V
COM CÁLCIO E FÓSFORO PELO PROCESSO DE
USINAGEM POR DESCARGAS ELÉTRICAS”

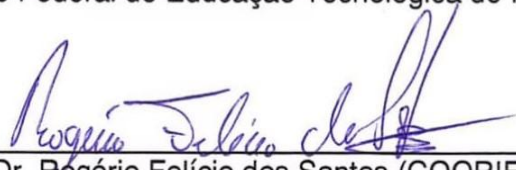
Autora: Júnia Bicalho Duarte Rosa

Orientador: Prof. Dr. Ezequiel de Souza Costa Júnior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



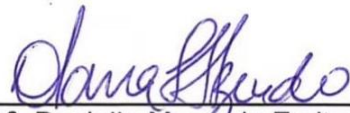
Prof. Dr. Ezequiel de Souza Costa Júnior (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



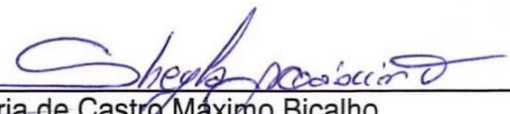
Prof. Dr. Rogério Felício dos Santos (COORDENADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof. Dr. Ernane Rodrigues dos Santos
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Prof.ª Dr.ª Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG



Dr.ª Sheyla Maria de Castro Máximo Bicalho
JHS LABORATÓRIO QUÍMICO LTDA

Belo Horizonte, 13 de Julho de 2018.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar saúde e coragem para seguir lutando pelos meus sonhos e objetivos.

Aos meus pais, Maria José Bicalho e Ricardo L. Duarte Rosa, pelo amor, dedicação e apoio incondicional.

À minha madrinha, Rosa M. Otoni de Carvalho, e a todos os meus familiares e amigos pelo carinho e cuidado.

Ao meu namorado, Pedro A. Teixeira Cordeiro, pelo amor, incentivo e parceria ao longo dessa jornada.

Ao professor Ezequiel de Souza Costa Jr., pela orientação, auxílio e confiança durante a realização deste trabalho.

Ao professor Rogério Felício dos Santos, pela coorientação, apoio, disponibilidade e dedicação em todas as etapas.

Ao professor Ernane Rodrigues da Silva, pelo suporte técnico, esclarecimentos e contribuição teórica.

À professora Elaine Carballo Siqueira Corrêa, pelo auxílio, disponibilidade e amizade.

Aos professores Sidney Nicodemos da Silva e Hermes de Souza Costa, pela enorme contribuição na realização dos ensaios de biocaracterização.

Ao professor Odilon Soares da Silva, pela doação do material e ao professor João Bosco dos Santos, pela execução do ensaio de OES.

Ao professor Carlos Eduardo dos Santos, por disponibilizar o uso do rugosímetro para realização dos ensaios.

Às estagiárias do Laboratório de Caracterização de Materiais, Rayane Leão, Cecília Miceli, Laura Fernandes, Fabiane Teixeira, Ayeska Puttini, Mariane Dias, Adriane de Jesus e Nádia Morgado e do Laboratório de Biomateriais, Raíssa Ribeiro e Ana Esther Amaral, pela disponibilidade e presteza de sempre.

À equipe técnica do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, em especial aos técnicos Rogério Mouroço Coutinho e Geraldo Mercis de Oliveira, pela assistência e gentileza ao longo deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, particularmente à Caroline Fernandes, pelo auxílio.

Aos colegas do mestrado em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, em especial Paulo A. Cota Leite, pela grande ajuda na execução do trabalho, e Lucas Silva Xavier, pelo companheirismo e apoio durante a trajetória.

Ao CEFET-MG, pela disponibilidade de profissionais, instalações e laboratórios.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq, FAPEMIG e Fundação CEFETMINAS, pelo financiamento dos equipamentos e insumos disponíveis em laboratórios.

*“Aos outros dou o direito de ser como são, a
mim dou o dever de ser cada dia melhor.”*

Chico Xavier

RESUMO

Modificações superficiais do titânio e suas ligas têm sido exploradas no intuito de melhorar as propriedades de osseointegração destes materiais quando utilizados na construção de implantes ósseos. Dentre as técnicas utilizadas para essa finalidade está a Usinagem por Descargas Elétricas (EDM). Com esta técnica, além de se obter alterações de topografia e rugosidade, é possível enriquecer a superfície com elementos químicos desejáveis a determinadas aplicações. O objetivo deste trabalho é funcionalizar a superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V pela incorporação de cálcio e fósforo, visando a melhoria das características de osseointegração do material. Para tal, equipamento EDM por penetração foi utilizado como fonte de descargas elétricas nas polaridades positiva e negativa. Foi empregada como fluido dielétrico, solução iônica à base de cálcio e fósforo. A caracterização da superfície e seção transversal foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A caracterização mecânica foi executada por meio do ensaio de microdureza Vickers e ensaio de rugosidade. A molhabilidade foi avaliada por meio de ensaio de ângulo de contato e a bioatividade das superfícies funcionalizadas foi analisada por meio de ensaio de imersão em SBF. As análises por MEV e EDS revelaram a presença de cálcio e fósforo na superfície da liga, independente da polaridade utilizada, evidenciando a efetividade da técnica. Além da superfície, nos dois casos os elementos também estão presentes na seção transversal, indicando a ocorrência do fenômeno de implantação iônica. O ensaio de microdureza revelou significativo aumento na dureza da região mais superficial das amostras, para as duas polaridades. Significativo aumento de rugosidade também foi observado nas superfícies tratadas em relação à superfície não tratada, em especial, na superfície usinada em polaridade negativa, o que pôde ser relacionado ao possível aumento de osseointegração após usinagem. Os ensaios de ângulo de contato e imersão em SBF indicaram aumento de molhabilidade e bioatividade, respectivamente, sugerindo potencial melhora da osseointegração das superfícies enriquecidas em relação à superfície não enriquecida, com destaque para a superfície usinada em polaridade negativa.

Palavras-chave: Enriquecimento superficial, Implantação iônica por descargas elétricas, Titânio, Cálcio, Fósforo.

ABSTRACT

Surface modifications of titanium and its alloys have been explored in order to improve osseointegration properties of these materials when used in construction of bone implants. Among the techniques used for this purpose is the Electrical Discharge Machining (EDM). With this technique, in addition to obtaining topography and roughness changes, it is possible to enrich the surface with desirable chemical elements for certain applications. The objective of this work is to functionalize the surface of the titanium alloy Ti-6Al-4V by the incorporation of phosphorus and calcium, aiming to improve the osseointegration characteristics of the material. In this sense, an EDM equipment was used as a source of electric discharges in the positive and negative polarities. As dielectric fluid, ionic solution based on calcium and phosphorus was used. The characterization of the surface and cross section was performed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS). The mechanical characterization was done by Vickers microhardness test and rugosity test. The wettability was evaluated by means of a contact angle test and the bioactivity of functionalized surfaces was analyzed by immersion test in SBF. The analyzes by SEM and EDS revealed the presence of calcium and phosphorus on the alloy surface, regardless of the polarity used, evidencing the effectiveness of the technique. Besides the surface, in both cases the elements are also present in the cross section, indicating the occurrence of the ion implantation phenomenon. The mechanical characterization showed a significant increase in the hardness of the superficial region of the samples, for the two polarities. Significant increase of roughness was also observed in the treated surfaces in relation to the untreated surface, especially in the surface treated in the negative polarity, which could be related to the possible osseointegration improvement after machining. The contact angle and SBF immersion tests indicated wettability and bioactivity improvement, respectively, suggesting potential increase of the enriched surfaces osseointegration with respect to the non-enriched surface, with emphasis on the machined surface in negative polarity.

Keywords: Surface enrichment, Ionic implantation by electric discharges, Titanium, Calcium, Phosphorus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas α (à esquerda) e β (à direita) formadas nas ligas de titânio	26
Figura 2: Representação esquemática do processo EDM	31
Figura 3: Superfície típica resultante do processo EDM	34
Figura 4: Representação esquemática de seção transversal após usinagem pelo processo EDM	34
Figura 5: Imagem (MEV) de superfície do aço AISI M2 usinada pelo processo EDM	36
Figura 6: Etapas de desenvolvimento do trabalho	38
Figura 7: Corpos de prova da liga Ti-6Al-4V em estado inicial	40
Figura 8: Máquina EDM por penetração convencional	41
Figura 9: Cuba auxiliar utilizada no processo EDM	48
Figura 10: Adaptações utilizadas no equipamento EDM	48
Figura 11: Imagens (MEV) das superfícies da liga Ti-6Al-4V enriquecidas por EDM	49
Figura 12: Mapeamento elementar por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada com polaridade positiva pelo processo EDM	50
Figura 13: Mapeamento elementar por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada com polaridade negativa pelo processo EDM	50
Figura 14: Modelo proposto para o processo de enriquecimento superficial com cálcio e fósforo pelo processo EDM em polaridade positiva	51
Figura 15: Modelo proposto para o processo de enriquecimento superficial com cálcio e fósforo pelo processo EDM em polaridade positiva	52
Figura 16: Imagem (MEV) da superfície enriquecida com cálcio e fósforo pelo processo EDM com polaridade positiva	53

Figura 17: Espectros elementares de EDS correspondentes aos pontos 1 (a) e 2 (b) assinalados na Figura 16	53
Figura 18: Imagem (MEV) de superfície enriquecida com cálcio e fósforo pelo processo EDM com polaridade negativa	54
Figura 19: Espectro elemental EDS correspondente ao ponto mostrado na figura 18	55
Figura 20: Imagem (MEV) das seções transversais de amostras Ti-6Al-4V enriquecidas superficialmente pelo processo EDM	56
Figura 21: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZR) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade positiva	56
Figura 22: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZR) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade negativa	57
Figura 23: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZTA) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade positiva	58
Figura 24: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZTA) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade negativa	58
Figura 25: Imagem (MEV) da seção transversal de amostra Ti-6Al-4V usinada pelo processo EDM	59
Figura 26: Perfil de microdureza Vickers de amostra de Ti-6Al-4V após EDM	61
Figura 27: Ensaio de ângulo de contato em superfície de titânio padrão	63
Figura 28: Ensaio de ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade positiva	64
Figura 29: Ensaio de ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade negativa	64
Figura 30: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade positiva após imersão em SBF	66

Figura 31: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 30a.....	66
Figura 32: Depósitos de apatita vistos em seção transversal de superfície após ensaio de SBF	67
Figura 33: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade negativa após imersão em SBF.....	68
Figura 34: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 33	68
Figura 35: Ganho de massa (g) após imersão em solução SBF por 7 e 28 dias	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações biomédicas de materiais sintéticos e naturais modificados	21
Tabela 2: Propriedades mecânicas de ligas metálicas para implantes comparadas às propriedades do osso	22
Tabela 3: Composição química (%) de materiais para implantes	23
Tabela 4: Comparação entre propriedades das ligas de titânio α , $\alpha + \beta$ e β	27
Tabela 5: Fosfatos de Cálcio	29
Tabela 6: Técnicas de deposição de fosfatos de cálcio	30
Tabela 7: Composição química em peso (%) informada pelo fornecedor da liga	
Ti-6Al-4V	39
Tabela 8: Parâmetros da Usinagem por Descargas Elétricas	42
Tabela 9: Reagentes para preparação de 1L de solução de SBF	45
Tabela 10: Composição química média em peso (%) da liga Ti-6Al-4V por OES	47
Tabela 11: Resultados dos perfis de Microdureza Vickers (em HV) de amostras de Ti-6Al-4V usinadas por EDM	60
Tabela 12: Rugosidades médias (R_a e R_z) e desvio padrão das superfícies nas três condições estudadas	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	<i>Amorphous Calcium Phosphate</i> (Fosfato de cálcio amorfo)
ISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
EDM	<i>Electrical Discharge Machining</i> (Usinagem por descargas elétricas)
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
OES	<i>Optical emission spectrometry</i> (Espectrometria de emissão ótica)
OCP	<i>Octacalcium Phosphate</i> (Fosfato octacálcico)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TCP	<i>Tricalcium Phosphate</i> (Fosfato tricálcico)
TRIS	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$
Sa	Área superficial aparente do corpo de prova
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i> (Fluido corpóreo simulado)
ZR	Zona refundida
ZTA	Zona termicamente afetada
Vs	Volume de solução de SBF

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase hexagonal compacta
α_1	Grau de confiabilidade
β	Fase cúbica de corpo centrado
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
μs	Microsegundos
p	Probabilidade de significância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Biomateriais	19
3.2 Biomateriais metálicos	22
3.2.1 <i>Titânio e suas ligas</i>	25
3.2.2 <i>Liga Ti-6Al-4V para aplicações biomédicas</i>	27
3.3 Fosfatos de cálcio de interesse biológico	29
3.4 Usinagem por descargas elétricas	31
3.4.1 <i>Enriquecimento e funcionalização de superfícies pelo processo EDM</i>	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Descrição Geral do trabalho	38
4.2 Materiais	39
4.3 Análise química do material como recebido	39
4.4 Corpos de prova.....	40
4.5 Tratamento superficial por EDM	40
4.6 Preparação das amostras	42
4.7 Caracterização morfológica e química da camada enriquecida	43
4.8 Caracterização mecânica da camada enriquecida	43
4.8.1 <i>Microdureza Vickers</i>	43
4.8.2 <i>Rugosidade</i>	43
4.9 Caracterização da molhabilidade - Ensaio de ângulo de contato	44

4.10 Caracterização da bioatividade – Ensaio de Imersão em SBF	44
4.11 Análise Estatística	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Análise química da liga de titânio em estado inicial	47
5.2 Adaptação do equipamento para usinagem por descargas elétricas	47
5.3 Análise da morfologia das superfícies tratadas	48
5.4 Análise química das superfícies tratadas	49
5.5 Análise química da seção transversal das amostras enriquecidas	56
5.7 Profundidade do enriquecimento	58
5.8 Análise da microdureza da seção transversal de amostras enriquecidas	60
5.9 Análise da rugosidade	61
5.10 Análise do ensaio de ângulo de contato	63
5.11 Análise dos resultados do ensaio de SBF	65
5.11.1 Caracterização química e morfológica	65
5.11.2 Variação da massa	69
6 CONCLUSÕES.....	72
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
APÊNDICE A – Projeto de construção da cuba auxiliar	79
ANEXO A – Certificado de qualidade liga Ti-6Al-4V	80

1 INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida da população mundial tem promovido avanços significativos no campo dos biomateriais para construção de próteses e implantes ósseos. No entanto, esse campo esbarra continuamente nos rigorosos requisitos necessários ao sucesso desse tipo de aplicação. Resistência mecânica adequada, biocompatibilidade e osseointegração são alguns deles (LEE et al., 2016; BREME, 2003). Diante da dificuldade de se encontrar a rigorosa combinação de propriedades mencionadas em apenas um material, novas alternativas, como recobrimentos e modificações superficiais de biomateriais, têm sido exploradas (BANDYOPADHYAY et al., 2011).

Nesse cenário, fosfatos de cálcio são materiais amplamente estudados quando se trata de intervenções ósseas. A hidroxiapatita, composto mais estudado entre os fosfatos de cálcio, é tanto o componente natural do osso como material sintético produzido artificialmente na forma de pó (RATNER et al., 2004). Clinicamente, a hidroxiapatita tem sido utilizada como revestimento de implantes ortopédicos e dentários para promover excelente fixação do dispositivo ao osso. Nesses casos, o metal base carrega a carga, enquanto o osso circundante se liga fortemente à hidroxiapatita. A delaminação e separação da camada cerâmica da superfície metálica, no entanto, pode criar sérios problemas e levar à falha do implante (DEE et al., 2002). Logo, alternativas como a incorporação da mesma ou outros fosfatos de cálcio de interesse biológico à superfície de metais utilizados como biomateriais vêm sendo investigadas e processos como a Usinagem por Descargas Elétricas se mostram promissores na tentativa de funcionalizar superfícies por meio destes compostos (OLIVEIRA et al., 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Enriquecer superficialmente com fósforo e cálcio, a liga de titânio Ti-6Al-4V, pelo processo de Usinagem por Descargas Elétricas (EDM), visando promover potencial melhoria das características de osseointegração do material.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar o tratamento superficial da liga de titânio Ti-6Al-4V por meio do processo EDM nas polaridades positiva e negativa;
- Avaliar a ocorrência do enriquecimento superficial e as espessuras das camadas obtidas;
- Caracterizar a morfologia das superfícies obtidas;
- Caracterizar a resistência mecânica das superfícies tratadas;
- Avaliar as características de molhabilidade das superfícies enriquecidas em relação à água;
- Avaliar a bioatividade das superfícies modificadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

A ciência dos biomateriais é o ramo que estuda física e biologicamente a interação entre os materiais e o ambiente biológico. Dessa forma, o termo 'biomateriais' vem sendo utilizado para designar materiais sintéticos e naturais que, quando em uso, estão em contato com sistemas biológicos (RATNER et al., 2004). Diversas definições são utilizadas e novas surgirão à medida que esta ciência avança, no entanto, é importante destacar que o principal fator que distingue um biomaterial de qualquer outro material é sua habilidade de existir em contato com os tecidos do corpo humano sem provocar qualquer grau inaceitável de danos a esse organismo (WILLIAMS, 2008).

Neste contexto, uma definição complementar é necessária ao melhor entendimento dos biomateriais e suas aplicações – a definição de biocompatibilidade. Inicialmente, biocompatibilidade restringia-se ao entendimento de situações em que dispositivos implantáveis permaneceriam dentro do organismo do indivíduo por longo período. O desenvolvimento de novos biomateriais e aplicações tornou tal análise básica e insuficiente. Atualmente, a definição mais aceita é a de que biocompatibilidade refere-se à capacidade do material desempenhar função específica gerando resposta adequada do hospedeiro (WILLIAMS, 2008). São exemplos de respostas adequadas do hospedeiro a resistência à coagulação sanguínea, a resistência à colonização de bactérias e a cicatrização sem complicações (RATNER et al., 2004). Em relação ao material, segundo Williams (2008), algumas das principais variáveis que podem influenciar a resposta do hospedeiro são a composição química do volume, microestrutura, morfologia, cristalinidade, constante elástica, hidrofobicidade, porosidade, composição química da superfície, energia e topografia da superfície, parâmetros de corrosão, perfil de degradação e perfil de desgaste superficial.

A interação de todo e qualquer sistema tecido vivo/material vem sendo extensivamente estudada, uma vez que a utilização dos biomateriais em situações cada vez mais complexas tem se desenvolvido, gerando certo grau de incerteza quanto aos mecanismos e condições necessárias à ocorrência da

biocompatibilidade (WILLIAMS, 2008). Dessa forma, a mesma deve ser avaliada por meio de ensaios que examinam o desempenho do biomaterial em condições que simulam as do ambiente biológico, bem como a aplicação final e duração da exposição que está sendo estabelecida, ou seja, testada e documentada pelos fabricantes e aprovada pelas agências reguladoras apropriadas de cada país (DEE et al., 2002).

Com base nas definições já mencionadas, novos conceitos podem ser introduzidos para classificar os tipos de biomateriais (DEE et al., 2002):

- Bioinertes: materiais bioinertes são aqueles que retêm a sua estrutura no corpo após a implantação e não induzem qualquer reação imunológica do hospedeiro;
- Bioativos: são aqueles que formam ligações com o tecido vivo;
- Biodegradáveis: são os materiais que degradam no organismo à medida que são substituídos pela regeneração de tecido natural.

Segundo Dee et al (2002), a Alumina é exemplo de material bioinerte, enquanto a hidroxiapatita pode ser material bioativo, quando sinterizada a altas temperaturas, ou biodegradável, quando a sinterização ocorre a baixas temperaturas.

Os materiais sintéticos tradicionalmente utilizados para aplicações biomédicas são os metálicos, poliméricos e cerâmicos, no entanto, os compósitos e suas excelentes combinações de propriedades ganham cada vez mais espaço neste ramo. Cada uma dessas categorias contém diversas subdivisões. Os materiais metálicos incluem metais puros e ligas, os cerâmicos incluem vidros, vitrocerâmicas e compostos de carbono, e os polímeros contam com os termofixos, termoplásticos, elastômeros e têxteis (WILLIAMS, 2009). Há ainda os materiais naturais modificados, como a celulose, colágeno e hidroxiapatita (RATNER et al., 2004). As aplicações são diversas e algumas estão mostradas na tabela 1.

A escolha do biomaterial para aplicação específica deve basear-se em diversos critérios. No caso de implantes e próteses, as propriedades físico-químicas, a durabilidade do material, a função desejada da prótese, a natureza do ambiente fisiológico, os efeitos adversos no caso de falha, assim como questões de custo são importantes fatores que determinarão o sucesso ou falha do procedimento. Além

disso, todo ser humano é diferente, ou seja, cada um apresenta genética, metabolismo, nível de atividade física e doenças próprias associadas distintas. Dessa forma, taxas de falhas sempre devem ser consideradas (DEE et al., 2002; RATNER et al., 2004).

Tabela 1: Aplicações biomédicas de materiais sintéticos e naturais modificados

Materiais	Aplicações
Titânio, liga de titânio Ti-Al-V, aço inoxidável, polietileno	Substituição de articulações (quadril, joelho), implantes dentários
Aço inoxidável, liga Co-Cr	Placa óssea para fixação de fraturas
Polimetilmetacrilato	Cimento ósseo
Hidroxiapatita	Reparo de defeitos ósseos
Teflon, Dacron	Tendões e ligamentos artificiais
Dacron, Teflon, Poliuretano	Próteses de vasos sanguíneos
Tecido reprocessado, aço inoxidável	Válvula Cardíaca
Borracha de silicone, Teflon, poliuretano	Cateter
Poliuretano	Coração artificial
Compósito silicone-colágeno	Reparação de pele
Celulose, poliacrilonitrila	Rim artificial
Eletrodos de platina	Substituição Coclear
Polimetilmetacrilato, borracha de silicone, hidrogel	Lentes intra-oculares
Copolímero silicone-acrilato, hidrogel	Lentes de contato
Colágeno, hidrogel	Bandagem de córnea

Fonte: RATNER et al., 2004 (adaptada).

Como visto na tabela 1 e de acordo com Dee et al. (2002), os materiais metálicos são utilizados quase que exclusivamente em implantes que serão submetidos a cargas, como próteses de quadril e joelho e dispositivos para fixação de fraturas. A seguir, essa classe de biomateriais será melhor discutida.

3.2 Biomateriais metálicos

Metais e ligas metálicas são os biomateriais mais utilizados para a construção de implantes e próteses, embora possam também ser utilizados na construção de válvulas cardíacas artificiais, como *stents* vasculares, marcapassos e clips neurológicos. Os metais puros têm suas aplicações, no entanto, as ligas em geral apresentam a melhor combinação de propriedades exigida para o uso. Três grupos de biomateriais metálicos dominam o campo dos materiais para aplicações biomédicas: aço inoxidável 316L, liga de colbalto-cromo-molibdênio e titânio puro e suas ligas (DEE et al., 2002). Algumas propriedades mecânicas dos materiais citados estão mostradas na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades mecânicas de ligas metálicas para implantes comparadas às propriedades do osso

Material	Módulo de elasticidade, E (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à fadiga (MPa)
Aço inoxidável	190	221- 1213	586 - 1351	241 - 820
Liga Co-Cr-Mo	210 - 253	448 - 1606	655 - 1896	207 - 950
Titânio	110	485	760	300
Ti-6Al-4V	116	896 - 1034	965 - 1103	620
Osso compacto	15 - 30	30 - 70	70 - 150	-

Fonte: DEE et al., 2002.

Com poucas exceções, a alta resistência à tração e à fadiga dos materiais metálicos, em comparação aos cerâmicos e poliméricos, os tornam os materiais de escolha para a confecção de implantes ortopédicos e dentários de suporte de carga. No entanto, o alto módulo de elasticidade dos metais, extremamente superior ao do osso natural, pode causar uma condição clínica de perda óssea, uma vez que a distribuição preferencial da carga através da prótese metálica priva o osso da estimulação mecânica necessária para manter a condição de estabilidade. Nesse sentido, o titânio e suas ligas apresentam vantagens no que diz respeito aos módulos de elasticidade inferiores aos do aço inoxidável e liga Co-Cr-Mo, apesar deste ainda ser quase uma ordem de magnitude superior ao do osso (DEE et al.,

2002; BREME et al., 2003). As composições químicas dos materiais em questão estão mostradas na tabela 3.

Tabela 3: Composição química (%) de materiais para implantes

Elemento	Aço Inoxidável 316L (ASTM F138, 139)	Liga Co-Cr-Mo (ASTM F 799)	Ti (ASTM F67)	Ti-6Al-4V (ASTM F136)
Al	-	-	-	5,5 - 6,5
C	0,03 max	0,35 max	0,010 max	0,08 max
Co	-	Base	-	-
Cr	17,0	26,0 - 30,0	-	-
Fe	Base	0,75 max	0,30 - 0,50	0,25 max
H	-	-	0,0125 - 0,015	0,0125 max
Mo	2,00	5,0 - 7,0	-	-
Mn	2,00 max	1,00 max	-	-
N	-	0,25 max	0,03 - 0,05	0,05 max
Ni	10,00	1,0 max	-	-
O	-	-	0,18 - 0,40	0,13 max
P	0,03 max	-	-	-
S	0,03 max	-	-	-
Si	0,75 max	1,0 max	-	-
Ti	-	-	Base	Base
V	-	-	-	3,5 - 4,5

Fonte: DEE et al., 2002 (adaptada).

Embora as propriedades mecânicas tornem os metais favoráveis às aplicações biomédicas, outros aspectos como corrosão e interação entre as células e tecidos e a superfície do material devem ser considerados. Os eletrólitos, células e proteínas tipicamente presentes no ambiente fisiológico podem levar à corrosão ou deterioração e remoção de material por reações químicas. Durante o processo eletroquímico de corrosão, biomateriais metálicos podem liberar íons ou outros produtos que alteram as funções das células vizinhas e, até mesmo, de células localizadas em regiões remotas, comprometendo a biocompatibilidade dos materiais e a saúde dos pacientes. No entanto, os óxidos cerâmicos formados sobre a

superfície dos materiais metálicos atuam como camada passivadora que promove o efeito de isolamento e impede que fluxos significativos de íons promovam desequilíbrios e consequentes danos ao sistema biológico. A estabilidade dos óxidos presentes em metais distintos determinará o tipo de aplicação, de longo ou curto período, em que este poderá ser utilizado (DEE et al., 2002; BREME et al., 2003).

O sucesso da interação superficial entre implante/tecido ósseo é determinado pelo processo conhecido como bioadesão ou osseointegração. A osseointegração foi definida como o processo de conexão direta, estrutural e funcional, entre o osso vivo e a superfície do implante (BRANEMARK, 1983). Segundo Branemark (1981), a osseointegração implica na formação de filme, estabelecendo conexão direta e duradoura entre o osso vivo e o implante. Nesse processo, ocorre a formação de tecido ósseo circundante ao material implantado, sem a formação de tecido fibroso na interface, o que só é alcançado e mantido por técnica cirúrgica de instalação suave, longo tempo de cicatrização e adequada distribuição de carga quando em uso. De modo geral, superfícies rugosas, alguns tipos de óxidos passivadores, como é o caso do óxido de titânio, e alguns tipos de revestimentos, como alumina e hidroxiapatita, favorecem o processo de osseointegração.

A bioatividade de superfícies utilizadas como implante é, também, fator determinante no processo de osseointegração. Como dito anteriormente, materiais bioativos são aqueles que interagem quimicamente formando ligações com o tecido vivo. Alguns materiais cerâmicos como biovidro, hidroxiapatita sinterizada e β -fosfato tricálcico sinterizado formam de maneira espontânea camada de apatita sobre a superfície do material, camada esta responsável por promover a ligação entre implante e tecido ósseo (KOKUBO et al., 2004; KIM, 2003). Dessa forma, a bioatividade do material é frequentemente avaliada pela formação da camada de apatita sobre a superfície e um dos ensaios utilizados para tal é o de imersão em SBF (*Simulated Body Fluid*) (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). SBF é uma solução não celular utilizada para realização de ensaios *in vitro* que simulam a concentração iônica, pH e temperatura do plasma sanguíneo humano. A camada de apatita formada sobre a superfície do material estudado neste tipo de ensaio é similar à camada formada *in vivo*. No entanto, semelhante camada não é formada em materiais não bioativos. Logo, este ensaio, ao avaliar a bioatividade de materiais, fornece dados sobre a formação da camada de apatita sobre a superfície, formação da ligação implante/tecido ósseo e,

consequentemente, inferências sobre o processo de osseointegração (KOKUBO et al., 1990; KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Sabe-se, portanto, que o sucesso na utilização de implantes ósseos depende de ampla gama de propriedades que dificilmente são encontradas em apenas um material. Visto isso, a alternativa viável e mais escolhida é fabricar implantes e próteses utilizando-se biomateriais com propriedades mecânicas adequadas às aplicações e submetê-los a tratamentos e funcionalizações para alterar e melhorar suas propriedades superficiais. As propriedades da superfície podem ser seletivamente modificadas para melhorar o desempenho biológico e/ou tribológico a depender da necessidade da aplicação (BANDYOPADHYAY et al., 2011). Nesse sentido, superfícies de titânio vêm sendo estudadas, objetivando o melhoramento das propriedades de biocompatibilidade e osseointegração (LEE et al., 2016). As propriedades do titânio e suas ligas serão abordadas nas próximas seções.

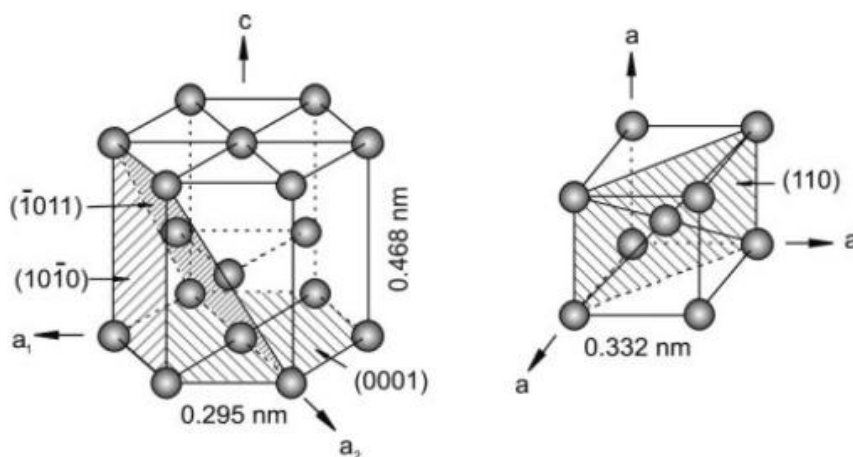
3.2.1 Titânio e suas ligas

O titânio e suas ligas são materiais relativamente novos em engenharia, no entanto, por apresentarem extraordinária combinação de propriedades, são amplamente utilizados nas estruturas de aeronaves, veículos espaciais, indústrias petrolíferas e químicas e na fabricação de implantes e próteses. Esses materiais possuem boa relação resistência/peso aliada à alta ductibilidade. Em temperaturas normais, a resistência à corrosão das ligas de titânio é extremamente alta, tornando-as virtualmente imunes ao ar, ambientes marinhos e a diversos ambientes industriais (CALLISTER, 2000).

Assim como outros metais - Fe, Co, Zr, Sn, por exemplo – o titânio pode apresentar diferentes estruturas cristalinas. Contudo, cada estrutura é apenas estável dentro de intervalos de temperatura particulares. À 882°C, o titânio sofre transformação alotrópica, passando de fase com estrutura hexagonal compacta (α) para fase cúbica de corpo centrado (β), mostradas na figura 1. Essa característica possibilita a obtenção de ligas com microestruturas α , β ou mista $\alpha + \beta$, dependendo da composição química e processamento. A existência das duas estruturas cristalinas diferentes é de importância central, uma vez que são a base para a grande variedade de propriedades que podem ser alcançadas pelas ligas de titânio.

Normalmente, a fase α apresenta melhor resistência à fluência e a fase β melhor resistência mecânica à fadiga. O tipo de liga mista $\alpha + \beta$ é o mais utilizado dentre as ligas de titânio e apresenta as melhores características de ambas as fases (PETERS et al., 2003).

Figura 1: Estruturas α (à esquerda) e β (à direita) formadas nas ligas de titânio



Fonte: PETERS et al., 2003.

A depender da influência sobre a temperatura de transição da fase α para a fase β , elementos de liga são classificados como neutros, α ou β estabilizadores. Os principais elementos responsáveis por estabilizar a fase α são alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono, enquanto ferro, manganês, cromo, cobalto, níquel, vanádio, cobre e hidrogênio são conhecidos como elementos estabilizadores da fase β . Dentre os α estabilizadores, o alumínio é o elemento de liga mais importante das ligas de titânio. Além de estender o campo da fase α para temperaturas mais elevadas, os α estabilizadores desenvolvem o campo de duas fases, $\alpha + \beta$ (PETERS et al., 2003). A comparação de algumas das principais propriedades das ligas de titânio α , $\alpha + \beta$ e β , está mostrada na tabela 4.

Devido às suas propriedades atrativas, as ligas a base de TiAl são utilizadas nas indústrias aeroespacial e automotiva. Estas propriedades incluem baixa densidade, elevada resistência ao escoamento, alta resistência mecânica, boa resistência à oxidação e boa resistência à fluência a altas temperaturas. Dentre as ligas a base de TiAl, a liga Ti-6Al-4V, de estrutura mista α/β , é a mais importante das ligas de titânio utilizadas em engenharia. Além de também ser utilizada nas indústrias aeroespacial e automotiva, esta é especialmente empregada como biomaterial, na fabricação de

próteses e implantes cirúrgicos ortopédicos e dentais (CORTEZ et al., 2007; PETERS et al., 2003; CALLISTER, 2000).

Tabela 4: Comparação entre propriedades das ligas de titânio α , $\alpha + \beta$ e β

Propriedades	α	$\alpha + \beta$	β
Densidade	+	+	-
Resistência mecânica	-	+	++
Ductilidade	-/+	+	+/-
Resistência à fratura	+	-/+	+/-
Resistência à corrosão	++	+	+/-
Resistência à oxidação	++	+/-	-
Soldabilidade	+	+/-	-
Conformabilidade à frio	--	-	-/+

Fonte: PETERS et al., 2003.

3.2.2 Liga Ti-6Al-4V para aplicações biomédicas

Como já discutido nas seções anteriores e segundo Breme et al. (2003), para ser biomaterial utilizado na construção de próteses e implantes ósseos, o material deve apresentar resistência mecânica adequada, alta resistência à corrosão, biocompatibilidade, osseointegração e, ainda, boa processabilidade e bom custo benefício.

Quanto à processabilidade, pode-se considerar que a liga Ti-6Al-4V possui processamento irrestrito. Enquanto, por exemplo, eixos de próteses de quadril são produzidos por forjamento ou usinagem por Comando Numérico Computadorizado (CNC), os copos das próteses são fabricados por fundição de precisão via processo de cera perdida. Quanto aos custos dos semi-produtos, Ti e a liga Ti-6Al-4V pertencem ao mesmo grupo que o aço inoxidável, enquanto outras ligas como as ligas de Co-Cr têm custos mais elevados (BREME et al., 2003).

No que diz respeito à adequação mecânica, além da necessidade do biomaterial apresentar módulo de elasticidade similar ao do osso, este deve também apresentar

adequada resistência à fadiga. Os módulos de elasticidade do titânio, ligas de titânio, incluindo a liga Ti-6Al-4V, e nióbio são, dentre todos os biomateriais metálicos, os que mais se assemelham ao módulo de elasticidade do osso compacto. Em relação à resistência a fadiga, o titânio e suas ligas são equivalentes ou superiores a outros biomateriais (BREME et al., 2003).

Em relação à resistência à corrosão, a liga Ti-6Al-4V apresenta alto potencial de eletrodo padrão, na ordem de 2.0V, enquanto aço inoxidável e ligas Co-Cr apresentam apenas 0.2 e 0.42V, respectivamente. A resistência à corrosão está diretamente relacionada à biocompatibilidade, uma vez que diversas reações e interações prejudiciais podem ocorrer entre implante/tecido, devido aos produtos originados pela corrosão do material implantado. Reações diretas das proteínas dos tecidos com o implante ou produtos primários da corrosão deste, por exemplo, podem causar repostas alérgicas ou inflamatórias. Dessa forma, a biocompatibilidade do titânio e suas ligas, incluindo a liga Ti-6Al-4V, se deve a tendência à formação de camada de óxido estável em sua superfície. Essa camada é resultado da intensa afinidade entre o titânio e oxigênio e se forma naturalmente quando o material é exposto ao ar, conferindo-lhe alta resistência à corrosão, ótima biocompatibilidade e baixa citotoxicidade (BREME et al., 2003; LÓPEZ et al., 2011).

No que diz respeito à osseointegração, de modo geral, o aumento da força de adesão está relacionada ao aumento da rugosidade da superfície do material implantado. O tempo de exposição ao implante também desempenha importante papel no processo de osseointegração. Estudos mostram que ligas de titânio, em especial a liga Ti-6Al-4V, apresentam melhores taxas de osseointegração, sem a formação de tecido fibroso ou granular, em comparação ao aço inoxidável austenítico 316 L (BREME et al., 2003).

Com o objetivo de acelerar o processo de bioadesão ou osseointegração, superfícies de ligas de titânio vêm sendo extensivamente modificadas. Como exemplo, recobrimentos de fosfatos de cálcio são utilizados e mostraram-se capazes de diminuir em cinco vezes o tempo necessário para que ocorra a osseointegração, devido às suas propriedades de osteocondução (BREME et al., 2003).

3.3 Fosfatos de cálcio de interesse biológico

Ossos e dentes dos animais vertebrados são em geral compostos, em peso, por 25% de água, 15% de materiais orgânicos e 60% de fases minerais. Apesar do componente mineral do tecido ósseo não apresentar composição definida e variar entre os períodos de maturação e envelhecimento, a fase mineral consiste principalmente de íons de cálcio e fosfato, com vestígios de magnésio, carbonato, hidroxila, cloreto, flúor e íons citrato, podendo ser classificada como hidroxiapatita carbonatada pobre em cálcio (GUASTALDI; APARECIDA, 2010; RATNER et al., 2004). Os nomes, composições químicas e razões Ca/P de alguns dos principais fosfatos de cálcio estão mostrados na tabela 5.

Embora os fosfatos de cálcio já sejam usados no campo médico e odontológico há mais de 30 anos, o interesse no uso destes compostos como biomateriais vem aumentando nas últimas décadas. No entanto, apenas certos compostos são úteis para implantação no corpo, sendo inadequados aqueles que apresentem razão Ca/P menor que 1/1, uma vez que tanto a solubilidade como a intensidade da hidrólise aumentam com a diminuição da razão Ca/P (RATNER et al., 2004).

Tabela 5: Fosfatos de Cálcio

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico ($\alpha, \alpha', \beta, \gamma$) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0

Fonte: GUASTALDI; APARECIDA, 2010 (adaptada).

A hidroxiapatita, apatita de razão Ca/P igual a 1,67, é o composto que apresenta maior similaridade química e estrutural ao componente mineral de ossos e dentes e,

portanto, é um dos materiais mais extensivamente estudados e utilizados na indústria biomédica (CANILLAS et al., 2017; HUANG et al., 2009). Vários métodos são investigados para produzir hidroxiapatita sintética, sendo precipitação aquosa e conversão a partir de outros compostos de cálcio os mais utilizados comercialmente (RATNER et al., 2004). No entanto, a lenta biodegradação da hidroxiapatita limita seu uso clínico e outros fosfatos de cálcio, como ACP, OCP e TCP vêm sendo estudados. A maior solubilidade destas apatitas faz com que suas propriedades físico-químicas e biológicas superem a hidroxiapatita, levando-os a serem considerados substitutos mais adequados em situações nas quais se requer formação óssea (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A aplicação dos fosfatos de cálcio na confecção de biomateriais é, em geral, limitada a partes que não envolvem suporte de carga, uma vez que por serem materiais cerâmicos, estes apresentam alta dureza e baixo módulo de elasticidade. Dessa forma, o interesse de utilização destes compostos em implantes e próteses ósseas foi direcionado ao uso de revestimentos em implantes metálicos (CANILLAS et al., 2017; RATNER et al., 2004). Técnicas de deposição de revestimentos disponíveis na indústria de biomateriais estão mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Técnicas de deposição de fosfatos de cálcio

Técnicas	
Aspersão térmica	Aspersão a plasma, aspersão a frio, aspersão por chama de oxigênio a alta velocidade (HVOF)
Deposição física de vapor (PVD)	Deposição assistida por feixe de íons (IBAD), Deposição com laser pulsado (PLD), Pulverização catódica, Decomposição térmica de precursores moleculares, Deposição química de vapor metalorgânico (MOCVD)
Via úmida	Deposição eletroforética (EPD), Deposição eletrolítica catódica (ECD), Deposição Sol-gel, Deposição biomimética, <i>Dip-coating</i> , <i>Spin-coating</i> , Deposição hidrotermal, Deposição térmica, Deposição por mergulho alternado e oxidação por micro-arco (MAO)

Fonte: CANILLAS et al., 2017.

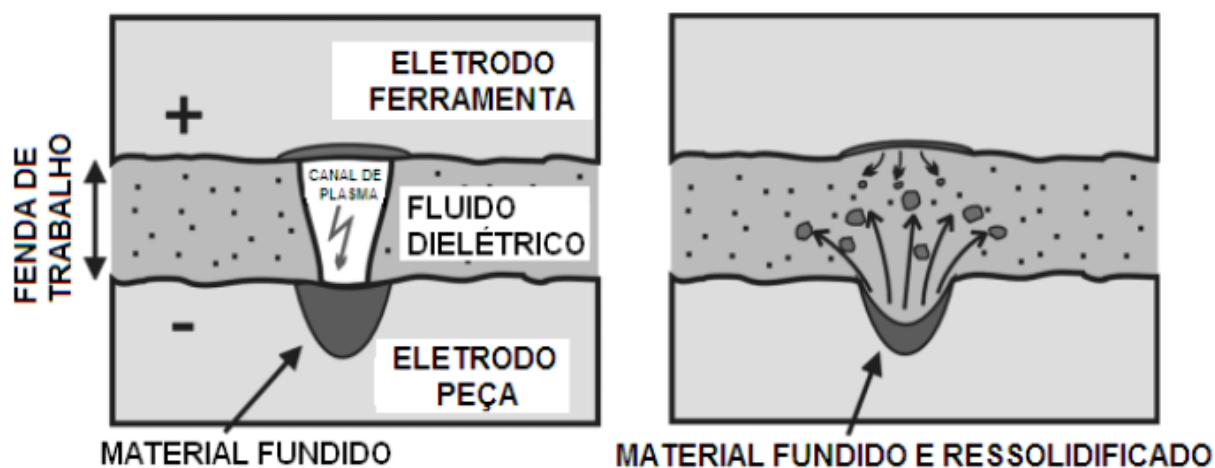
Além das técnicas de deposição, diversos outros processos vêm sendo estudados para não apenas recobrir a superfície, mas para enriquecer ou incorporar fosfatos de cálcio às superfícies metálicas, uma vez que esta alternativa elimina problemas já mencionados, como a delaminação e separação da camada cerâmica (DEE et al., 2002). Dentre as técnicas, a usinagem por descargas elétricas é um dos métodos que vêm sendo aplicados às ligas de titânio com o objetivo de promover esta incorporação superficial de elementos e, por consequência, melhorar características de osseointegração (LEE et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2015).

3.4 Usinagem por descargas elétricas

O processo de Usinagem por Descargas Elétricas (*Electrical Discharge Machining - EDM*), também conhecido como Usinagem por Eletroerosão, é considerado processo de usinagem não convencional, utilizado para materiais de difícil usinabilidade e na construção de peças de alta complexidade, como matrizes e moldes (SANTOS, 2007).

O processo EDM ocorre entre dois materiais condutores de eletricidade, eletrodo ferramenta e eletrodo peça. O princípio básico de remoção de material neste processo é baseado na ocorrência de sucessivas descargas elétricas geradas entre os eletrodos (STEVENS, 1998). A representação esquemática do processo está mostrada na figura 2.

Figura 2: Representação esquemática do processo EDM



Fonte: BLEYS et al., 2006.

Cada descarga elétrica gera energia térmica responsável por fundir e evaporar pequenas porções de material. Para promover a ocorrência dessas descargas, o eletrodo ferramenta e o eletrodo peça permanecem separados por uma pequena distância, chamada *gap* ou fenda de trabalho. À medida que material é removido, o equipamento move o eletrodo ferramenta para mais próximo da peça, mantendo a distância constante. Ambos os eletrodos permanecem submersos em fluido dielétrico durante a usinagem (STEVENS, 1998).

De acordo com Stevens (1998), a descarga elétrica entre ferramenta/peça ocorre em quatro etapas sucessivas:

1. Fase de ignição;
2. Formação do canal de plasma;
3. Fusão e evaporação de pequena porção de material do eletrodo peça;
4. Ejeção do material fundido.

A fase de ignição se caracteriza pela emissão de elétrons, chamados elétrons primários, pela peça de polaridade negativa, devido a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. Estes elétrons são atraídos pelo eletrodo de polaridade positiva e começam a se mover em direção a ele. No caminho, os átomos primários colidem com átomos neutros do fluido dielétrico, os quais se tornam cátions e elétrons, chamados elétrons secundários. Na fase de formação do canal de plasma, os íons positivos são atraídos para o eletrodo negativo e quando colidem com este, promovem a emissão de mais elétrons. O processo continua e a corrente de cátions e elétrons pelo fluido dielétrico aumenta drasticamente, promovendo aquecimento localizado. A resistência do dielétrico diminui e a corrente continua a aumentar. Como consequência, o fluido é vaporizado localmente e o canal de plasma é criado (STEVENS, 1998). Segundo Albinski et al. (1996), a temperatura do canal de plasma pode variar entre 8000 e 10000K.

Na fase de fusão e evaporação, a descarga elétrica é mantida por tempo pré-determinado e os eletrodos de polaridade positiva e negativa são bombardeados por elétrons e cátions, respectivamente. A energia cinética das colisões entre elétrons, cátions e os eletrodos é convertida em calor, que induz a fusão e evaporação de pequena porção de material. A quantidade de material que será fundida depende da

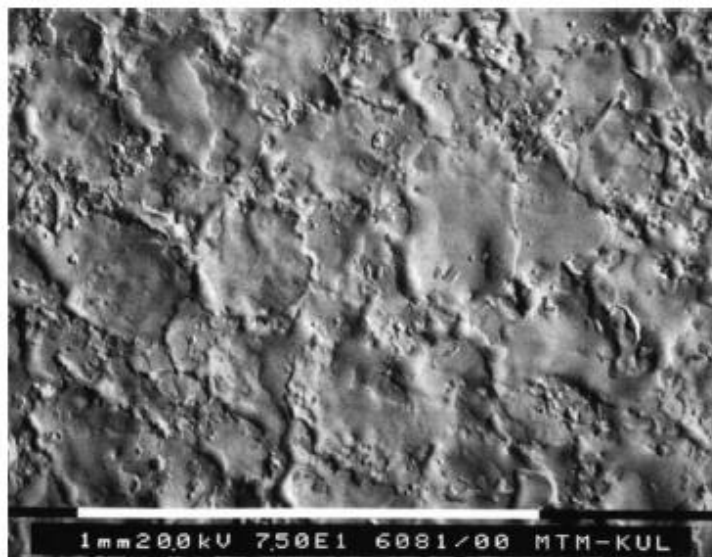
corrente utilizada e o tempo de descarga (STEVENSON, 1998). Na última fase, após o fim do tempo especificado de aplicação da descarga elétrica, a corrente é interrompida abruptamente e, como consequência, o canal de plasma colapsa. Nesse momento, a pressão que existia entre as superfícies fundidas dos eletrodos, pela existência do canal de plasma, cessa. Então, o material fundido evapora bruscamente e é ejetado da superfície, deixando uma cratera. Este material é retirado da região de usinagem pela circulação do fluido dielétrico (BLEYS et al., 2006; STEVENSON, 1998).

Em geral, são utilizados fluidos à base de hidrocarbonetos ou água deionizada. As principais funções do fluido dielétrico são concentrar a energia das descargas elétricas em pequena região, remover o material que é ejetado da superfície da peça, como visto, e promover o resfriamento dos eletrodos (STEVENSON, 1998).

A superfície típica produzida por EDM é caracterizada pela presença de crateras, no entanto, este aspecto pode ser suavizado pelo controle dos parâmetros do processo. Os fatores determinantes sobre a qualidade da superfície usinada são a corrente de descarga, tempo de descarga e polaridade (BLEYS et al., 2006). Correntes de descarga maiores, por exemplo, promovem maior remoção de material, formando crateras mais profundas e aumentando a rugosidade da superfície usinada. A polaridade normalmente utilizada é a positiva, na qual o eletrodo peça possui polaridade negativa e o eletrodo ferramenta possui polaridade positiva. Outros parâmetros elétricos que podem ser ajustados e influenciam diretamente na qualidade da superfície são: tensão de abertura do circuito, tensão de descarga, duração do pulso elétrico, intervalo entre os pulsos, tempo de ciclo do pulso e tensão média de trabalho. Por fim, o material dos eletrodos e o fluido dielétrico utilizado também são capazes de alterar características superficiais da peça (STEVENSON, 1998). Na figura 3 é mostrado o aspecto típico de uma superfície usinada pelo processo EDM.

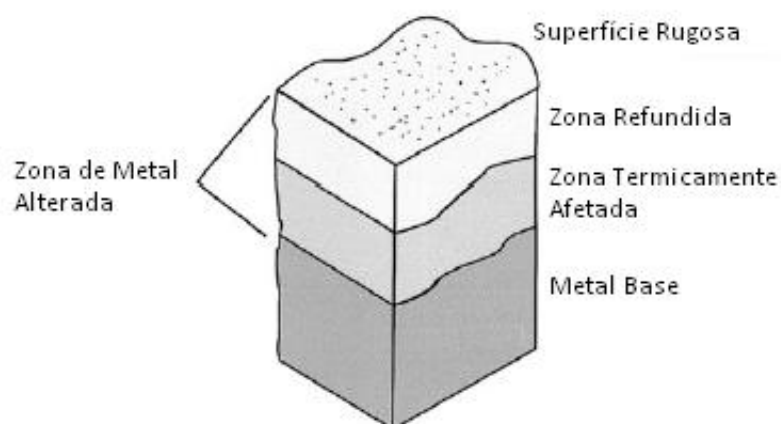
No entanto, além das alterações na superfície da peça, o processo EDM gera alterações na sub-superfície (KUMAR et al., 2009). Na figura 4 é mostrada representação esquemática da seção transversal de amostra usinada por este processo.

Figura 3: Superfície típica resultante do processo EDM



Fonte: BLEYS et al., 2006.

Figura 4: Representação esquemática de seção transversal após usinagem pelo processo EDM



Fonte: KUMAR et al., 2009 (adaptada).

Como visto, na superfície há a formação de camada rugosa. Logo abaixo da superfície está a camada formada pelo metal fundido e ressolidificado. Este material que não foi ejetado durante a usinagem forma a chamada zona refundida ou camada branca. Nesta região, a ação do processo EDM gera alterações estruturais e metalúrgicas. Micro-fissuras estão frequentemente presentes devido ao ciclo térmico severo imposto pela usinagem. Além disso, observa-se a presença de microporos e pequenas gotículas de material ressolidificado. Abaixo desta camada está a chamada zona termicamente afetada ou zona afetada pelo calor. Durante o

processo essa região é aquecida, mas não se funde. A profundidade das zonas refundida e termicamente afetada é dependente da potência utilizada na usinagem e a capacidade de condução de calor do material base (BLEYS et al., 2006; KUMAR et al., 2009).

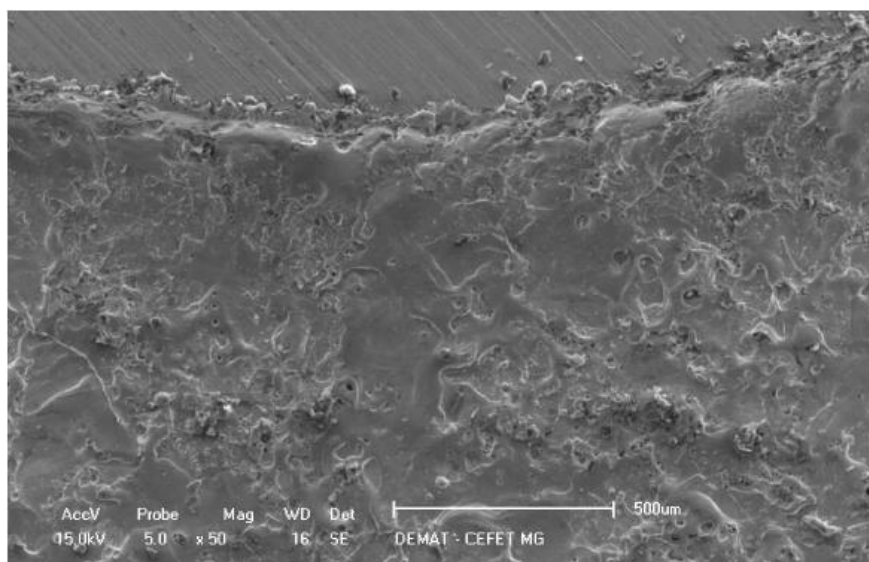
Dessa forma, embora o processo EDM seja a princípio um processo de remoção de material, o controle dos parâmetros elétricos e variações na utilização do fluido dielétrico e eletrodo ferramenta permitem usá-lo como um método de tratamento da superfície e/ou processo aditivo (KUMAR et al., 2009). O processo é capaz de promover alterações propositalmente da rugosidade e da topografia do eletrodo peça, o que tem sido bastante explorado no intuito de modificar superfícies de metais no que se refere a melhorar as propriedades de biocompatibilidade e osseointegração de dispositivos utilizados como biomateriais (LEE et al., 2016). Além disso, o fenômeno de implantação iônica decorrente da utilização das descargas elétricas, assim como a presença de material fundido e ressolidificado neste processo torna possível que partículas metálicas removidas dos eletrodos, assim como pós artificialmente adicionados ao fluido dielétrico sejam incorporados à superfície do material usinado. Logo, superfícies metálicas podem ser enriquecidas com elementos químicos que alteram propriedades superficiais específicas de acordo com a necessidade da aplicação (KUMAR et al., 2009; SILVA, 2012; SANTOS, 2013).

3.4.1 Enriquecimento e funcionalização de superfícies pelo processo EDM

O potencial de enriquecimento superficial de ligas metálicas por meio do processo EDM tem sido estudado e pesquisas apontam a eficácia desta técnica. O processo de enriquecimento utiliza-se das altas temperaturas alcançadas e a consequente formação de zona refundida, para incorporar superficialmente pós diluídos no fluido dielétrico (OLIVEIRA et al., 2015). A presença de material dos eletrodos na superfície da peça, mesmo após a usinagem com eletrodos convencionais, foi o primeiro indicativo de que este poderia ser utilizado como processo aditivo. Desde então, a utilização de eletrodos feitos por metalurgia do pó, assim como a mistura de pós finos no fluido dielétrico tem sido realizada no intuito de promover modificações desejáveis da superfície (KUMAR et al., 2009). A presença de material fundido e

ressolidificado é ilustrada na figura 5. É possível observar material redepositado na região onde a usinagem por descargas elétricas foi realizada.

Figura 5: Imagem (MEV) de superfície do aço AISI M2 usinada pelo processo EDM



Fonte: SILVA, 2012.

Além disso, observou-se que íons presentes no fluido dielétrico eram incorporados à superfície da peça usinada, atingindo certa profundidade. Isso ocorre devido a aplicação de diferença de potencial entre os eletrodos, formação do canal de plasma e aceleração dos íons em direção aos mesmos. A ocorrência das descargas elétricas é então capaz de promover a inserção destes íons na superfície da peça, formando uma camada enriquecida (RASLAN et al., 2014). Acredita-se, nesse caso, que a zona de difusão não se forme, uma vez que o tempo de ocorrência das descargas elétricas é demasiadamente curto para permitir que átomos com raio iônico relativamente grande atinjam profundidades de até 25µm. Logo, a hipótese considerada para a inserção de íons presentes no fluido dielétrico não é a de processo difusional e, sim, implantação iônica (SANTOS, 2013). Como mostrado por Santos (2013), utilizando-se fluido dielétrico composto por solução de água deionizada e ureia, foi possível incorporar nitrogênio à superfície do aço AISI 4140 pelo fenômeno de implantação iônica, obtendo-se ganhos de dureza e resistência a abrasão.

O enriquecimento superficial por cálcio e fósforo em liga de titânio Ti-6Al-4V, foi obtido por Oliveira et al. (2015), por meio do processo EDM, embora a alteração das

propriedades de biocompatibilidade e osseointegração não tenham sido analisadas. A presença dos íons cálcio e fosfato livres no fluido dielétrico foi responsável pela criação de uma camada rica destes elementos, possivelmente na forma de fosfatos de cálcio, com amplo potencial de aplicação em implantes odontológicos. Segundo Ratner et al. (2004), fosfatos de cálcio têm se mostrado bem-sucedidos na substituição de tecidos duros reabsorvíveis quando baixas cargas são aplicadas ao material.

Visto isso, este trabalho busca estudar o processo de incorporação dos elementos químicos fósforo e cálcio, por meio de EDM em liga metálica de titânio e analisar a influência desta funcionalização superficial sobre a bioatividade da superfície metálica.

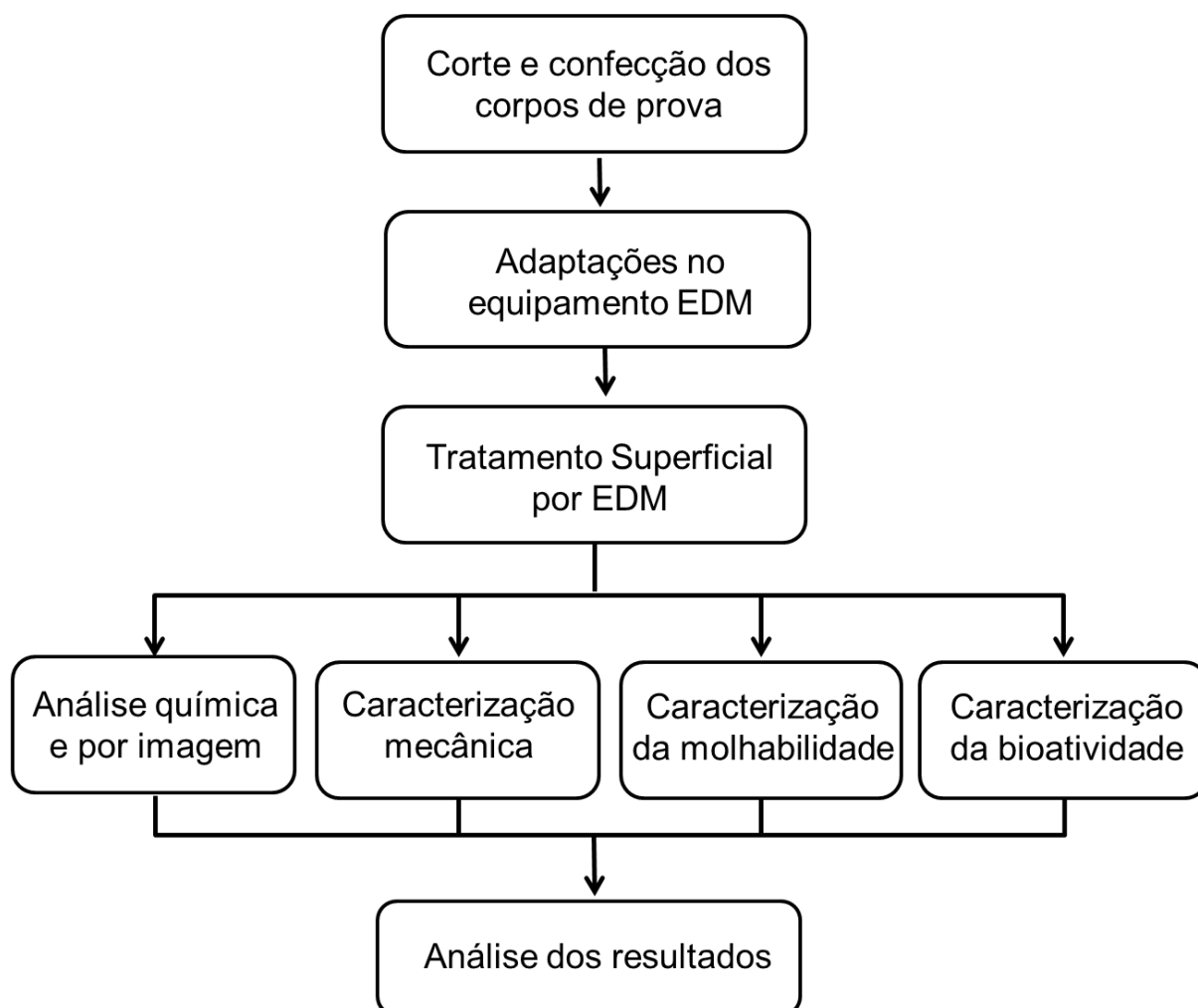
4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia proposta buscou implementar o enriquecimento superficial com cálcio e fósforo da liga de titânio Ti-6Al-4V, por meio do processo de usinagem por descargas elétricas.

4.1 Descrição Geral do trabalho

O fluxograma com as principais etapas realizadas está mostrado na figura 6.

Figura 6: Etapas de desenvolvimento do trabalho



Fonte: Próprio Autor.

O trabalho caracteriza-se por ser essencialmente experimental, envolvendo a realização da caracterização superficial do material no estado inicial, tratamento da superfície por meio do processo EDM, seguido por caracterização. A primeira fase

da pesquisa consistiu na obtenção do material e confecção dos corpos de prova. Em seguida, foram realizadas adaptações no equipamento EDM para possibilitar a realização do tratamento superficial da liga. Posteriormente foram realizados experimentos preliminares para determinação dos parâmetros de Usinagem por Descargas Elétricas.

Tanto o processo de usinagem como a caracterização do material antes e após modificação superficial foram realizados nos laboratórios do departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

4.2 Materiais

O material utilizado neste trabalho foi a liga de titânio Ti-6Al-4V. As amostras deste material foram previamente adquiridas por meio da empresa SANDINOX Biomateriais, na forma de barra cilíndrica, estado recozido e acabamento retificado e doadas para uso neste trabalho. A composição química informada no certificado de qualidade da liga (Anexo A) está apresentada na tabela 7.

Tabela 7: Composição química em peso (%) informada pelo fornecedor da liga

Ti-6Al-4V

Carbono	Vanádio	Alumínio	Titânio	Oxigênio	Ferro	Hidrogênio	Nitrogênio
0,03	4,18	6,12	Saldo	0,12	0,16	0,0019	0,01

Fonte: SANDINOX Biomateriais (Anexo A).

4.3 Análise química do material como recebido

A composição química da liga como recebida foi ainda analisada por meio da análise de espectrometria de emissão ótica (OES), espectrômetro modelo Foundry – MasterXpert (Oxford Instruments). Três medições foram realizadas em pontos distintos da amostra em estado inicial com o objetivo de comprovar a composição química da liga fornecida.

4.4 Corpos de prova

Cada corpo de prova foi produzido pelo corte das barras da liga de titânio, obtendo-se amostras com 12mm de diâmetro e 9mm de altura – dimensões adequadas para permitir a realização da Usinagem por Descargas Elétricas e posterior caracterização, ou seja, compatíveis com os porta-amostras dos equipamentos a serem utilizados. O desbaste para ajuste do diâmetro, corte e acabamento da superfície foram realizados em torno mecânico. Algumas amostras foram seccionadas ao meio, no sentido da altura, antes do processo EDM, de modo a permitir a análise da seção transversal. Corpos de prova em estado inicial estão mostrados na figura 7. A título de comparação, as amostras em estado inicial (acabamento torneado) serão as amostras consideradas padrão.

Figura 7: Corpos de prova da liga Ti-6Al-4V em estado inicial



Fonte: Próprio autor.

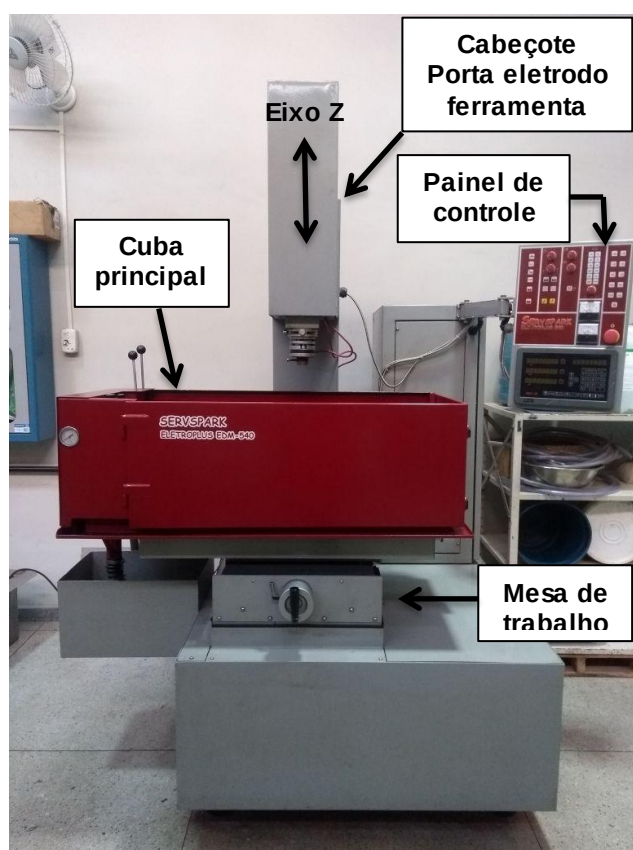
4.5 Tratamento superficial por EDM

A Usinagem por Descargas Elétricas foi realizada em máquina EDM por penetração convencional SERVSPARK, Modelo Eletroplus EDM-540. O equipamento e suas principais partes estão mostrados na figura 8. Adaptações foram incorporadas para permitir o enriquecimento superficial das amostras. A principal delas foi a construção de cuba auxiliar em aço inoxidável AISI 304 que é posicionada no interior da cuba principal, de modo a conter a solução iônica utilizada como fluido dielétrico para evitar a contaminação deste com o fluido dielétrico convencional do equipamento. O

projeto de construção da cuba está mostrado no Apêndice A. Outras adaptações incluem a construção de porta amostras também em aço inoxidável AISI 304, porta eletrodos de latão fundido e utilização de bomba centrífuga Asten, linha Koala BB – BK12, com vazão de 51L/min à pressão de 19,6kPa (2mca), para promover a circulação da solução utilizada como fluido dielétrico.

Grafita foi utilizada como eletrodo ferramenta, em formato cilíndrico, com comprimento de 50mm e diâmetro de 15mm. Este material foi escolhido para minimizar a contaminação das superfícies usinadas, objetivando a não interferência de impurezas nos ensaios de bioatividade. Amostras inteiras e seccionadas foram usinadas nas polaridades positiva e negativa para que a caracterização do enriquecimento fosse realizada nas duas condições. Os parâmetros de Usinagem por Descargas Elétricas foram determinados após realização de experimentos preliminares e estão mostrados na tabela 8. A polaridade mostrada na tabela refere-se à polaridade do eletrodo ferramenta. As correntes foram ajustadas para melhor promover a ocorrência das descargas elétricas de acordo com a polaridade utilizada.

Figura 8: Máquina EDM por penetração convencional



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 8: Parâmetros da Usinagem por Descargas Elétricas

Parâmetros	Polaridade Positiva	Polaridade Negativa
Tensão	125V	125V
Corrente	32,5A	32,5A
Tempo de pulso (T_{on})	100 μ s	100 μ s
Relação entre tempo de pulso e total ($T_{on}+T_{off}$)	2*	2*
Fenda (<i>gap</i>)	2*	2*
Sensibilidade	2*	2*
Tempo de erosão	3*	3*
Afastamento periódico do eletrodo ferramenta	3*	3*
Intervalo entre erosão e afastamento	0s	0s
Tempo de usinagem	600s	600s

*Parâmetros ajustados de acordo com o manual de operação SERVSPARK (Elektroplus EDM-540/340).

Fonte: Próprio Autor.

O fluido dielétrico utilizado no processo EDM para enriquecimento superficial constituiu-se de solução mista contendo íons de cálcio e fosfato. A solução foi produzida por meio da utilização de 176g do sal $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (147,02g/mol) e 102g de Na_2HPO_4 (141,98g/mol), totalizando 24L de solução acidificada por meio da utilização de HCl 37%, obtendo-se solução final com pH na faixa de 2 a 5. A condutividade elétrica da solução foi medida em Condutivímetro Digimed, modelo DM-32, e o valor médio obtido foi 16,5mS/cm.

4.6 Preparação das amostras

Após passarem pelo processo de Usinagem por Descargas Elétricas e antes de qualquer caracterização, todas as amostras foram lavadas em água corrente e limpas por meio de ultrassom em álcool etílico absoluto durante 10 minutos em equipamento de marca Unique, modelo UltraCleaner 700. As amostras seccionadas transversalmente à superfície usinada foram então embutidas e preparadas metalograficamente.

A preparação metalográfica foi realizada por meio do lixamento em lixas de granulometria de #120, #240, #320, #400, #600, #1000, nesta ordem, e polimento em panos com pasta de diamante de 9 μ m, 3 μ m e 1 μ m, nesta sequência. O ataque

químico foi realizado com reagente Kroll (3mL de ácido fluorídrico, 6mL de ácido nítrico e 91mL de água).

4.7 Caracterização morfológica e química da camada enriquecida

A caracterização morfológica da superfície usinada e análise da ocorrência do enriquecimento foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), em equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

Para a obtenção do valor médio de espessura do enriquecimento, seis medições foram realizadas, também por MEV, ao longo da seção transversal da amostra usinada pelo processo EDM, em três amostras distintas de cada condição.

4.8 Caracterização mecânica da camada enriquecida

A caracterização mecânica da camada enriquecida foi realizada por meio de ensaio de Microdureza Vickers e Rugosidade.

4.8.1 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza foi realizado em microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2T – na seção transversal das amostras usinadas e embutidas em resina DuroFast. Foram realizados três perfis de dureza para cada amostra, num total de 3 amostras, de modo a obter o valor médio de dureza para cada região típica resultante do processo EDM. A carga utilizada foi 4,9N e o tempo de indentação foi 20s.

4.8.2 Rugosidade

O ensaio de rugosidade foi realizado em rugosímetro TESA Technology, modelo Rugosurf 20, na superfície das amostras padrão e das amostras enriquecidas pelo processo EDM – 3 amostras de cada condição. O *cut-off* (comprimento de amostragem) foi ajustado para 0,8mm e o número de *cut-off* utilizado foi 5. Foram medidos os parâmetros de rugosidade em Ra e Rz em quatro posições distintas e

perpendiculares entre si (0° , 90° , 180° e 270°). Com base nos valores obtidos a média aritmética foi calculada.

4.9 Caracterização da molhabilidade - Ensaio de ângulo de contato

A superfície usinada foi ainda caracterizada por meio do ensaio de ângulo de contato realizado no equipamento medidor de ângulo, marca Krüss GMBH, modelo DSA100S. As medições foram realizadas visando comparar a molhabilidade das superfícies de titânio padrão e enriquecidas em relação à água. O volume da gota de água utilizada foi de $3\mu\text{L}$ e três medições foram feitas para cada condição, num total de 3 amostras para cada, a fim de se obter o valor médio do ângulo de contato entre o líquido e a superfície.

4.10 Caracterização da bioatividade – Ensaio de Imersão em SBF

A avaliação da bioatividade das superfícies padrão e enriquecidas pelo processo EDM foi realizada pelo ensaio de imersão em Fluido Corpóreo Simulado (SBF – *Simulated Body Fluid*). A concentração iônica do fluido é próxima da concentração iônica do plasma sanguíneo humano e a solução foi preparada pela dissolução dos reagentes NaCl, NaHCO_3 , KCl, K_2HPO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , Na_2SO_4 em água deionizada, tamponamento para pH 7,4 pela utilização do tampão $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ (TRIS) e HCl à temperatura de $36,5^\circ\text{C}$ (KOKUBO et al., 1990; KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Dessa forma, a solução foi preparada seguindo os seguintes passos:

- 1) Colocou-se 750mL de água deionizada em béquer de polipropileno de 1000mL. Colocou-se o béquer em regime de agitação mecânica com aquecimento, mantendo a solução a $36\pm 1^\circ\text{C}$ durante todo o processo.
- 2) Pesou-se em balança analítica e adicionou-se cada reagente na ordem mostrada na tabela 9. A adição do próximo reagente somente foi feita quando a dissolução do reagente anterior estivesse completamente concluída.

3) O reagente TRIS foi adicionado pouco a pouco para evitar o aumento localizado do pH da solução e a precipitação dos sais. Após a adição deste, mediu-se e ajustou-se o pH da solução para 7,4 pela adição da solução de HCl.

Tabela 9: Reagentes para preparação de 1L de solução de SBF

Ordem	Reagentes	Quantidade
1	NaCl	7,996g
2	NaHCO ₃	0,350g
3	KCl	0,224g
4	K ₂ HPO ₄	0,228g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305g
6	HCl*	40mL
7	CaCl ₂	0,278g
8	Na ₂ SO ₄	0,071g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057g
10	HCl	Quantidade apropriada para ajustar o pH

*83,52mL de HCl 37% diluído em 1000mL de água destilada.

Fonte: KOKUBO; TAKADAMA, 2006 (adaptada).

4) Após o ajuste do pH, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 1000mL, completando com água deionizada para este volume.

5) Com a solução à temperatura ambiente, transferiu-se do balão para garrafa de polipropileno e armazenou-se em geladeira a (7±3)°C.

Sobre o ensaio em si, 8 amostras de cada condição – padrão, usinada em polaridade positiva e em polaridade negativa – foram colocadas em recipientes individuais de polipropileno com tampa, imersas em solução de SBF e deixadas em estufa à temperatura de (37±1)°C. Metade das amostras de cada condição, ou seja,

4 amostras, foi retirada da imersão após 7 dias e a outra metade foi retirada após 28 dias.

A quantidade de solução foi calculada com base nas dimensões dos corpos de prova pela relação $V_s = (S_a/10)$, onde V_s é o volume da solução de SBF em mL e S_a é a área superficial aparente do corpo de prova em mm^2 (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Dessa forma, o V_s calculado para cada amostra foi de aproximadamente 38mL de solução.

Ao fim de cada tempo estabelecido, as amostras foram retiradas da imersão, secas ao ar e pesadas em balança analítica de 4 casas decimais (0,0001g) sucessivas vezes até a estabilização da massa. O objetivo desse passo foi detectar a variação de massa das amostras causada pela deposição de apatita na superfície e comparar semi-quantitativamente as três condições.

Após o ensaio, as amostras também foram caracterizadas por MEV e EDS, no intuito de detectar por imagem e por composição química a deposição da apatita proveniente da solução na superfície dos corpos de prova.

4.11 Análise Estatística

A análise de variância ANOVA (fator único) foi utilizada para realização das análises estatísticas entre as condições estudadas – padrão, usinagem em polaridade positiva e usinagem em polaridade negativa – afim de verificar a influência do tratamento superficial e polaridades diante dos ensaios de dureza, profundidade do enriquecimento, rugosidade, ângulo de contato e imersão em SBF. Diferenças foram consideradas significativas para valores de probabilidade de significância (p) menores do que 0,01, ou seja, grau de confiabilidade (α_1) igual a 0,01. Todos os dados foram plotados e estatisticamente analisados por meio do *software* comercial *Microsoft Excel 2016*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões referentes ao processo de enriquecimento por cálcio e fósforo da liga Ti-6Al-4V, por meio da avaliação das propriedades morfológicas, químicas, mecânicas, de ângulo de contato e bioatividade.

5.1 Análise química da liga de titânio em estado inicial

A composição química da liga utilizada no trabalho foi confirmada por meio da análise de OES. Os resultados encontrados estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Composição química média em peso (%) da liga Ti-6Al-4V por OES

Titânio	Alumínio	Vanádio	Cromo	Cobre	Ferro	Níquel	Silício	Tungstênio
90,1	5,94	3,81	0,0162	0,0048	0,193	0,0199	0,0135	0,129

Fonte: Próprio Autor.

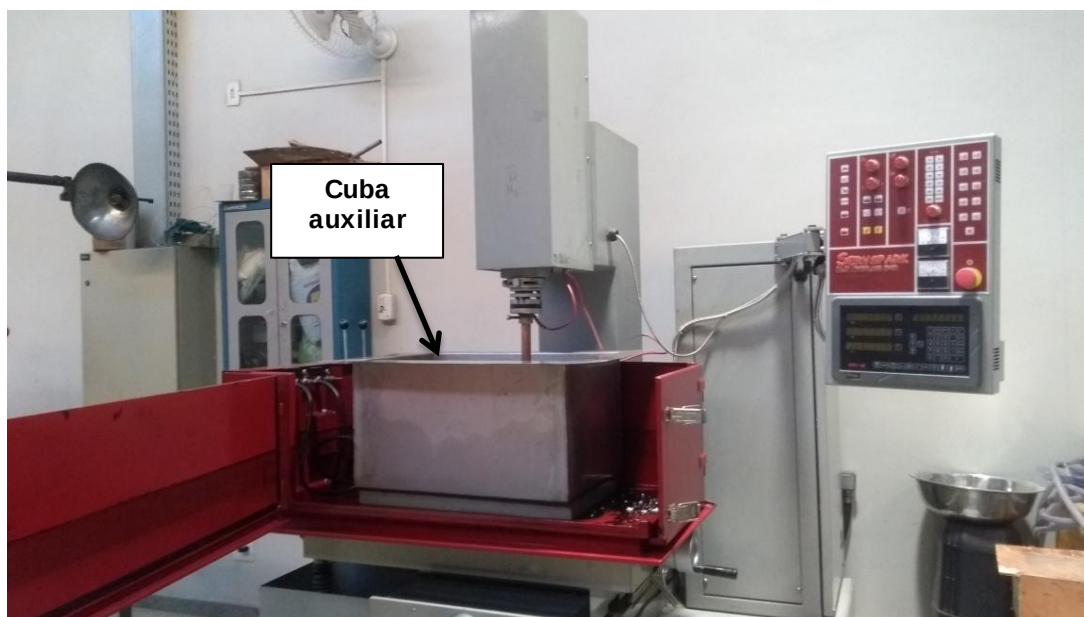
Observa-se que as composições químicas encontradas para os principais elementos da liga, Titânio, Alumínio e Vanádio, estão de acordo com as composições informadas pelo fornecedor.

5.2 Adaptação do equipamento para usinagem por descargas elétricas

A cuba auxiliar construída e utilizada para realização da usinagem por descargas elétricas, conforme descrito no subitem 4.4, está mostrada na figura 9. Além da cuba, as demais adaptações estão indicadas na figura 10.

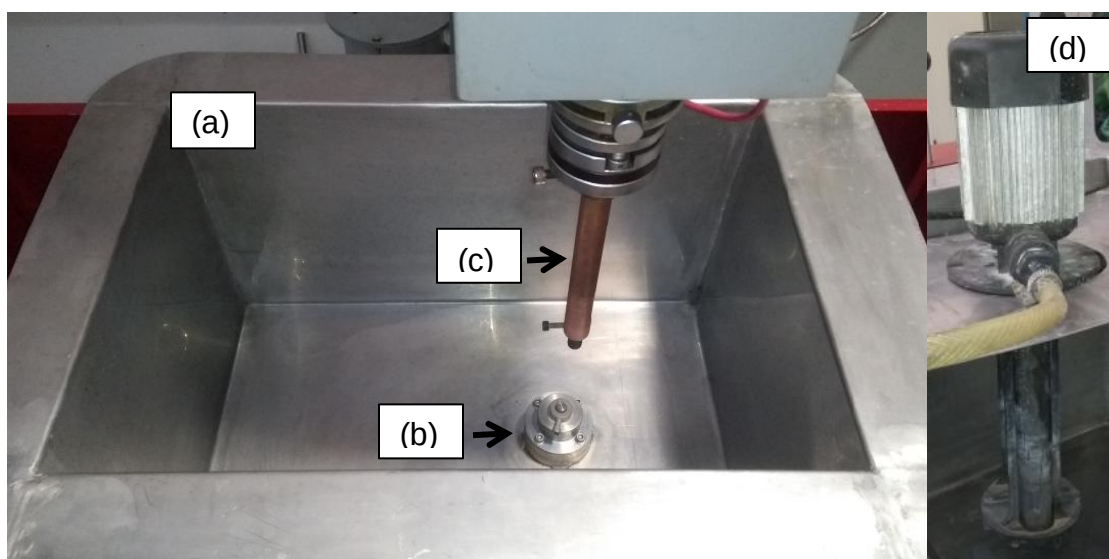
As adaptações utilizadas, assim como o ajuste dos parâmetros do processo EDM, permitiram a usinagem das amostras de titânio com o objetivo de enriquecimento superficial.

Figura 9: Cuba auxiliar utilizada no processo EDM



Fonte: Próprio Autor.

Figura 10: Adaptações utilizadas no equipamento EDM



(a) Cuba auxiliar; (b) Porta amostras; (c) Porta eletrodos; (d) Bomba;

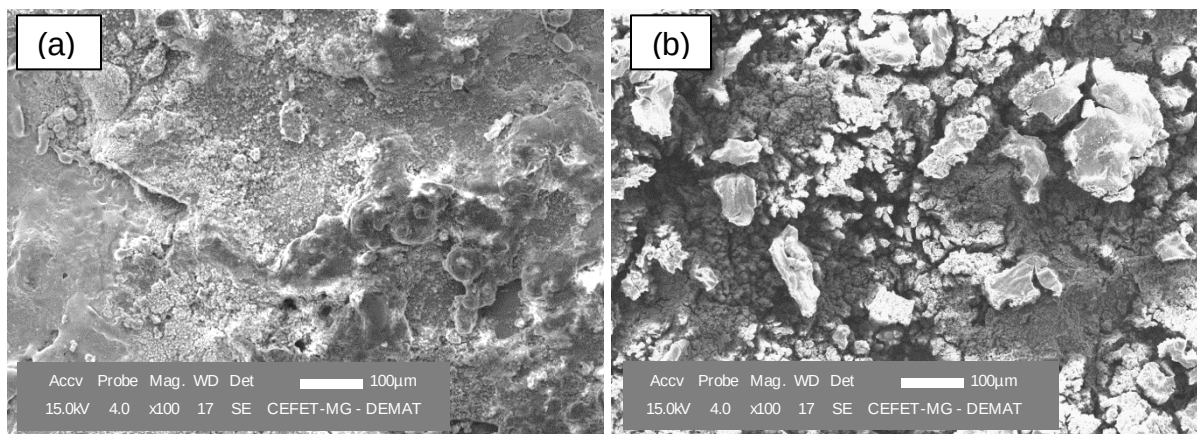
Fonte: Próprio Autor.

5.3 Análise da morfologia das superfícies tratadas

Na figura 11 estão apresentadas as topografias das superfícies tratadas pelo processo EDM, ou seja, usinadas com a utilização da solução iônica como fluido

dielétrico. Independente da polaridade utilizada observa-se distribuição aleatória de crateras e poros, presença de microtrincas e de porções de material fundido e ressolidificado, aspecto típico de superfícies usinadas por EDM.

Figura 11: Imagens (MEV) das superfícies da liga Ti-6Al-4V modificadas por EDM



(a) Polaridade Positiva;

(b) Polaridade Negativa;

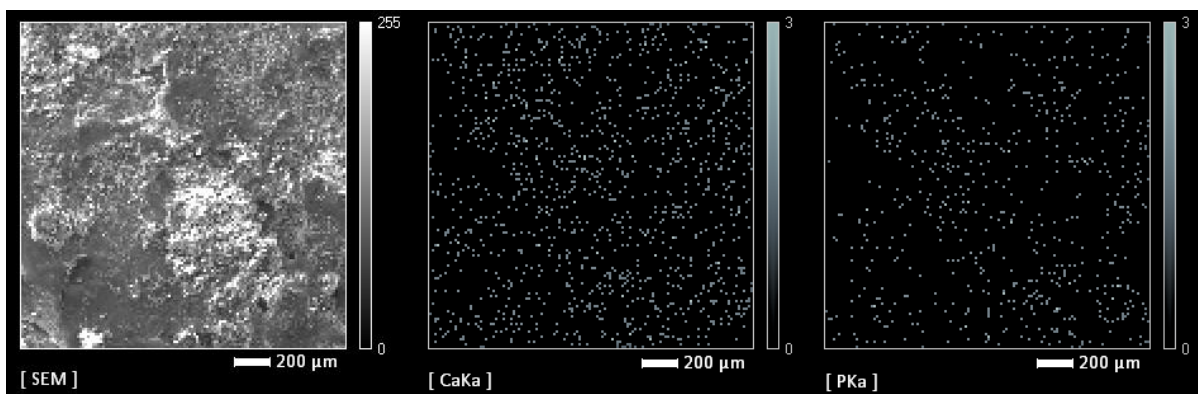
Fonte: Próprio Autor.

A superfície usinada com polaridade positiva apresenta aspecto menos rugoso e menor quantidade de trincas, enquanto a amostra usinada em polaridade negativa apresenta aspecto craquelado. A influência das irregularidades superficiais sobre o processo de fixação osso/implante será melhor discutida na seção 5.9.

5.4 Análise química das superfícies tratadas

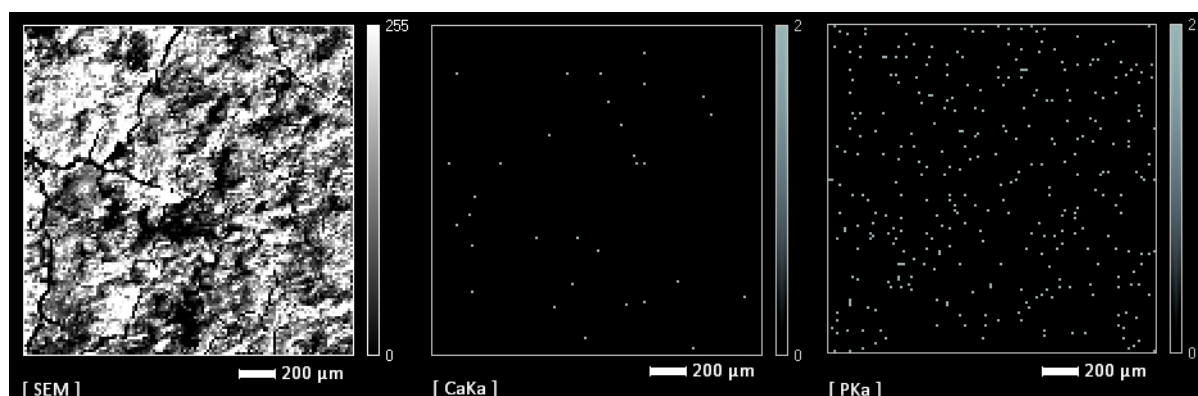
A análise química das superfícies modificadas foi realizada por EDS. O resultado dos mapeamentos elementares das superfícies tratadas com polaridades positiva e negativa estão mostrados nas figuras 12 e 13, respectivamente. Em ambos os casos, nota-se a presença de cálcio e fósforo na superfície da liga Ti-6Al-4V, evidenciando a efetividade do processo de enriquecimento superficial com a utilização de descargas elétricas.

Figura 12: Mapeamento elemental por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada com polaridade positiva pelo processo EDM



Fonte: Próprio Autor.

Figura 13: Mapeamento elemental por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada com polaridade negativa pelo processo EDM



Fonte: Próprio Autor.

Com base na análise dos mapeamentos elementares por EDS para as duas condições utilizadas, observa-se, semi quantitativamente, maior presença de cálcio do que fósforo na superfície usinada com polaridade positiva e o contrário na superfície usinada com polaridade negativa. Tal fato se deve a direção de aceleração dos íons para cada polaridade utilizada. Com o uso da polaridade positiva, ou seja, ferramenta positiva e peça negativa, os íons de cálcio, de carga positiva, são acelerados em direção à peça e os íons fosfato são acelerados em direção à ferramenta. No entanto, parte menor dos íons fosfato é também arrastada pelo fluxo de íons positivos em direção à peça, o que explica sua presença na superfície das amostras. O contrário ocorre quando se utiliza polaridade negativa, sendo fosfato acelerado em direção à peça, cálcio acelerado em direção à

ferramenta e uma porção de cálcio sendo arrastada pelo fluxo de fosfato em direção à peça. É importante observar que os íons de cálcio ($MM=40,08\text{g/mol}$), sendo menores do que os íons fosfato ($MM=94,97\text{g/mol}$), apresentem maior capacidade de se desvencilhar do fluxo iônico acelerado em direção à peça, enquanto o mesmo não ocorre em relação aos íons fosfato. Logo, a menor quantidade de cálcio proporcionalmente aos íons fosfato na amostra usinada com polaridade negativa provavelmente se deve a esta habilidade dos íons de cálcio em vencer o fluxo iônico.

Apesar da superfície da amostra usinada na polaridade positiva parecer apresentar mais cálcio e fósforo do que a superfície usinada com polaridade negativa, essa comparação não pode ser feita, uma vez que os resultados são de análises distintas em peças distintas.

Modelo simplificado ilustrando o comportamento dos íons estudados durante o processo EDM está mostrado nas Figuras 14 e 15. Nota-se que apenas os íons de interesse, cálcio ($2+$) e fosfato ($3-$), estão representados.

Figura 14: Modelo proposto para o processo de enriquecimento superficial com cálcio e fósforo pelo processo EDM em polaridade positiva

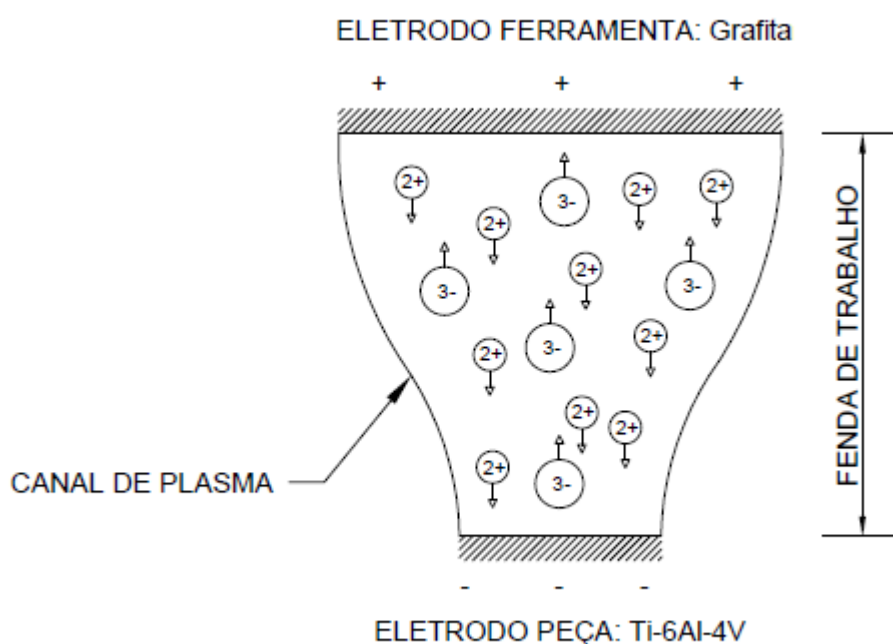
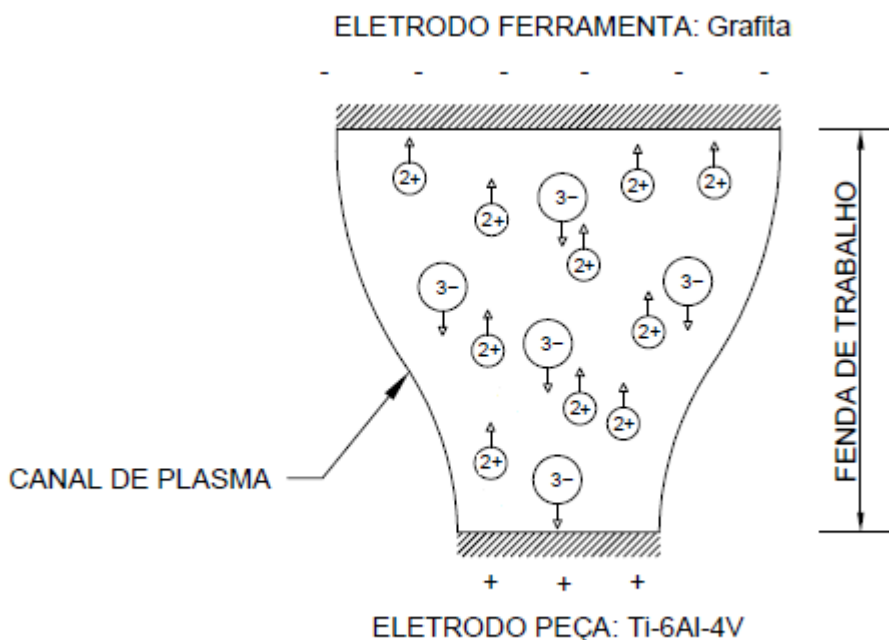


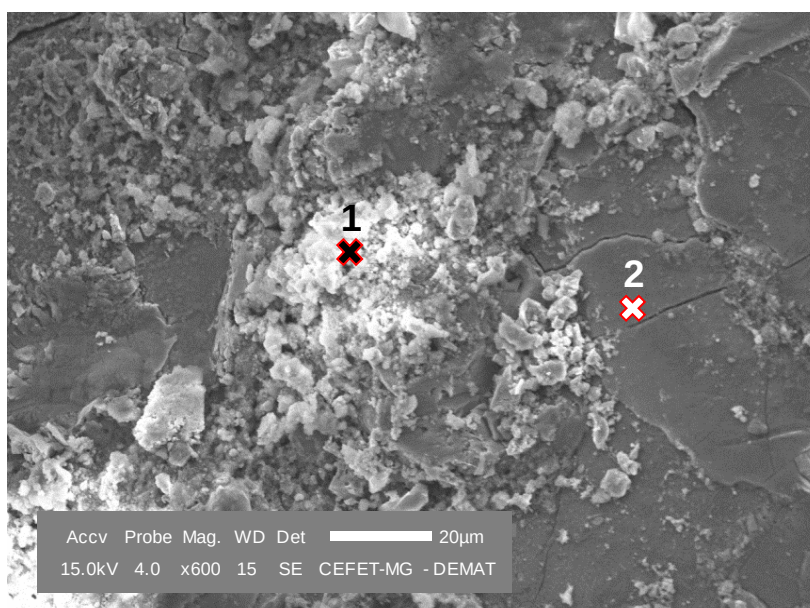
Figura 15: Modelo proposto para o processo de enriquecimento superficial com cálcio e fósforo pelo processo EDM em polaridade negativa



Fonte: Próprio Autor.

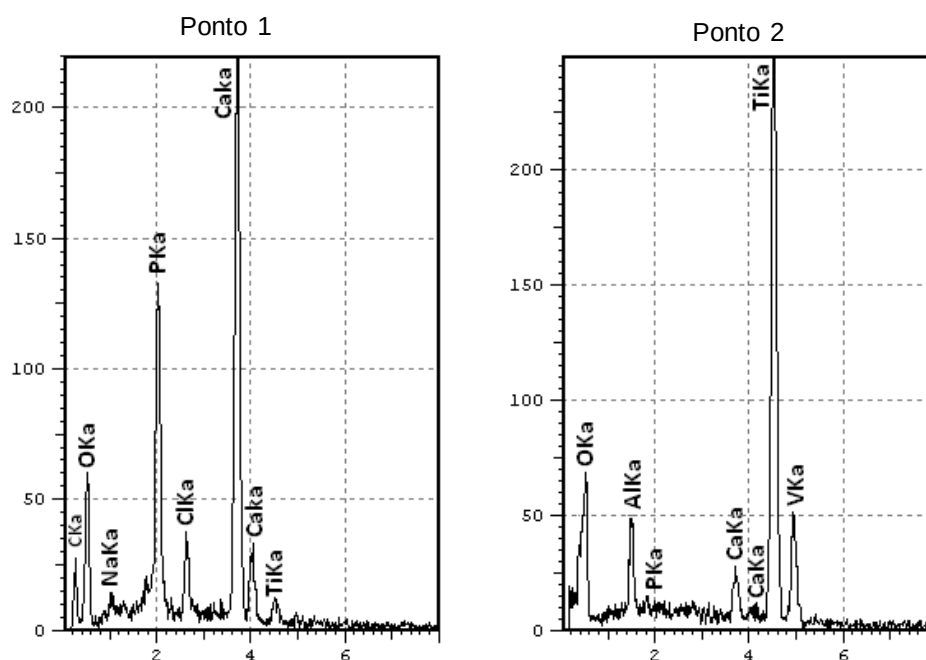
Em análise mais detalhada, observa-se na figura 16, superfície de uma das amostras enriquecidas pelo processo EDM com polaridade positiva, cristais de sais aderidos a porções de material fundido e ressolidificado e regiões da superfície sem a presença destes cristais, como destacado pelos pontos 1 e 2, respectivamente. Análises elementares pontuais foram realizadas nas duas regiões mostradas e os espectros de EDS podem ser vistos na figura 17. A análise do ponto 1 revelou que a composição química dos cristais é em sua maioria cálcio, fósforo e oxigênio, portanto, é possível considerar que esses elementos estejam na forma de fosfatos de cálcio. Acredita-se que a precipitação deste composto tenha sido decorrente das altas temperaturas alcançadas pelo processo na região de usinagem. A presença de sódio e cloro é devida a utilização dos sais Na_2HPO_4 e CaCl_2 na confecção do fluido dielétrico, além do HCl 37% utilizado para correção de pH, e indicam a formação de outros sais insolúveis em água e álcool, uma vez que os processos de limpeza utilizados impediriam a presença de sais solúveis na superfície. O titânio encontrado na análise é referente ao metal base e a presença de carbono provavelmente se deve à utilização da grafita como eletrodo ferramenta.

Figura 16: Imagem (MEV) da superfície enriquecida com cálcio e fósforo pelo processo EDM com polaridade positiva



Fonte: Próprio Autor.

Figura 17: Espectros elementares de EDS correspondentes aos pontos 1 e 2 assinalados na Figura 16



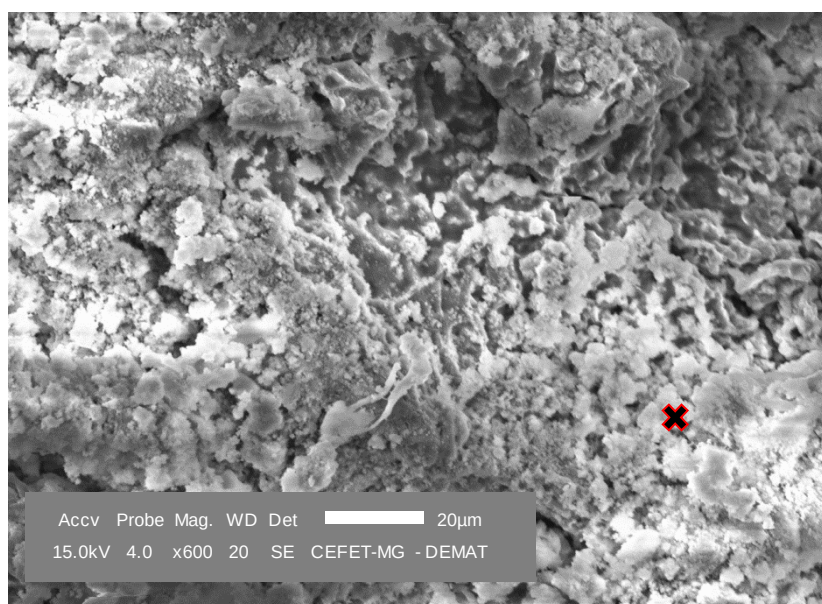
Fonte: Próprio Autor.

A análise do ponto 2 revelou que aquela região é composta em sua maioria por titânio e os elementos da própria liga, alumínio e vanádio. O oxigênio também está

presente devido à formação natural do óxido de titânio na superfície. A presença de cálcio e fósforo indica a possível ocorrência do fenômeno de implantação iônica. Neste caso, cálcio, como já dito, teria sido acelerado em direção à superfície da peça e implantado ionicamente. Íons fosfato que foram arrastados pelo fluxo iônico positivo em direção à superfície do eletrodo peça também foram implantados, porém em menor quantidade. Ainda em relação aos íons fosfato, é necessário considerar que a energia das descargas elétricas possivelmente tenha promovido a dissociação do mesmo. Dessa forma, pode-se dizer que os íons estão presentes na superfície de duas formas distintas. Estes se apresentam na forma de fosfato de cálcio precipitado e aderido à superfície devido a presença de material fundido e ressolidificado e na forma de íons implantados no material base por meio da utilização de descargas elétricas.

Em relação à superfície enriquecida com polaridade negativa, nota-se pela análise da figura 18 que os precipitados parecem estar mais finamente dispersos sobre a superfície, não sendo possível visualizar área livre da presença destes precipitados, como é possível ser feito na figura 16 (polaridade positiva) de mesmo aumento.

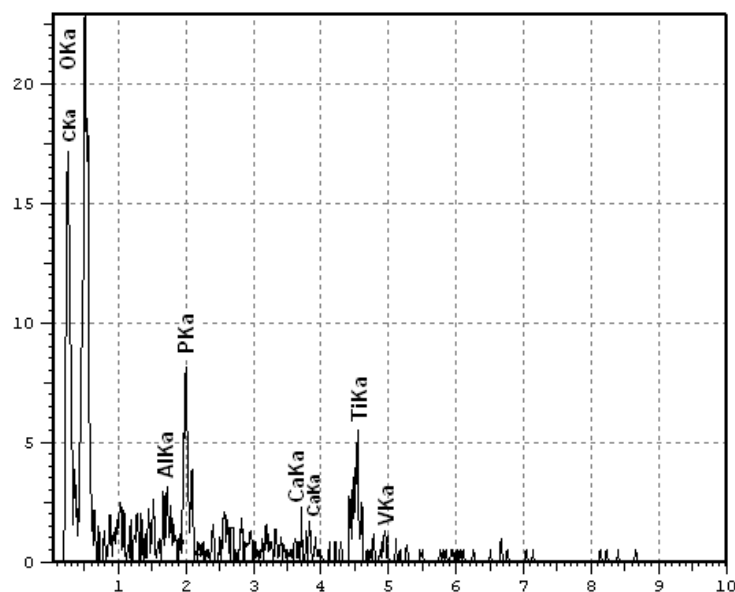
Figura 18: Imagem (MEV) de superfície enriquecida com cálcio e fósforo pelo processo EDM com polaridade negativa



Fonte: Próprio Autor.

O espectro elementar mostrado na figura 19 é referente ao ponto destacado na figura 18.

Figura 19: Espectro elemental EDS correspondente ao ponto mostrado na figura 18



Fonte: Próprio Autor.

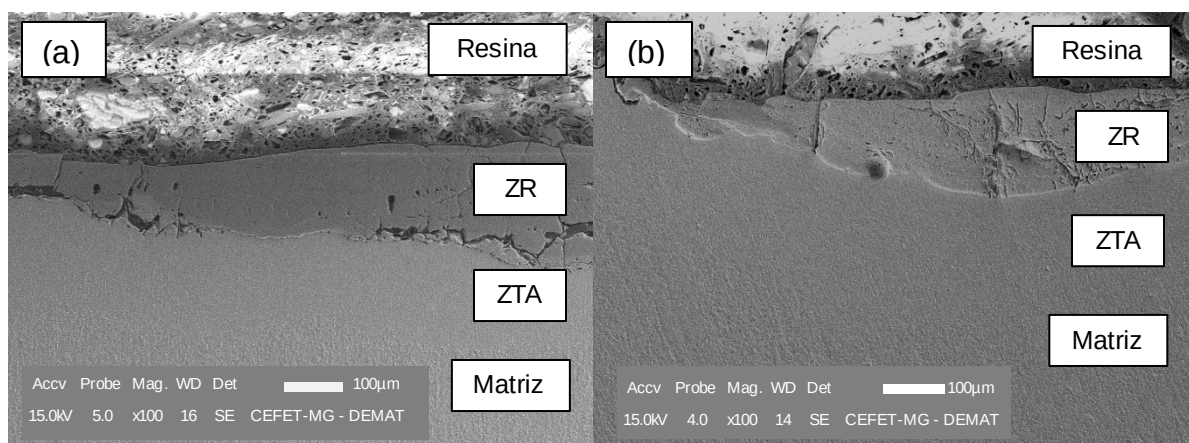
Nota-se a presença dos elementos da própria liga (titânio, alumínio e vanádio), carbono devido à utilização do eletrodo de grafita, além de cálcio, fósforo e oxigênio. Portanto, pode-se novamente considerar a presença de fosfatos de cálcio precipitados na superfície. O oxigênio é referente tanto aos sais como à camada de óxido formada na superfície do titânio. A análise pontual por EDS de região sem concentração aparente de cristais não pôde ser realizada, uma vez que, como dito, nesta ampliação observa-se a dispersão destes por quase toda a superfície.

Estudos têm mostrado que a presença de cristais de fosfato de cálcio, dispersos ou em forma de revestimentos, sobre a superfície de implantes metálicos é responsável pela melhora do processo de osseointegração. Alghamdi et al. (2013) constatou por meio de ensaios *in vivo* que fina camada de fosfato de cálcio sobre superfície de implantes de titânio foi capaz de melhorar o contato e a fixação osso/implante. Também em ensaios *in vivo*, Mendes et al. (2007) relacionou a deposição de cristais de fosfatos de cálcio sobre superfícies de titânio ao aumento da tensão necessária para promover a separação osso/implante em comparação às superfícies puras. Dessa forma, os depósitos de fosfatos de cálcio verificados sobre a superfície de titânio apresentam potencial para contribuição na melhora de osseointegração.

5.5 Análise química da seção transversal das amostras enriquecidas

As seções transversais de amostras enriquecidas pelo processo EDM são mostradas na figura 20. Nela estão destacadas as duas regiões tipicamente produzidas pelo processo – zona refundida (ZR) e zona termicamente afetada (ZTA).

Figura 20: Imagem (MEV) das seções transversais de amostras Ti-6Al-4V enriquecidas superficialmente pelo processo EDM

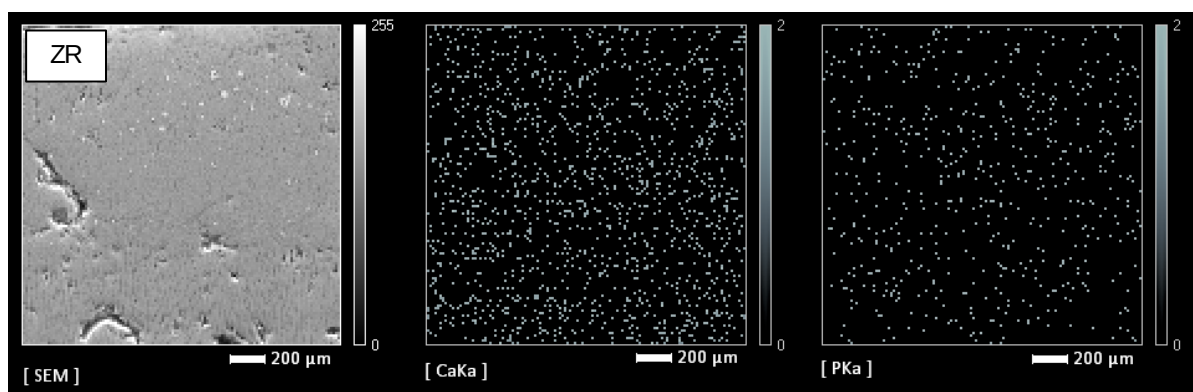


(a) Polaridade Positiva; (b) Polaridade Negativa;

Fonte: Próprio Autor.

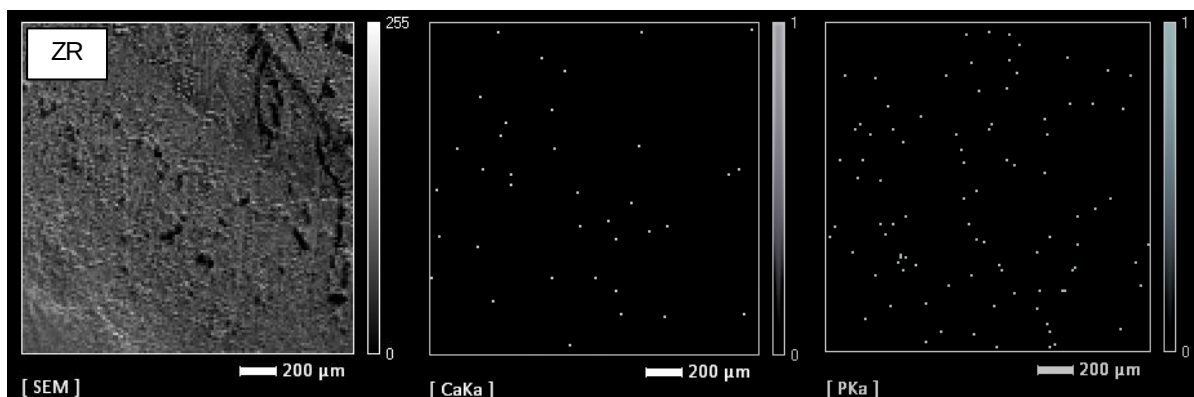
A análise de mapeamento elementar por EDS da seção transversal, especificamente da zona refundida, é mostrada na figura 21 e 22 para as duas polaridades utilizadas no processo de enriquecimento.

Figura 21: Mapeamento elementar por EDS de seção transversal (ZR) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade positiva



Fonte: Próprio Autor.

Figura 22: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZR) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade negativa



Fonte: Próprio Autor.

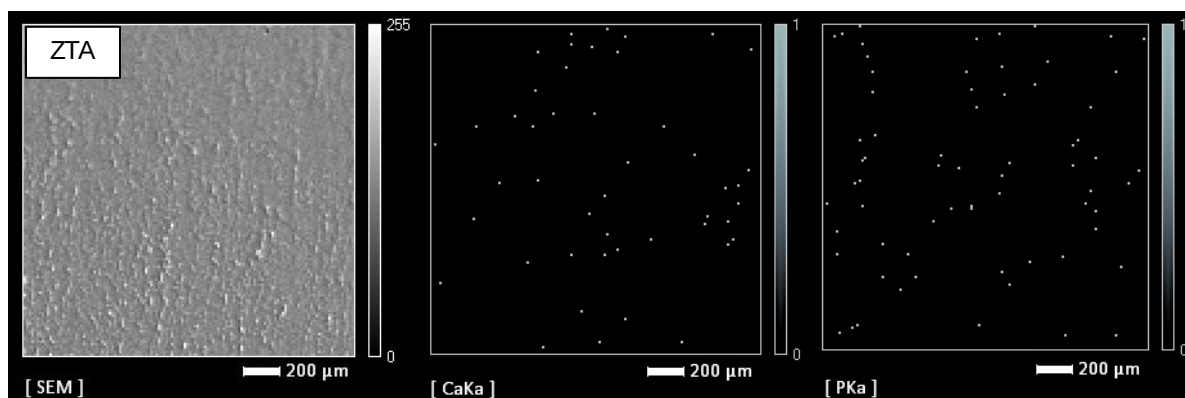
Nota-se a presença de cálcio e fósforo em regiões do metal que não a superfície, confirmando a ocorrência do fenômeno de implantação iônica para as duas condições de usinagem. Portanto, mesmo no caso das amostras que passaram por usinagem com a utilização de polaridade negativa, nas quais não foi possível detectar a ocorrência de implantação iônica por meio da análise química superficial, é possível afirmar pela análise da seção transversal que o fenômeno ocorre.

Mais uma vez nota-se, semi quantitativamente, maior presença de cálcio quando se utiliza polaridade positiva e maior presença de fósforo com a polaridade negativa, corroborando a direção de aceleração dos íons.

As análises por mapeamento da zona termicamente afetada estão mostradas nas figuras 23 e 24, polaridades positiva e negativa, respectivamente e mostram importante queda na concentração dos íons à medida que a profundidade do enriquecimento aumenta, o que independe da polaridade utilizada. Isso ocorre devido à perda de energia dos íons que são acelerados em direção à peça. Estes, ao incidirem sobre a superfície do material, sofrem uma série de colisões com os átomos e elétrons deste e enfrentam dificuldades cada vez maiores em se acomodar na rede cristalina do titânio, o que não é possível sem a geração de certo grau de desordem e distorções da estrutura cristalina (KOMAROV, 1994). Logo, devido a baixa concentração iônica na zona termicamente afetada, pode-se dizer que o enriquecimento superficial de cálcio e fósforo ocorreu em profundidade equivalente à espessura da zona refundida. Os mapeamentos foram realizados em diversas

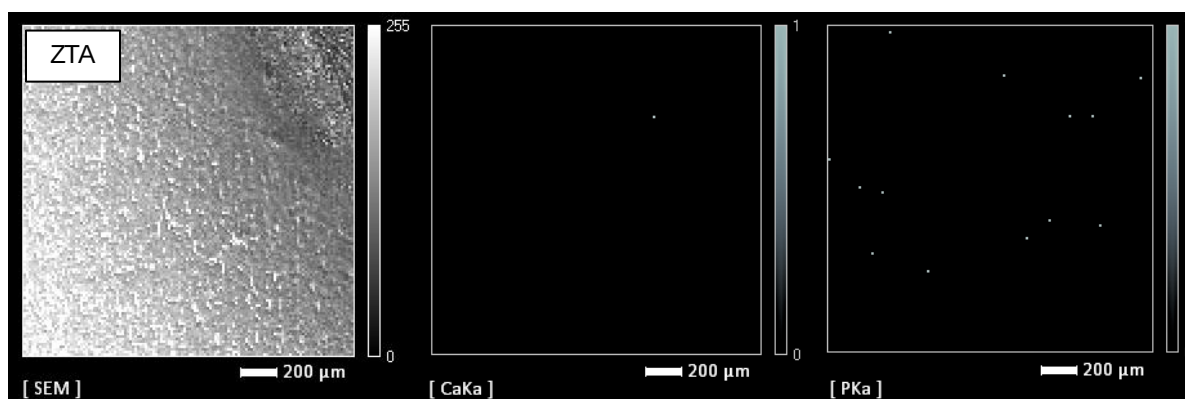
posições em relação à superfície do material e em todos os casos os resultados encontrados foram semelhantes tanto para a ZR, como para a ZTA.

Figura 23: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZTA) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade positiva



Fonte: Próprio autor

Figura 24: Mapeamento elemental por EDS de seção transversal (ZTA) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade negativa



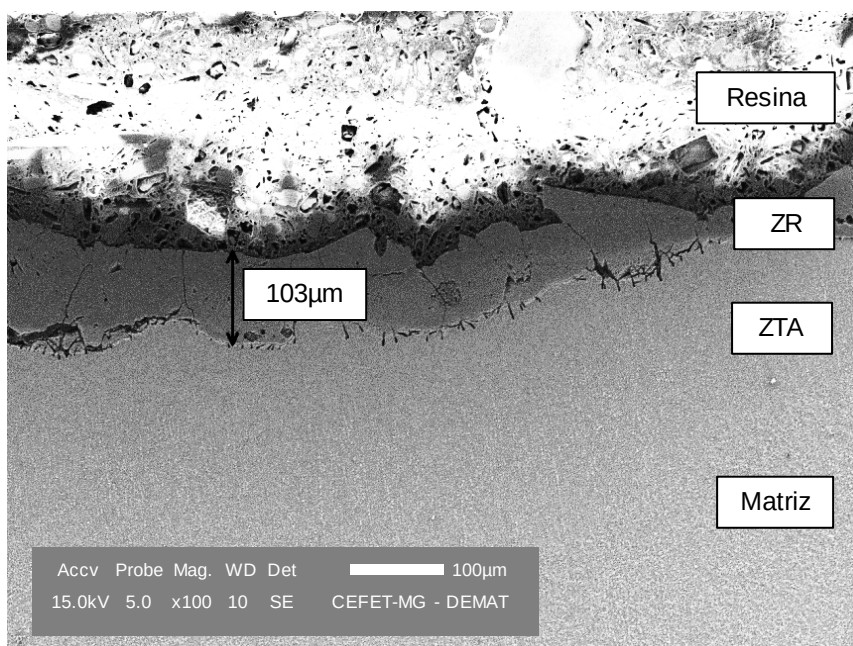
Fonte: Próprio Autor.

5.7 Profundidade do enriquecimento

As espessuras da zona refundida foram obtidas por MEV. O valor médio de espessura encontrado para amostras enriquecidas na polaridade positiva foi de $(100\mu\text{m} \pm 22\mu\text{m})$. Já amostras enriquecidas com a utilização de polaridade negativa apresentaram espessura média de $(141\mu\text{m} \pm 24\mu\text{m})$. O alto desvio padrão obtido para ambos os casos é esperado, uma vez que a topografia da superfície produzida por este processo não é regular, influenciando diretamente na espessura da zona

refundida. A análise estatística dos valores obtidos mostrou que houve diferença significativa de profundidade entre as polaridades estudadas ($p < 0,01$), ou seja, a polaridade exerceu papel crucial na profundidade de enriquecimento obtida pelo processo. Na figura 25 é ilustrada uma medição da espessura dessa região em uma amostra usinada com polaridade positiva.

Figura 25: Imagem (MEV) da seção transversal de amostra Ti-6Al-4V usinada pelo processo EDM



Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que as microtrincas, causadas pelo estresse térmico sofrido pelas amostras, estão também presentes na seção transversal. Tais microtrincas apresentam potencial para diminuição da resistência mecânica da liga, atuando como concentradores de tensão, além de nesse caso, devido à proximidade com a superfície, poderem acarretar o descolamento de porções de material (STEVENS, 1998; WANG et al., 2014). Segundo Lee et al. (2016), a ocorrência e tamanho das trincas geralmente formadas pelo processo EDM podem ser reduzidas por meio do ajuste de parâmetros do processo e realização de tratamentos térmicos após usinagem.

5.8 Análise da microdureza da seção transversal de amostras enriquecidas

Para a análise mecânica, perfis de Microdureza Vickers foram realizados na seção transversal das amostras enriquecidas, de modo a caracterizar as duas regiões tipicamente produzidas pelo processo e o metal base. Na tabela 11 estão mostrados os valores médios obtidos, em HV, para cada região e seus respectivos desvios padrões, segundo as polaridades utilizadas na usinagem.

Tabela 11: Resultados dos perfis de Microdureza Vickers (em HV) de amostras de Ti-6Al-4V usinadas por EDM

Regiões	Polaridade Positiva	Polaridade Negativa
	Média $\pm$ DP	Média $\pm$ DP
ZR	797,2 $\pm$ 44,7	857,7 $\pm$ 29,0
ZTA	377,3 $\pm$ 9,3	363,4 $\pm$ 14,5
Metal base	330,2 $\pm$ 9,8	325,7 $\pm$ 8,2

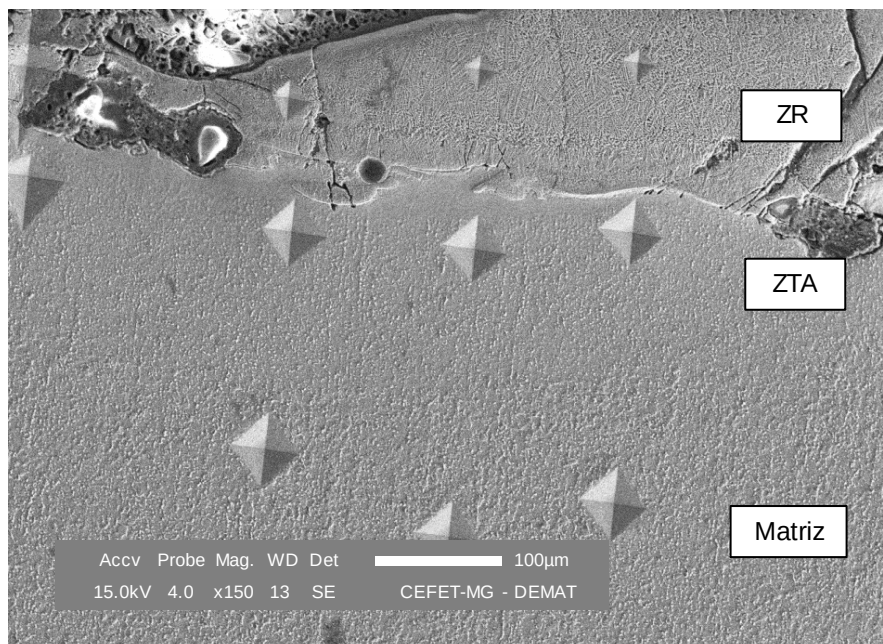
Fonte: Próprio Autor.

Nota-se a ocorrência de discreto endurecimento na zona termicamente afetada e significativo na zona refundida em relação ao metal base, para as duas polaridades. A análise estatística mostrou que houve diferença significativa entre os valores de dureza encontrados para ZR ($p < 0,01$) em relação à polaridade utilizada, enquanto o mesmo não ocorreu para ZTA e metal base ($p > 0,01$), ou seja, a dureza da ZR mostrou-se dependente da polaridade utilizada, enquanto o mesmo não ocorre para a ZTA e metal base.

Na figura 26 estão mostrados perfis de microdureza Vickers de amostra usinada em polaridade positiva. Observa-se que as indentações deixadas na zona refundida são pequenas quando comparadas às indentações observadas na zona termicamente afetada e matriz, indicando maior dureza desta região. O aumento da dureza da zona termicamente afetada e, em especial, da zona refundida é atribuído à têmpera provocada pelo aquecimento gerado pelas descargas elétricas seguido de resfriamento severo pela circulação do fluido dielétrico (SANTOS, 2013). No entanto, o aumento da dureza pode ser também relacionado à presença de óxidos, como óxidos de cálcio, na camada mais superficial das amostras e às distorções na estrutura cristalina do titânio causadas pelo fenômeno de implantação iônica. Os

valores médios de dureza Vickers obtidos para a liga Ti-6Al-4V, metal base, são equivalentes aos encontrados na literatura (ROCHA et al., 2006; LIMA et al., 2006).

Figura 26: Perfil de microdureza Vickers de amostra de Ti-6Al-4V após EDM



Fonte: Próprio Autor.

5.9 Análise da rugosidade

As rugosidades médias – Rugosidade média aritmética R_a e Rugosidade R_z – obtidas para amostras de titânio padrão e as amostras enriquecidas nas polaridades positiva e negativa estão mostradas na tabela 12.

Tabela 12: Rugosidades médias (R_a e R_z) e desvio padrão das superfícies nas três condições estudadas

Rugosidade \ Amostras	Amostras		
	Titânio Padrão	Polaridade Positiva	Polaridade Negativa
$R_a \pm DP (\mu m)$	$0,841 \pm 0,135$	$12,379 \pm 1,698$	$17,577 \pm 2,038$
$R_z \pm DP (\mu m)$	$4,691 \pm 0,984$	$58,945 \pm 6,463$	$84,775 \pm 10,404$

Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que as amostras de titânio usinadas pelo processo EDM apresentam valores de rugosidade R_a e R_z significativamente superiores aos apresentados pelas amostras de titânio padrão, o que se deve a presença de poros, trincas e porções

superficiais de material fundido e ressolidificado típicos do processo. Entre as superfícies usinadas, as amostras enriquecidas em polaridade negativa apresentaram maiores valores de rugosidade em relação às amostras enriquecidas em polaridade positiva. A análise estatística mostrou que houve diferenças significativas entre as amostras padrão e usinadas e entre as amostras usinadas em polaridade positiva e negativa ($p < 0,01$) para as duas rugosidades obtidas. Os resultados corroboram a análise por imagem realizada na seção 5.3, na qual foi possível observar a morfologia mais rugosa da superfície usinada em polaridade negativa.

Sabe-se que superfícies rugosas apresentam maior área superficial disponível para interação com proteínas (RATNER et al., 2004). Esta interação é responsável pela formação de monocamada de proteínas adsorvidas que irá atuar como base para a adesão, migração e proliferação celular, ou seja, responderá diretamente pela osseointegração futura. Altas concentrações de proteínas sobre a superfície do biomaterial tornam o processo de adsorção irreversível e determinam a intensidade da resposta celular, a qual somente ocorrerá sobre superfícies recobertas por proteínas adsorvidas. Além de maior área superficial para interação, maior rugosidade superficial promove maior intertravamento mecânico entre implante e tecido, melhorando a fixação do dispositivo utilizado (DEE et al., 2002, RATNER et al., 2004). Superfícies de titânio submetidas a diferentes tratamentos superficiais para aumento de rugosidade têm sido avaliadas e os resultados apontam para a melhora do processo de osseointegração. Kumari et al. (2015) produziu amostras com superfícies texturizadas da liga Ti-6Al-4V e obteve resultados que indicaram o aumento da bioatividade destas em comparação às amostras como recebidas. Os resultados de ensaios *in vitro* obtidos por Lee et al. (2016) e Gittens et al. (2011) indicaram o aumento da diferenciação celular em superfícies de titânio com escalas de topografia que variam de micro a sub-mícron e micro a nano, respectivamente, em comparação às amostras controle. Hyzy et al. (2016) obteve resultados semelhantes em ensaios *in vitro*, além de verificar a melhora do processo de osseointegração *in vivo*. Os resultados de ensaios *in vivo* de Hacking et al. (2012) indicaram que a texturização de superfícies de titânio aumenta a aposição óssea de implantes colocados diretamente sobre a superfície periosteal do crânio de primatas. Salou et al. (2015) obteve resultados *in vivo* que indicam a melhora do processo de

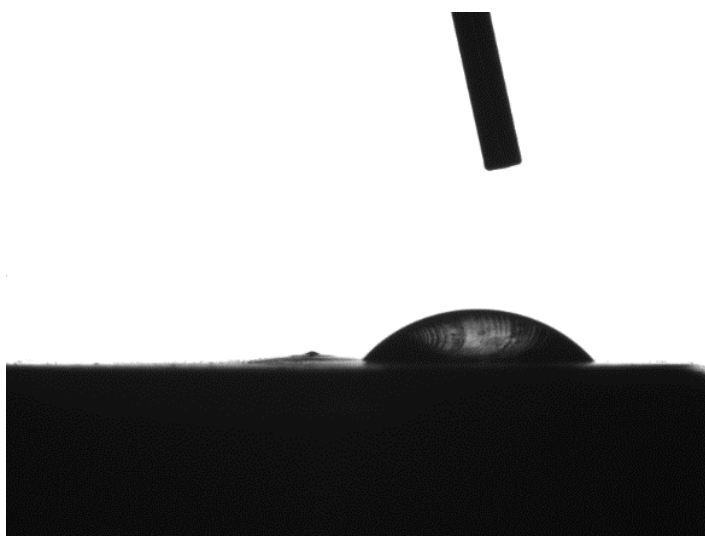
osseointegração de implantes de titânio com topografias na escala nanométrica em comparação com superfícies texturizadas nas demais escalas.

Dessa forma, sob o ponto de vista de rugosidade superficial, as superfícies tratadas pelo processo EDM, em especial a superfície usinada em polaridade negativa, apresentam maior potencial para melhora do processo de osseointegração, uma vez que o aumento da área superficial disponível implica em maior área de interação entre ambiente biológico e implante.

5.10 Análise do ensaio de ângulo de contato

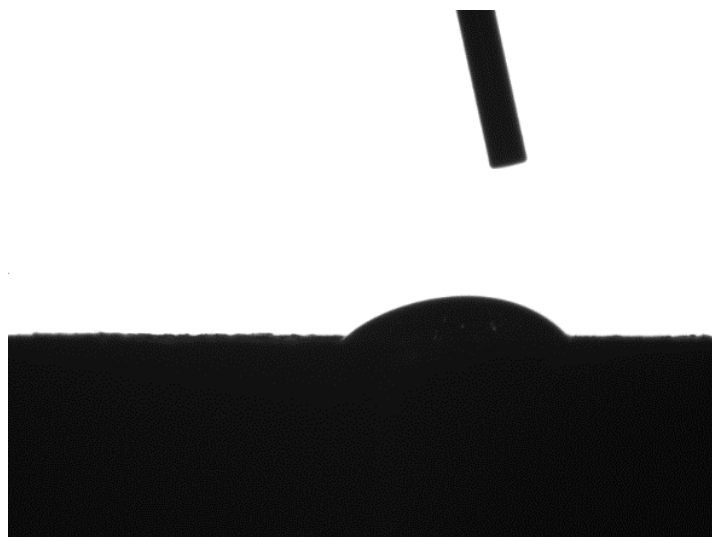
As imagens obtidas no ensaio de ângulo de contato estão mostradas nas figuras 27, 28 e 29. Como padrão, a superfície não enriquecida apresenta ângulo de contato médio de $(54,0^\circ \pm 0,2^\circ)$. A superfície enriquecida com polaridade positiva apresenta média de $(44,8^\circ \pm 0,1^\circ)$. No entanto, as amostras de superfícies usinadas em polaridade negativa absorveram as gotas de água assim que estas foram colocadas, molhando grande porção da superfície. Tal comportamento impossibilitou a obtenção da medida do ângulo de contato e pode estar relacionado à maior rugosidade obtida por esta condição de usinagem, o que, ao aumentar a área superficial da amostra, aumenta a possibilidade de interação do fluido com o material.

Figura 27: Ensaio de ângulo de contato em superfície de titânio padrão



Fonte: Próprio Autor.

Figura 28: Ensaio de ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade positiva



Fonte: Próprio Autor.

Figura 29: Ensaio de ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade negativa



Fonte: Próprio Autor.

A análise estatística dos valores de ângulo de contato obtidos para as amostras padrão e usinada em polaridade positiva mostrou diferença significativa ($p < 0,01$) entre as condições estudadas, ou seja, o tratamento superficial da amostra por meio do processo EDM desempenhou papel crucial na diminuição observada do ângulo de contato.

A superfície usinada em polaridade positiva apresenta, portanto, maior molhabilidade em relação à superfície padrão. Embora não tenha sido possível realizar tal medida para a superfície usinada em polaridade negativa, o comportamento observado indica alto caráter hidrofílico. Sabe-se que aumento de molhabilidade é frequentemente relacionado à maior interação da superfície do implante com o ambiente biológico, ou seja, maior molhabilidade, de modo geral, resulta em melhor biocompatibilidade (RATNER et al., 2004; MENZIES; JONES, 2010). Os resultados encontrados em ensaios *in vivo* por Sartoretto et al. (2015) mostraram que superfícies de implantes de titânio com maior molhabilidade tiveram o processo de osseointegração acelerado em relação às superfícies de menor molhabilidade. Resultado semelhante foi encontrado por Elias et al. (2008) ao comparar a hidrofiliabilidade de superfícies de titânio com a adesão osso/implante após 12 semanas de teste *in vivo*. Este estudo mostrou que maior hidrofiliabilidade influencia positivamente o processo inicial de osseointegração, melhorando as propriedades mecânicas da interface.

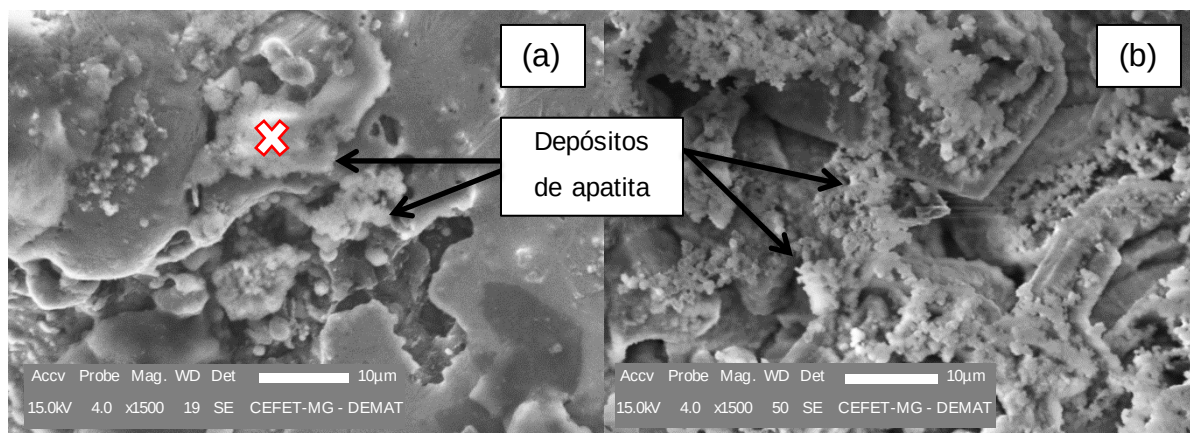
Os resultados indicam, portanto, possível melhora das propriedades de osseointegração e bioadesão das superfícies modificadas em relação à superfície não modificada.

5.11 Análise dos resultados do ensaio de SBF

5.11.1 Caracterização química e morfológica

Amostras usinadas em polaridade positiva apresentaram depósitos superficiais de apatita após ensaio de imersão em SBF observados nas figuras 30a e 30b. As imagens a e b são referentes a amostras que ficaram imersas em solução de SBF por 7 e 28 dias, respectivamente. Estes depósitos, indicados na imagem, apresentam formato agulhado característico dos depósitos de apatita encontrados na literatura após o mesmo tipo de ensaio (KOKUBO et al., 2004; CRUZ et al., 2016; SHOUJIE et al., 2017), diferindo em morfologia do enriquecimento previamente realizado. Pela análise das imagens, nota-se que a amostra ensaiada por 28 dias parece apresentar mais depósitos espalhados pela superfície em comparação com a amostra ensaiada por 7 dias.

Figura 30: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade positiva após imersão em SBF

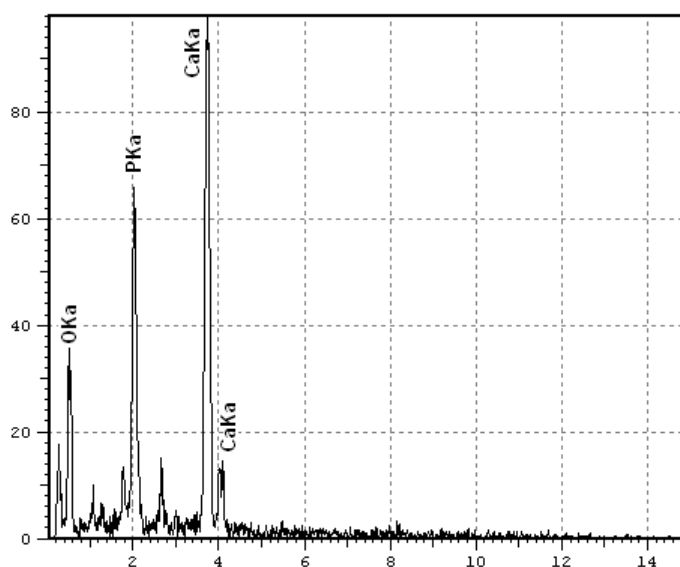


(a) 7 dias e (b) 28 dias de imersão;

Fonte: Próprio Autor.

Na figura 31 está mostrada a análise química pontual por EDS da região mostrada na figura 30a. É possível observar que as estruturas analisadas são compostas quimicamente por cálcio, fósforo e oxigênio, indicando que as mesmas são provavelmente depósitos de apatita.

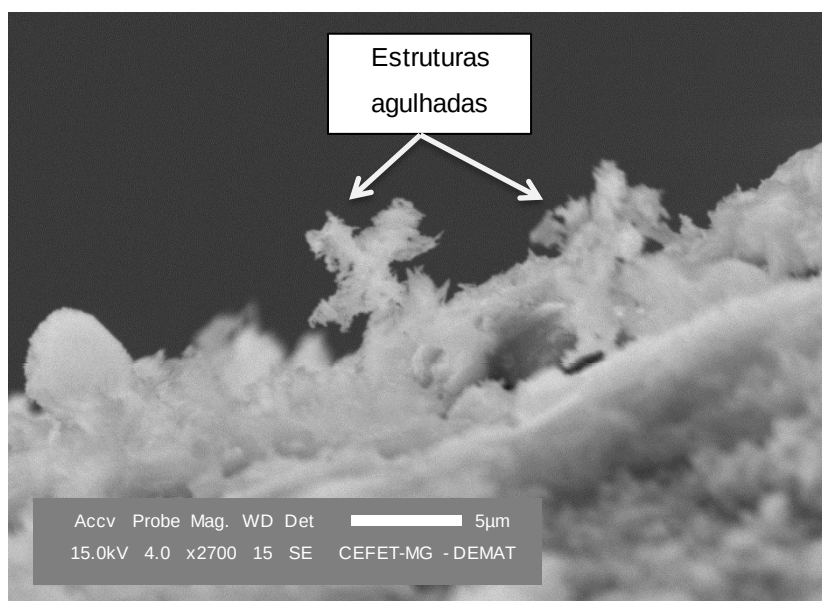
Figura 31: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 30a



Fonte: Próprio Autor.

Imagem da seção transversal de amostra usinada em polaridade positiva e imersa por 28 dias em solução de SBF está mostrada na figura 32.

Figura 32: Depósitos de apatita vistos em seção transversal de superfície após ensaio de SBF

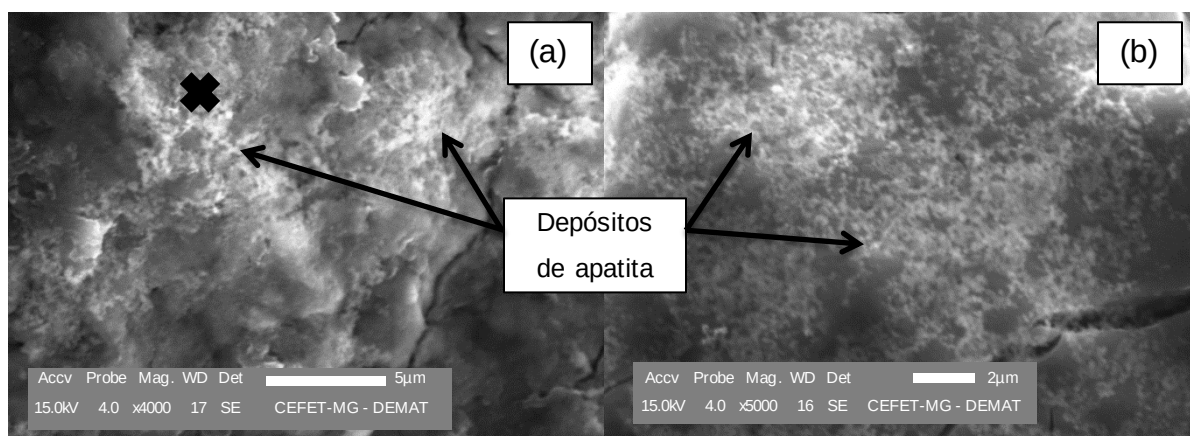


Fonte: Próprio Autor.

Observa-se a presença das estruturas agulhadas características de depósitos de apatita mencionados.

Superfícies de amostras usinadas em polaridade negativa após 7 e 28 dias de imersão em SBF estão mostradas nas figuras 33a e 33b, respectivamente. Novamente, é possível observar estruturas com morfologia de agulha, porém mais dispersas pela superfície do que na condição anterior. No entanto, a análise por imagem, neste caso, não permite assinalar com segurança diferenças entre as quantidades dos depósitos encontrados nas superfícies para os dois tempos de imersão estudados. A análise química pontual referente à região destacada na figura 33a está mostrada na figura 34. Tal análise mostra que a composição química das estruturas analisadas consiste de cálcio, fósforo e oxigênio, indicando a presença dos depósitos de apatita na superfície. Os demais elementos encontrados são consequência do processo utilizado, como explicado na Seção 5.4. Da mesma forma, a morfologia dos depósitos encontrados nas superfícies das amostras é condizente com a morfologia encontrada na literatura (KOKUBO et al., 2004; SHOUJIE et al., 2017; CRUZ et al., 2016).

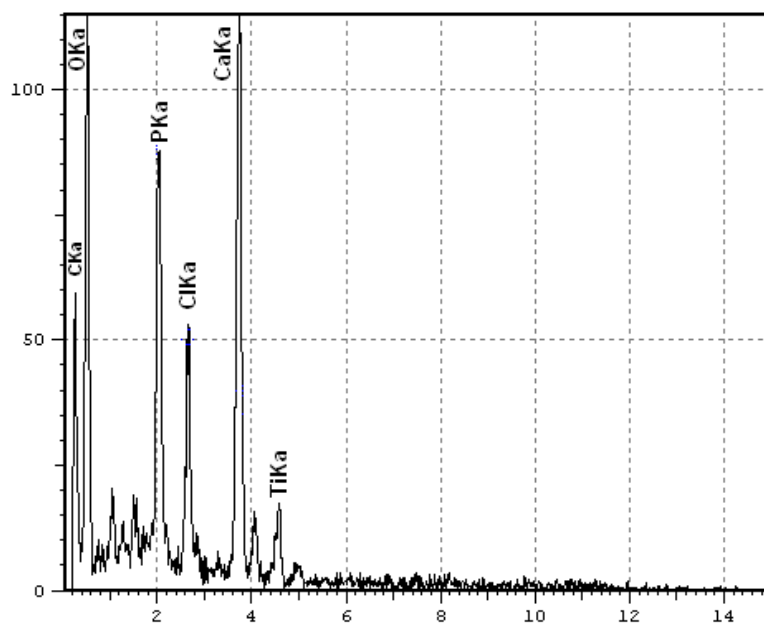
Figura 33: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade negativa após imersão em SBF



(a) 7 dias e (b) 28 dias de imersão;

Fonte: Próprio Autor.

Figura 34: Espectro elemental de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 33



Fonte: Próprio Autor.

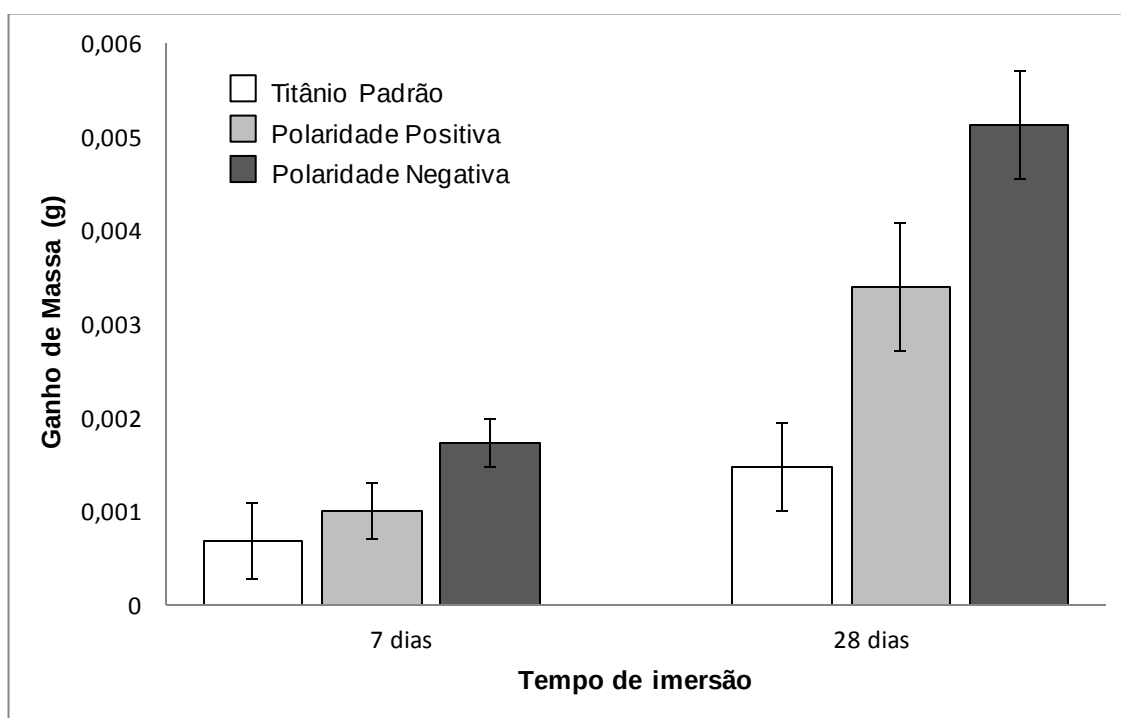
A presença dos depósitos de apatita nas superfícies das amostras tratadas indica, portanto, que as superfícies funcionalizadas por meio do processo EDM apresentam comportamento bioativo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Depósitos de apatita não puderam ser observados por esta técnica de caracterização sobre a superfície das amostras de titânio padrão. Tal fato é atribuído à menor presença de depósitos de apatita encontrados sobre a superfície padrão em comparação às superfícies tratadas, o que será melhor analisado na seção que segue.

5.11.2 Variação da massa

Na figura 35 está mostrada a relação entre o ganho de massa, em gramas, e o tempo de imersão, em dias, das amostras padrão e usinadas em polaridade positiva e negativa, submetidas ao ensaio de SBF. O ganho de massa é relativo aos depósitos de apatita encontrados sobre as superfícies das amostras, verificados no subitem anterior.

Figura 35: Ganho de massa (g) após imersão em solução SBF por 7 e 28 dias



Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que para 7 dias de imersão, a amostra usinada em polaridade positiva e a amostra padrão não apresentaram significativa diferença em relação ao ganho de massa por deposição de apatita, embora a primeira tenha apresentado maior ganho médio. Já a amostra usinada em polaridade negativa apresentou ganho considerável

em relação às outras duas condições para o mesmo período. Para o período de imersão de 28 dias, houve expressiva diferença entre todas as condições estudadas. A amostra usinada em polaridade negativa apresentou maior ganho de massa, seguida pela amostra usinada em polaridade positiva e a amostra de titânio padrão. Dessa forma, a análise estatística mostrou que houve diferença significativa entre todas as condições e tempos estudados ($p < 0,01$), exceto entre as amostras padrão e usinada em polaridade positiva durante 7 dias de imersão.

Tais resultados podem ser diretamente relacionados à rugosidade das superfícies ensaiadas, ou seja, à disponibilidade de área nas superfícies das amostras. Quanto maior a área superficial, maior é a área disponível para formação de depósitos de apatita. Acredita-se que 7 dias de imersão foram insuficientes para enfatizar tal diferença, em especial, entre as amostras padrão e usinada em polaridade positiva. No entanto, após 28 dias de ensaio a diferença entre os ganhos de massa das três condições estudadas tornou-se notável e os resultados corroboram a relação previamente estabelecida entre rugosidade e área superficial disponível para interação entre tecido e implante.

O maior caráter hidrofílico apresentado pelas amostras tratadas em relação à amostra padrão também parece ter contribuído para a maior presença dos depósitos de apatita encontrados. O fato dessas amostras apresentarem maior molhabilidade indica que durante o ensaio de imersão em SBF houve maior contato entre solução e superfície, viabilizando maior formação de apatita e, portanto, maior bioatividade. Além disso, o comportamento hidrofílico observado nas amostras usinadas possivelmente permitiu satisfatória interação entre fluido e vales das superfícies, o que é especialmente importante para a amostra usinada em polaridade negativa, identificada como mais rugosa.

Os fosfatos de cálcio incorporados pelo processo EDM na superfície de titânio possivelmente atuaram como porções bioativas que favoreceram a deposição de apatita durante o ensaio. No caso da amostra usinada em polaridade negativa, maior área superficial é também responsável pela presença de maior área recoberta pelos cristais de fosfato de cálcio, o que pode estar associado à maior bioatividade encontrada nas amostras usinadas nesta condição. Além disso, a distribuição mais uniforme dos cristais de fosfato de cálcio nas amostras usinadas em polaridade

negativa observada na seção 5.4 pode ter contribuído favoravelmente em relação à deposição de apatita durante o ensaio.

A presença de maiores depósitos de apatita sobre as superfícies usinadas mostra que o processo de enriquecimento superficial por EDM foi eficaz em melhorar a bioatividade das superfícies de titânio em comparação à superfície padrão. Estudos correlacionam a habilidade de formação da camada de apatita no ensaio de imersão em SBF à formação desta camada em ensaios realizados *in vivo*, contanto que o material não contenha componentes que induzam reações citotóxicas ou de anticorpos (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Resultados encontrados por Xiu et al. (2017) mostraram que superfícies de titânio com maior formação de apatita durante o ensaio de SBF, apresentaram formação significativamente maior de osso mineralizado sobre a superfície do implante após 8 semanas de ensaio *in vivo*, em comparação com superfícies que não apresentaram formação desta camada durante o mesmo ensaio. Tal estudo associou este resultado à melhora do processo de osseointegração. De forma semelhante, Covarrubias et al. (2016) associou maior bioatividade à diminuição do tempo necessário para a formação de tecido ósseo em contato íntimo com a superfície do implante após 3 semanas de ensaios *in vivo*.

Dessa forma, o ensaio de imersão em SBF pode ser utilizado para prever o comportamento do material *in vivo* e, portanto, os resultados obtidos neste trabalho indicam que as superfícies de titânio tratadas apresentam potencial para aumento da intensidade do processo de osseointegração.

Uma vez que a alteração da composição química e rugosidade não foram avaliadas de forma isolada, não é possível quantificar a contribuição de cada parâmetro ao ganho em bioatividade das amostras tratadas. Sabe-se, no entanto, que o conjunto incorporação de elementos à superfície e alteração de rugosidade contribuiu de forma positiva para este ganho.

6 CONCLUSÕES

- Os resultados mostram a efetividade de se obter superfícies enriquecidas com cálcio e fósforo por meio do processo EDM, independente da polaridade de usinagem utilizada;
- As superfícies obtidas pelo processo possuem aspecto típico de superfícies usinadas por descargas elétricas;
- As análises químicas das superfícies mostram que os elementos cálcio e fósforo estão presentes possivelmente na forma de fosfato de cálcio precipitado e aderido à superfície e na forma de íons implantados no material base por meio da utilização das descargas elétricas;
- A profundidade de enriquecimento é da ordem de 100µm para as amostras usinadas com polaridade positiva e 140µm para quando se utiliza a polaridade negativa;
- Os resultados de microdureza Vickers mostram significativo aumento de dureza da zona refundida e leve aumento da zona termicamente afetada em relação ao metal base;
- O ensaio de rugosidade mostra que as superfícies tratadas apresentam considerável aumento da rugosidade em relação à superfície não tratada, em especial a superfície usinada em polaridade negativa. Maior rugosidade pode ser relacionada à presença de maior área superficial com potencial aumento do contato e intertravamento osso/implante;
- O aumento da molhabilidade e bioatividade em relação à superfície não tratada sugere potencial melhora das características de osseointegração osso/implante das superfícies tratadas, com destaque novamente para a superfície usinada com polaridade negativa;
- As diferenças encontradas nos resultados de rugosidade, molhabilidade e bioatividade entre as polaridades utilizadas sugerem que melhores resultados de osseointegração são encontrados quando utiliza-se a polaridade negativa. De toda forma, pode-se concluir que as duas condições de usinagem indicam possibilidade de utilização da liga Ti-6Al-4V com superfície enriquecida pelo processo EDM como biomaterial para construção de próteses e implantes ósseos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função das limitações encontradas durante a realização deste trabalho, algumas sugestões são propostas para que algumas questões possam ser melhor estudadas, compreendidas e exploradas. Dentre as sugestões destacam-se:

- Ajuste de parâmetros do processo EDM e realização de tratamento térmico subsequente à usinagem para minimizar o aparecimento das trincas da camada refundida;
- Identificação do fosfato de cálcio encontrado na superfície após tratamento superficial;
- Avaliação isolada das propriedades de rugosidade e composição química em relação à bioatividade da superfície;
- Modificação da rugosidade pelo ajuste dos parâmetros do processo EDM e identificação do impacto dessa alteração em relação à bioatividade do material;
- Realização de ensaio de nano esclerometria;
- Realização de ensaios de citotoxicidade;
- Realização de ensaios biológicos *in vitro* e *in vivo*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBINSKI, K.; MUSIOL, K.; MIERNIKIEWICZ, A.; LABUZ, S.; MALOTA, M. The temperature of a plasma used in electrical discharge machining. **Plasma Sources Science and Technology**, Krakow, v. 5, p. 736-742, Jan. 1996.
- ALGHAMDI, H. S.; CUIJPERS, V. M. J. I.; WOLKE, J. G. C.; VAN DER BEUCKEN, J. J. J. P.; JANSEN, J. A. Calcium-phosphate-coated oral implants promote osseointegration in osteoporosis. **Journal of Dental Research**, Nijmegen, v. 92, n. 11, p. 982-988, Set. 2013.
- BANDYOPADHYAY, A.; BALLA, V. K.; ROY, M.; BOSE, S. Laser surface modification of metallic biomaterials. **Surface Engineering**, JOM, v. 63, n. 6, p. 94-99, Jun. 2011.
- BLEYS, P.; KRUTH, J. P.; LAUWERS, B.; SCHACHT, B.; BALASUBRAMANIAN, V.; FROYEN, L.; HUMBEECK, J. V. Surface and sub-surface quality of steel after EDM. **Advanced engineering Materials**, Leuven, v.8, n. 1, p. 15-25, 2006.
- BRANEMARK, P. I.; ADELL, R.; LEKHOLM, U.; ROCKLER, B. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. **Journal of Oral Surgery**, Copenhagen, v. 10, p. 387-416, 1981.
- BRANEMARK, P. I. Osseointegration and its experimental background. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Göteborg, v. 50, n. 3, p. 399-410, Set. 1983.
- BREME, J.; EISENBARTH, E.; BIEHL, V. Titanium and its alloys for medical applications. In: _____. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. Köln: WILEY-VCH, 2003. cap. 16, p. 423-452.
- CALLISTER JUNIOR, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 589 p.
- CANILLAS, M.; PENA, P.; AZA, A. H.; RODRÍGUEZ, M. A. Calcium phosphates for biomedical applications. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v. 56, p. 91-112, Maio. 2017.
- CORTEZ, L. D.; REIS, D. A. P.; BRIGUENTE, L. A. N. S.; MOURA NETO, C. Tratamentos térmicos da liga Ti-6Al-4V para realização de ensaio de fluência. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA – ENCITA, 13., 2007, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: ENCITA, 2007.
- COVARRUBIAS, C.; MATTMANN, M.; MARTTENS, A. V.; CAVIEDES, P.; ARRIAGADA, C.; VALENZUELA, F.; RODRÍGUES, J. P.; CORRAL, C. Osseointegration properties of titanium dental implants modified with a nanostructured coating based on ordered porous silica and bioactive glass nanoparticles. **Applied Surface Science**, Santiago, v. 363, p. 286-295, 2016.

CRUZ, M. A. E.; RUIZ, G. C. M.; FARIA, A. N.; ZANCANELA, D. C.; PEREIRA, L. S.; CIANCAGLINI, P.; RAMOS, A. P. Calcium carbonate hybrid coatings promotes the formation of biomimetic hydroxyapatite on titanium surfaces. **Applied Surface Science**, Ribeirão Preto, v. 370, p. 459-468, 2016.

DEE, K. C.; PULEO, D. A.; BÍZIOS, R. **An introduction to tissue-biomaterial interactions**. New Jersey: Wiley-Liss, 2002. 228p.

ELIAS, C. N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J. H. C.; MULEER, 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 I**, Rio de Janeiro, p. 234-242, 2008.

GITTENS, R. A.; MCLACHLAN, T.; OLIVARES-NAVARRETE, R.; CAI, Y.; BERNER, S.; TANNENBAUM, R.; SCHWARTZ, Z.; SANDHAGE, K. H.; BOYAN, B. D. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. **Biomaterials**, Atlanta, v. 32, p. 3398-3403, 2011.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, Araraquara, v. 33, n. 6, p. 1352-1258, Maio. 2010.

HACKING, S. A.; BOYRAZ, P.; POWERS, B. M.; SEN-GUPTA, E.; KUCHARSKI, W.; BROWN, C. A.; COOK, E. P. Surface roughness enhances the osseointegration of titanium headposts in non-human primates. **Journal of Neuroscience Methods**, Boston, v. 211, p. 237-244, 2012.

HYZY, S. L.; CHENG, A.; COHEN, D. J.; YATZKAIER, G.; WHITEHEAD, A. J.; CLOHESSY, R. M.; GITTENS, R. A.; BOYAN, B. D. SCHWARTZ, Z. Novel hydrophilic nanostructured microtexture on direct metal laser sintered Ti-6Al-4V surfaces enhances osteoblast response in vitro and osseointegration in a rabbit model. **Journal of Biomedical Materials Research A**, Richmond, v. 104A, p. 2086-2098, Ago. 2016.

HUANG, J.; BEST. S. M.; BONFIELD. W.; BUCKLAND, T. Development and characterization of titanium-containing hydroxyapatite for medical applications. **Acta Biomaterialia**, London, v. 6, p. 241-249, Jul. 2009.

KIM, H. M. Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy. **Current Opinion in Solid and Materials Science**, Seoul, v. 7, p. 289-299, Set. 2003.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T. Bioactive metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science**, Aichi, v. 15, p. 99-107, 2004.

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

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, Aichi, v. 27, p. 2907-2915, 2006.

KOMAROV, F. F. Effects of high-energy ion implantation into metals. **Russian Physics Journal**, Belarus, v. 37, n. 5, p. 423-436, Maio. 1994.

KUMAR, S.; SINGH, R.; SINGH, T. P.; SETHI, B. L. Surface modifications by electrical discharge machining: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, Punjab, v. 209, p. 3675-3687, Set. 2009.

KUMARI, R.; SCHARNWEBER, T.; PFEGING, W.; BESSER, H.; MAJUMDAR, J. D. Laser surface textured titanium alloy (Ti-6Al-4V) – Part II – Studies on biocompatibility. **Applied Surface Science**, Kharagpur, v. 357, p. 750-758, Set. 2015.

LEE, B. E. J.; HO, S.; MESTRES, G.; OTT, M. K.; KOSHY, P.; GRANFIELD, K. Dual-topography electrical discharge machining of titanium to improve biocompatibility. **Surface & Coatings Technology**, Hamilton, v. 296, p. 149-156, Abr. 2016.

LIMA, E. M. C. X.; SILVA, W. J.; MOURA, J. S.; FAOT, F.; CURY, A. A. D. B. Evaluation of surface characteristics of Ti-6Al-4V and Ti6Al4V alloys used for implant abutments. **Braz Oral Res**, Piracicaba, v. 20, n. 4, p. 307-311, 2006.

LÓPEZ, M. F.; JIMÉNEZ, J. A.; GUTIÉRREZ, A. XPS characterization of surface modified titanium alloys for use as biomaterials. **Vacuum**, Madrid, v. 85, p. 1076-1079, Out. 2011.

MENDES, V. C.; MOINEDDIN, R.; DAVIES, J. E. The effect of discrete calcium phosphate nanocrystals on bone-bonding to titanium surfaces. **Biomaterials**, Toronto, v. 28, p. 4748-4755, Ago. 2007.

MENZIES, K. L.; JONES, L. The Impact of Contact Angle on the Biocompatibility of Biomaterials. **Optometry and Vision Science**, Ontario, v. 87, n. 6, p. 387-399, Jun. 2010.

OLIVEIRA, A.R.; SCHARF, D.; SILVA, L. B.; SANTOS, R. F.; SILVA, E. R.; RASLAN, A. A. Enriquecimento superficial de ligas de titânio para implantes odontológicos com cálcio e fósforo pelo processo de descargas elétricas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO – COBEF, 8., 2015, Salvador. **Anais...** Salvador: COBEF, 2015.

PETERS, M.; HEMPTENMACHER, J.; KUMPFERT, J.; LEYENS, C. Structure and properties of titanium and titanium alloys. In: _____. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. Köln: WILEY-VCH, 2003. cap. 1, p. 1-36.

RASLAN, A. A.; FIGUEIREDO, A. R. O.; SANTOS, R. F.; SILVA, E. R.; RUGGIERO, R. **Método de modificação superficial de implantes de biomateriais utilizando descargas elétricas**. Patente: Privilégio de inovação. BR 1320140041121. 21 fev. 2014.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 2. ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. 868 p.

ROCHA, S. S.; ADABO, G. L.; HENRIQUES, G. E. P. NÓBILO, M. A. A. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments. **Braz Dent J**, Araraquara, v. 17, n.2, p. 126-129, 2006.

SALOU, L.; HOONAERT, A.; LOUARN, G.; LAYROLLE, P. Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: an experimental study in rabbits. **Acta Biomaterialia**, Nantes, v. 11, p. 494-502, 2015.

SANTOS, R. F. **Influência do material da peça e do tratamento térmico na eletroerosão dos aços AISI H13 e AISI D6**. 2007. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SANTOS, R. F. **Nitretação por EDM do aço AISI 4140**. 2013. 109 f. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SARTORETTO, S. C.; ALVES, A. T. N. N.; RESENDE, R. F. B.; CALANSANS-MAIA, J.; GRANJEIRO, J. M.; CALASANS-MAIA, M. D. Early osseointegration driven by the surface chemistry and wettability of dental implants. **J Appl Oral Sci**, Niterói, v. 23, n. 3, p. 279-287, 2015.

SHOUJIE, L.; HEJUN, L.; LEILEI, Z.; XUEMIN, Y.; YAO, G. In simulated body fluid performance of polymorphic apatite coatings synthesized by pulsed electrodeposition. **Materials Science and Engineering C**, Xi'an, v. 79, p. 100-107, 2017.

SILVA, E. R. **Otimização e avaliação dos parâmetros de influência do processo AJEDM**. 2012. 106 f. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade Engenharia Mecânica, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2012.

STEVENS, L. **Improvement of surface quality in die-sinking EDM**. 1998. 181 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, 1998.

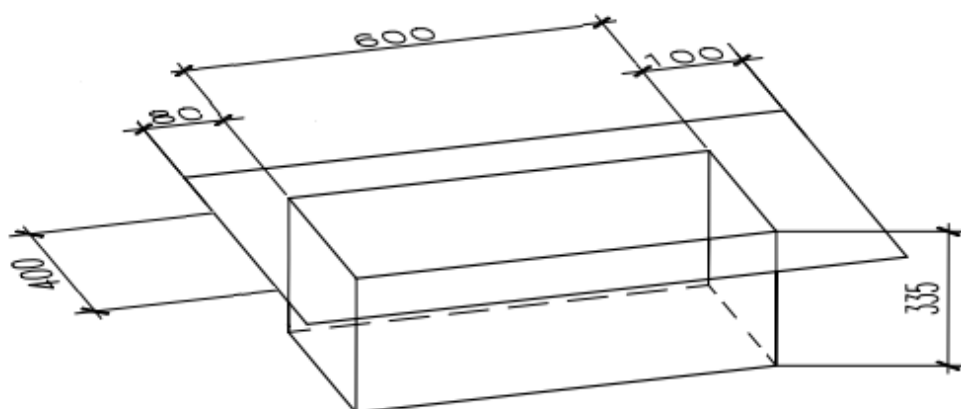
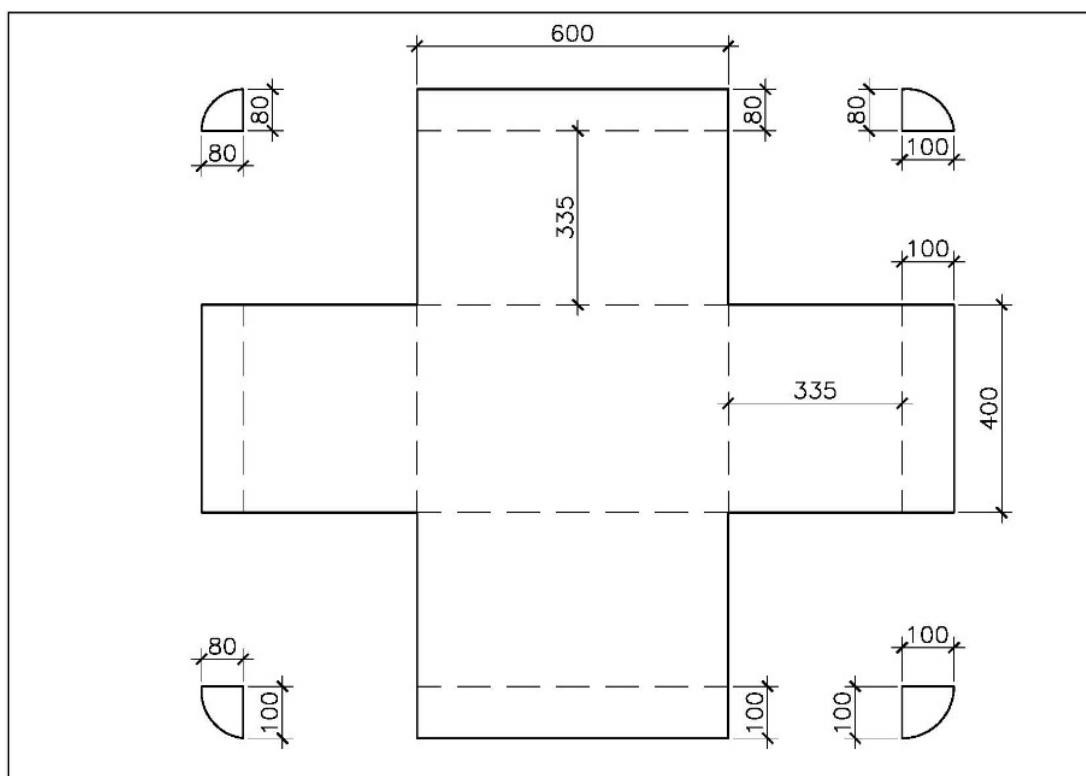
WANG, X.; LIU, Z.; XUE, R.; TIAN, Z.; HUANG, Y. Research on the influence of dielectric characteristics on the EDM of titanium alloy. **Int J Adv Manuf Technol**, Nanjing, v. 72, p. 979-987, Mar. 2014.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, Brussels, v. 29, p. 2941-2953, Abr. 2008.

WILLIAMS, D.F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, Brussels, v. 30, p. 5897-5909, Ago. 2009.

XIU, P.; JIA, Z.; LV, J.; YIN, C.; CAI, H.; SONG, C.; LENG, H.; ZHENG, Y.; LIU, Z.; CHENG, Y. Hierarchical micropore/nanorod apatite hybrids in-situ grown from 3-D printed macroporous Ti6Al4V implants with improved bioactivity and osseointegration. **Journal of Materials Science & Technology**, Beijing, v. 33, p. 179-186, 2017.

APÊNDICE A – Projeto de construção da cuba auxiliar



Projeto CUBA AUXILIAR	Data 21/11/2016
Material AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 – CHAPA 1MM	Unidade MM
Local CEFET-MG	Escala 1:16

Fonte: Próprio Autor.

ANEXO A – Certificado de qualidade liga Ti-6Al-4V

							
Certificado de Qualidade N°.: 23283/14							
Cliente : CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS - CEFETMG Pedido Cliente : 2014NE801900 Referências Internas: SANDINOX Certificado de Origem N°.: 7210001070 -							
Liga / Material:		Especificações:		Tratamento Térmico:			
Titânio 6Al 4V ELI		ASTM F136 e ISO 5832-3		Recozido			
Acabamento:		Produto (Estado Físico):		Dimensões (mm):	Tolerância:		
Retificado		Barra redonda		25,40	-0,052		
Comprimento (mm):		Peso:		Quantidade:			
3000 a 3200		7,07 KG		3,00 metros			
Composição Química (%)							
Corrida : J1122G							
C	V	Al	Ti	O	Fe	H	N
0,03	4,18	6,12	Saldo	0,12	0,16	0,0019	0,01
Propriedades Mecânicas							
Alongamento: 17 %							
Escoamento: 876 MPa							
Resistência a Tração: 925 MPa							
Obs :							
Alguns dados foram extraídos do certificado de origem do fabricante da matéria prima.							
Redução de área: 49%							
Data 10/11/2014 18:08:03							
SANDINOX Comércio, Importação e Exportação Ltda * Rua Pedro de Almeida Lima, nº 700 - Eden - CEP 18103-040 SOROCABA (SP) * Fone/Fax: +55.15.3335-3565 * e-mail: sandinox@sandinox.com.br * www.sandinox.com.br							
Página 1 de							