



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Ativação da Superfície da liga Ti-6Al-4V através de Eletroerosão

Lucas Ferreira Barbosa e Oliveira

Belo Horizonte

2019



Lucas Ferreira Barbosa e Oliveira

Ativação da Superfície da liga Ti-6Al-4V através de Eletroerosão

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Biomateriais

Orientador: Prof. Dr. Hermes de Souza Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Rogério Felício dos Santos

Belo Horizonte

2019

O48a Oliveira, Lucas Ferreira Barbosa e.
Ativação da Superfície da liga Ti-6Al-4V através de Eletroerosão /
Lucas Ferreira Barbosa e Oliveira. - 2019.
84 f. : il., fotos, grafs., tabs.

Orientador: Hermes de Souza Costa.
Co-orientador: Rogério Felício dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.
Bibliografia.

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

CDD: 610.28



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
"ATIVAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA LIGA TI-6AL-4V
ATRAVÉS DE ELETROEROSÃO"

Autor: Lucas Ferreira Barbosa e Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Hermes de Souza Costa

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

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

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

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

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

Belo Horizonte, 30 de Agosto de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar concretizando este sonho, ao meu pai Milton, grande incentivador do meu aprendizado e pela parceria no trabalho, a minha mãe Abety por me ensinar que somente o conhecimento pode transformar realidades e me incentivar tanto nos momentos difíceis. A minha esposa Ana Laura por ser meu porto seguro e ter me ajudado muito em todos os momentos desta caminhada, minha filha Olívia por ser a minha maior inspiração. Agradeço ao Diego, Gleide e a Júlia pelo companheirismo. A minha colega de trabalho Ana, por estar sempre solícita e ajudando muito durante os procedimentos profissionais.

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

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

Ao professor Sidney Nicodemos da Silva pelos ensinamentos e incentivo para ingressar no mestrado.

À Bárbara Alyne Bárbaro dos Santos pelo auxílio durante todas as etapas do trabalho.

À Kátia Michelle Freitas pesquisadora do laboratório de Biomateriais, pelo grande auxílio na realização do ensaio de biocaracterização.

Ao Jorge Wanderson Barbosa, responsável pelo laboratório de caracterização, pelos auxílios durante as análises das amostras.

Aos estagiários Camila de Lima, Vitor Aguiar, Rayane Leão, Rafael Brito, Dâmaris Viana, Verônica Gonzaga pela grande ajuda durante a realização das análises para realização deste projeto.

Aos colegas Lorena e Marcelo pelo companheirismo e conhecimento compartilhado. À ASCEFET pelo acolhimento e ter me dado à possibilidade de realizar este projeto.

*“Se eu vi mais longe,
foi por estar sobre
ombros de gigantes”.*

Isaac Newton

RESUMO

As características superficiais de ligas Ti-6Al-4V são essenciais no estabelecimento da relação desse material com tecidos ósseos, quando utilizado como biomaterial. Seguindo esse contexto a usinagem por descargas elétricas (EDM) se apresenta como técnica promissora de processamento, na medida que tende à promover alterações metalúrgicas na superfície das peças de trabalho. O objetivo deste trabalho consistiu na usinagem de liga Ti-6Al-4V por meio de EDM, utilizando fluido dielétrico composto por solução à base de ácido fosfórico e ácido fluorídrico. A caracterização das superfícies foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise de microdureza, rugosidade, ensaio de ângulo de contato e imersão em SBF. Dentre os resultados obtidos têm-se que análises de MEV e EDS revelaram após a usinagem presença de fósforo e oxigênio na superfície da liga, evidenciando enriquecimento superficial com os elementos presentes no fluido dielétrico. Além da superfície, esses elementos foram identificados em parte da seção transversal, indicando ocorrência de implantação iônica. Os resultados da microdureza indicaram nas amostras usinadas na polaridade positiva, dureza superior ao metal base, amostras com polaridade negativas demonstraram dureza inferior ao substrato, devido à superfície porosa formada na superfície da amostra. A rugosidade foi superior nas amostras usinadas com o eletrodo ferramenta na polaridade negativa, em comparação as amostras usinadas com o eletrodo apresentando polaridade positiva, ambas apresentaram valores superiores de rugosidade em relação ao metal base. Os resultados do ensaio de ângulo de contato indicam diminuição dos ângulos nas amostras usinadas, sugerindo potencial favorecimento da bioadesão após a usinagem por EDM, o que pode indicar benefício das propriedades de osseointegração do material. Os resultados de imersão em SBF confirmam a formação de apatita na superfície das amostras usinadas na polaridade positiva e negativa, ambas sendo consideradas bioativas.

Palavras-chave: enriquecimento superficial; usinagem por descargas elétricas; Ti-6Al-4V.

ABSTRACT

The surface characteristics of Ti-6Al-4V alloys are essential in establishing the relationship of this material with bone tissues when used as biomaterial. Following this context, electrical discharge machining (EDM) is a promising processing technique as it tends to promote metallurgical changes on the surface of workpieces. The objective of this work was the machining of Ti-6Al-4V alloy by EDM, using dielectric fluid composed of solution based on phosphoric acid and hydrofluoric acid. Surface characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS), microhardness analysis, roughness, contact angle testing and SBF immersion. Among the results obtained, SEM and EDS analysis revealed after machining the presence of phosphorus and oxygen on the alloy surface, showing superficial enrichment with the elements present in the dielectric fluid. In addition to the surface, these elements were identified in part of the cross section, indicating the occurrence of ion implantation. The microhardness results indicated in the machined samples in positive polarity, hardness superior to the base metal, samples with negative polarity demonstrated hardness inferior to the substrate, due to the porous surface formed in the sample surface. The roughness was higher in the samples machined with the tool electrode in negative polarity, compared to the samples machined with the electrode showing positive polarity, both presented higher values of roughness in relation to the base metal. The contact angle test results indicate decreased angles in the machined samples, suggesting potential bioadhesion enhancement after EDM machining, which may indicate benefit of the osseointegration properties of the material. The results of immersion in SBF confirm the apatite formation on the surface of machined samples in positive and negative polarity, both being considered bioactive.

Keywords: superficial enrichment; electric discharge machining; Ti-6Al-4V.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas α e β formadas nas ligas de titânio	23
Figura 2: Representação esquemática do processo EDM.....	29
Figura 3: Representação da secção transversal após usinagem por EDM ..	32
Figura 4: Análise dos valores de micro dureza Vickers	34
Figura 5: Etapas do desenvolvimento do trabalho	36
Figura 6: Corpos de prova da liga Ti-6Al-4V em estado inicial	38
Figura 7: Máquina EDM por Penetração convencional	39
Figura 8: Componentes utilizados para usinagem	40
Figura 9: Posicionamento do conjunto para usinagem por EDM	41
Figura 10: Adaptações utilizadas no equipamento EDM	47
Figura 11: Imagem (MEV) da superfície da liga Ti-6Al-4V modificada por EDM usinada na polaridade positiva	48
Figura 12: Imagens (MEV) das superfícies da liga Ti-6Al-4V modificadas por EDM usinadas na polaridade negativa	49
Figura 13: Mapeamento elementar por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada na polaridade positiva pelo processo EDM	50
Figura 14: Mapeamento elementar por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada na polaridade negativa pelo processo EDM	50
Figura 15: Imagem (MEV) da superfície enriquecida com carbono e oxigênio pelo processo EDM na polaridade positiva	51
Figura 16: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto 1, assinalado na figura 15	52
Figura 17: Imagem (MEV) da superfície enriquecida com fósforo e oxigênio pelo processo na polaridade negativa	53
Figura 18: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto 1, assinalado na figura 17	53
Figura 19: Imagem (MEV) de superfície enriquecida com fósforo e oxigênio pelo processo EDM na polaridade negativa	54

Figura 20: Espectro elementar de EDS, correspondente a região da figura 19	55
Figura 21: Imagem (MEV) das seção transversal da amostra Ti-6Al-4V enriquecida superficialmente pelo processo EDM na polaridade positiva ...	56
Figura 22: Imagem (MEV) das seção transversal da amostra Ti-6Al-4V enriquecida superficialmente pelo processo EDM na polaridade negativa ..	57
Figura 23: Mapeamento elementar por EDS de seção transversal (ZR) de amostra enriquecida superficialmente na polaridade positiva	57
Figura 24: Mapeamento elementar por EDS de seção transversal (ZR) de mostra 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: Ângulo de contato em superfície da liga de titânio padrão	63
Figura 28: Ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade positiva	64
Figura 29: 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 por 7 dias	66
Figura 31: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade positiva após imersão em SBF por 28 dias	67
Figura 32: Imagem (MEV) Depósitos de apatita vistos em imagem indireta após imersão em SBF- 28 dias	67
Figura 33: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 32	68
Figura 34: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade negativa após imersão em SBF por 7 dias	69
Figura 35: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade negativa após imersão em SBF por 28 dias ...	69

Figura 36: Imagem (MEV) Depósitos de apatita vistos em imagem direta após imersão em SBF- 28 dias	70
Figura 37: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 36	70
Figura 38: Ganho de massa em (g) após imersão em solução SBF por 7 e 28 dias	71
Figura 39: Imagem (MEV) indicando o tamanho do poro obtido após o Processo EDM na polaridade positiva	73
Figura 40: Imagem (MEV) indicando o tamanho do poro obtido após o Processo EDM na polaridade negativa	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações biomédicas de materiais sintéticos e naturais modificados	19
Tabela 2: Propriedades mecânicas das ligas metálicas para implantes comparadas as propriedades do osso	21
Tabela 3: Comparação entre propriedades das ligas de titânio α , $\alpha+\beta$, β	24
Tabela 4: Composição química do titânio puro Grau 2 (F67), liga Ti-6Al-4V (F1108) e liga Ti-6Al-4V E	28
Tabela 5: Composição química média em peso (%) da liga Ti-6Al-4V por OES	37
Tabela 6: Parâmetros de usinagem por descargas elétricas	41
Tabela 7: Reagentes para preparação de 1 L de solução de SBF ..	45
Tabela 8: Resultados dos perfis de Microdureza Vickers (em HV) de amostras de Ti-6Al-4V usinadas por	60
Tabela 9: Rugosidades médias (R_a e R_z) e desvio padrão das superfícies nas três condições estudadas	62
Tabela 10: Ângulo de contato com a água em média e desvio padrão nas três condições estudadas	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	- <i>Analysis of variance</i> – Análise de variância
ASTM	- American Society for Testing and Materials
EDS	- <i>Electron diffraction spectroscopy</i> - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
HV	- <i>Microhardness Vickers</i> - Microdureza Vickers
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
mL	- Mililitro
μL	- Microlitro
μm	- Micrometro
SBF	- Simulated Body Fluid – simulação do fluido corporal

LISTA DE SÍMBOLOS

α	- Alfa (Fase hexagonal compacta titânio)
β	- Beta (Fase cúbica de corpo centrado titânio)
CH_3	- Metila
COOH	- Ácido carboxílico
Al	- Alumínio
F	- Flúor
GPa	- Giga Pascal
HF	- Ácido fluorídrico
H_3PO_4	- Ácido fosfórico
NH_2	- Amina
OH	- Hidroxila
P	- Fósforo
Ra	- Rugosidade média
Rz	- Rugosidade média real
Ti	- Titânio
TiO_2	- Dióxido de titânio
V	- Vanádio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2.OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Biomateriais	17
3.2 Biomateriais metálicos	20
3.2.1 Titânio e suas ligas	22
3.2.2 Liga Ti-6Al-4V para aplicações biomédicas	25
3.3 Problemas relacionados ao titânio	27
3.4 Usinagem por descargas elétricas	29
3.5 Enriquecimento da superfície pelo proceso EDM	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Descrição geral do trabalho	36
4.2 Materiais	37
4.3 Corpos de prova	37
4.4 Tratamento superficial por EDM	38
4.5 Preparação das amostras	42
4.6 Caracterização morfológica e química da camada enriquecida	42
4.7 Caracterização mecânica da camada enriquecida	43
4.7.1 Microdureza Vickers	43
4.7.2 Rugosidade	43
4.8 Caracterização da molhabilidade- Ensaio de ângulo de contato ..	43
4.9 Caracterização da bioatividade- Ensaio de Imersão em SBF	44
4.10 Análise Estatística	46
4.11 Adaptação do equipamento para usinagem por descargas elétricas	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Análise da morfologia das superfícies tratadas	48
5.2 Análise química das superfícies tratadas	49
5.3 Análise química da seção transversal das amostras enriquecidas ..	56
5.4 Profundidade do enriquecimento	58
5.5 Análise da microdureza da seção transversal de amostras enriquecidas	60

5.6 Análise de rugosidade	61
5.7 Análise de ensaio de ângulo de contato	63
5.8 Análise dos resultados do ensaio de SBF	66
5.8.1 Caracterização Química e Morfológica	66
5.8.2 Variação da massa	71
6 CONCLUSÕES	76
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXO A – Certificado de qualidade da liga Ti-6Al-4V	83
ANEXO B –Tabelas ANOVA	84

1 INTRODUÇÃO

Os implantes feitos com a liga de titânio Ti-6Al-4V são de extrema importância para odontologia moderna, visto que o material apresenta propriedades importantes para sua aplicação no ambiente oral. Sendo considerado um material leve, resistente aos esforços mecânicos. Mas principalmente por ter a capacidade de formar naturalmente uma camada superficial de TiO_2 com espessura de aproximadamente 2-7 nm em temperatura ambiente. Esta camada permite que a superfície do material não apresente a oxidação natural do contato com o oxigênio (OSHIDA, 2007).

Entre todos estes óxidos de diferentes estequiometrias, o TiO_2 é o mais comum e estável termodinamicamente, possuindo três estruturas cristalinas diferentes – rutilo, anatásio e broquita, podendo também ser amorfo. O óxido TiO_2 é muito resistente ao ataque químico, o que faz do titânio um dos metais mais resistentes à corrosão (OSHIDA, 2007).

Outra propriedade física importante ao TiO_2 , é sua elevada constante dielétrica, a qual varia de 14 a 110 (em 10^6 ciclos; resistência dielétrica: 350 V/mil, resistividade volumétrica: 10^{14} – 10^{16} Ω/cm), dependendo da estrutura cristalina (WEAST, 1966). Uma constante dielétrica elevada pode resultar em ligações fortes do TiO_2 quando comparado a outros óxidos, como os óxidos dos metais de transição. Além disso, o TiO_2 possui a ativação catalítica para um número de reações químicas orgânicas e inorgânicas, as quais podem influenciar na interface química.

O sucesso dos implantes dentários depende da espessura e da qualidade desse óxido TiO_2 para ocorrência do fenômeno conhecido como osseointegração, segundo Branemark esta define-se como uma conexão direta estrutural e funcional entre o osso vivo, ordenado, e a superfície de um implante submetido a carga funcional. A criação e manutenção da osseointegração, portanto depende dos conhecimentos da capacidade de cicatrização, reparação e remodelação dos tecidos. Em outras palavras, nenhum tecido conjuntivo ou ligamento periodontal pode ser detectado na

interface a nível de microscopia óptica. Um implante osseointegrado é análogo a um dente anquilosado não reabsorvido.(BRANEMARK et al., 1987).

O titânio e suas ligas estão sendo usados como biomateriais implantáveis na medida em que possuem várias propriedades mecânicas favoráveis, como resistência a tração e módulo de elasticidade (~110 GPa), adequado para a transferência da tensão entre o implante e o osso (BRAMMER K. S. et al., 2012). Nesse mesmo sentido o tecido ósseo apresenta módulo de elasticidade entre 10 a 40 GPa, o que favorece a transferência de cargas na interface entre os materiais. Além disso, as ligas de titânio apresentam tenacidade à fratura e resistência à fadiga, características que fazem dela adaptável a aplicações envolvendo cargas (BRAMMER K. S. et al., 2012).

Entre diferentes biomateriais utilizados como implantes, tais como cerâmicos, polímeros, compósitos e produtos de origem naturais, os implantes metálicos são os mais indicados para aplicações sob uso de carga, pelo fato de exibirem essas propriedades mecânicas adequadas.

A maior otimização da superfície do Ti para implantes ortopédicos está sendo adquirida por meio da modificação do óxido da superfície utilizando vias eletroquímicas, melhorando assim a osseointegração através da formação de nanoestruturas na superfície do óxido (BRAMMER. K. S. et al., 2012).

O processo de usinagem por descargas elétricas (EDM), sendo um processo de remoção e deposição através da porção refundida criada na superfície da amostra será a técnica utilizada para enriquecimento superficial com flúor, oxigênio e fósforo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

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

2.2 Objetivos Específicos:

- Realizar tratamento superficial de liga Ti-6Al-4V por meio do processo EDM utilizando as polaridades positiva e negativa;
- Avaliar através de EDS possíveis alterações químicas na superfície e na espessura da camada superficial modificada pelo processo EDM;
- Caracterizar através de MEV a morfologia das superfícies obtidas após o tratamento;
- Caracterizar através de ensaios de microdureza Vickers e rugosidade a resistência mecânica das superfícies tratadas;
- Avaliar através do ensaio de ângulo de contato as características de molhabilidade das superfícies enriquecidas em relação à água;
- Avaliar a potencial bioatividade das superfícies modificadas por meio de imersão em SBF.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

Os biomateriais podem reagir de forma diferente ao serem utilizados em diferentes sítios de aplicação, logo a biocompatibilidade não pode ser dependente apenas da característica do material, mas também definida de acordo com a situação que o material é utilizado. Dessa forma um número crescente de aplicações exigiu que o material reagisse especificamente com os tecidos, em vez de ser ignorado por eles, como requerido no caso de materiais inertes. Destaque deve ser dado para algumas aplicações onde o material deve ser degradado durante o período de uso, ao invés de permanecer indefinidamente no organismo (WILLIAMS, 2008).

Inicialmente a biocompatibilidade restringia-se ao entendimento de situações em que os dispositivos implantáveis permaneceriam dentro do organismo do indivíduo por longo período. O desenvolvimento de novos materiais e aplicações tornou tal análise insuficiente. A definição mais aceita atualmente é que a biocompatibilidade represente a capacidade do material em desempenhar função específica sem causar prejuízo ou em grau aceitável pelo corpo (WILLIAMS, 2008). As respostas adequadas do hospedeiro frente ao material implantado sugerem que o material tenha resistência à coagulação sanguínea, à colonização de bactérias e que a cicatrização ocorra sem complicações, condições esperadas para obtenção do sucesso (RATNER et al., 2004).

A ciência dos biomateriais é o ramo que estuda física e biologicamente a interação entre os materiais e o ambiente biológico. O termo “biomateriais” vem sendo utilizado para determinar materiais sintéticos e naturais que, quando em uso, estão em contato com sistemas biológicos (RATNER et al., 2004). O campo dos biomateriais se desenvolveu historicamente para obter uma combinação satisfatória de propriedades físicas próximas àquelas do tecido substituído com uma resposta tóxica mínima para o hospedeiro (MANSUR H. S. et al., 2012).

Há vários fatores dos materiais que irão afetar no processo como as proteínas do organismo irão aderir aos materiais, o desdobramento e os grupos funcionais presentes que vão impactar na interação com a superfície e serão percebidos pelas células. Fatores esses que não são limitados pela química de superfície, os quais incluem: energia de superfície, tensão superficial, molhamento, rugosidade, cristalinidade, carga de superfície, tamanho de partícula (nano x micro), geometria característica e outras propriedades mecânicas, como elasticidade (FRANDSEN C. J. et al., 2013). Tais superfícies consideradas na escala nanométrica podem exibir propriedades similares às daquelas do osso fisiológico.

A interação entre o sistema tecido vivo e material vem sendo extensivamente estudada, uma vez que os biomateriais são utilizados em situações cada vez mais complexas, gerando certo grau de incerteza quanto aos mecanismos e condições necessárias à ocorrência da biocompatibilidade (WILLIAMS, 2008). Dessa forma, a interação deve ser avaliada por meios de ensaios que examinam o desempenho do biomaterial em condições que simulam o ambiente biológico, bem como a aplicação final e duração da exposição solicitada, ou seja, testada e documentada pelos fabricantes e aprovadas pelas agências reguladoras apropriadas de cada país (DEE K. C. et al., 2002).

O biomaterial responde ao corpo de forma específica dependendo de características como: (i) quase inerte, (ii) superfície porosa, (iii) reabsorvível, ou (iv) material com reatividade superficial, onde a questão central é a confiabilidade em relação ao biomaterial e dos dispositivos fabricados com ele (MANSUR H. S. et al., 2012). Segundo Dee et al. (2002), a alumina é exemplo de material quase inerte, enquanto a hidroxiapatita pode ser um material com reatividade superficial, quando sinterizada a altas temperaturas, ou reabsorvível, quando a sinterização ocorre a baixas temperaturas.

Os materiais sintéticos são utilizados para aplicações biomédicas, estes sendo classificados como materiais 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 suas ligas, os cerâmicos incluem vidros, vitrocerâmicas e compostos de carbono, e os polímeros contam como termofixos, termoplásticos, elastômeros e têxteis (WILLIAMS, 2009). Há ainda os materiais naturais modificados, como a celulose, colágeno e hidroxiapatita (RATNER et al., 2004).

A escolha do biomaterial para aplicação específica deve basear-se em diversos critérios. No caso de implantes e próteses as propriedades físico-químicas, durabilidade do material, função desejada da prótese, 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 distintas associadas. Dessa forma, taxas de falhas sempre devem ser consideradas (RATNER et al., 2004; MANSUR H. S. et al., 2012). As aplicações são diversas e algumas são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Aplicações biomédicas de materiais sintéticos e naturais modificados

Materiais	Aplicações
Titânio, liga de titânio, 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
Teflon, Dacron e 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

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 dentárias, próteses de quadril e joelho, e dispositivos para fixação de fraturas.

O desafio do campo de biomateriais é que todos os dispositivos de implantes devem substituir tecidos vivos, cujas propriedades físicas são resultado de milhões de anos de evolução e que têm a capacidade de crescimento, regeneração e reparo. Os biomateriais artificiais usados para reparo ou restauração do corpo representam um ajuste de características e propriedades (MANSUR H. S. et al., 2012).

O sucesso ou fracasso relativo de um biomaterial reflete o julgamento científico e de engenharia, avaliando fatores físicos, biológicos, clínicos e tecnológicos. Por exemplo, algumas características de um dente natural devem ser alcançadas para se obter sucesso: resistência entre 100-140 MPa sob flexão; interface biologicamente ligada com células epiteliais; tecido gengival e osso; resultando em módulo de elasticidade superior a 10^3 MPa através das várias interfaces que fazem contato com o dente; além de estrutura de ligação (ligamento periodontal) que converta forças de compressão aplicadas no dente em forças de tração dentro da mandíbula. Embora muitos materiais tenham resistência à flexão requerida, os materiais disponíveis não conseguem mimetizar um dente natural (MANSUR H. S. et al., 2012).

O controle sobre a interface biomateriais - tecido é o problema supremo neste campo da ciência dos materiais. As propriedades físicas da maioria dos tecidos podem ser obtidas dentro de certos limites por seleção cuidadosa de materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos ou em combinações especialmente projetadas (MANSUR H. S. et al., 2012).

3.2 Biomateriais metálicos

Na primeira geração dos biomateriais entre os anos 1940 e 1980, pensava-se que as melhores performances biológicas poderiam ser alcançadas através de

materiais com menor reatividade química. Assim os sistemas de aços com vanádio e carbono utilizados em aviões, os quais apresentavam processos de corrosão muito elevados, foram sendo substituídos por aços inoxidáveis superiores, ligas fortemente passivadas de cobalto-cromo e ligas de titânio (WILLIAMS, 2008).

Os metais e as ligas metálicas são os biomateriais mais utilizados para construção de implantes e próteses, embora possam também ser utilizados na construção de válvulas cardíacas artificiais, *stents* vasculares e marcapassos. Os metais puros têm aplicações, no entanto, as ligas em geral apresentam melhor combinação de propriedades exigidas para o uso. Três grupos de biomateriais metálicos dominam o campo dos materiais para aplicações biomédicas: 1- aço inoxidável 316 L; 2- liga de cobalto-cromo-molibdênio; 3- titânio (puro e ligas) (DEE K. C. et al., 2002). Algumas propriedades mecânicas dos materiais citados são mostradas na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades mecânicas das ligas metálicas para implantes comparadas as 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 K. C. et al., 2002.

As propriedades mecânicas dos materiais são de grande importância quando se desenvolve implantes ortopédicos e dentários que serão submetidos a cargas. Como pode ser visto na tabela 2 o titânio e suas ligas, são os materiais que apresentam propriedades mais estáveis, sendo muito importante para o domínio destes materiais durante o uso.

As principais considerações na seleção de metais e ligas para aplicações biomédicas são biocompatibilidade, propriedades mecânicas apropriadas, resistência à corrosão e custo (DEE K. C. et al., 2002). O titânio é particularmente adequado para o trabalho em ambientes corrosivos ou para aplicações em que seja fundamental o baixo peso. Possui alta relação resistência- peso e propriedades não magnéticas. Devido à natureza altamente reativa do titânio na presença de oxigênio, quando fundido a preparação da liga deve ser conduzida em fornos a vácuo. As ligas de titânio são utilizadas há décadas na aeronáutica militar, atualmente solucionando problemas em outras áreas, como em implantes cirúrgicos e em componentes dos equipamentos navais (MANSUR H. S. et al., 2012).

O ambiente fisiológico é tipicamente modelado como uma solução aquosa aquecida a 37 ° C com valor de pH de 7,3 e com uma série de gases dissolvidos como oxigênio, bem como presença de eletrólitos, células e proteínas. A imersão de metais neste ambiente pode conduzi-lo a corrosão, com a deteriorização e remoção de metal por reações químicas. Durante o processo de corrosão eletroquímica, os biomateriais metálicos podem depositar íons, os quais reduzem a biocompatibilidade dos materiais e prejudicam os implantes (DEE K. C. et al., 2002).

A estabilidade dos óxidos presentes nos metais determina principalmente sua resistência à corrosão. Por exemplo, mesmo os implantes de aço inoxidável 316 L que demonstram resistência satisfatória para uso em pequenos períodos, na fixação de fraturas, são susceptíveis a corrosão em fenda e corrosão pite, quando implantados por longos períodos. O titânio e suas ligas, assim como ligas de cromo-cobalto-molibdênio, têm resistência mais favorável em aplicações de implantes para articulações e próteses dentárias (DEE K. C. et al., 2002).

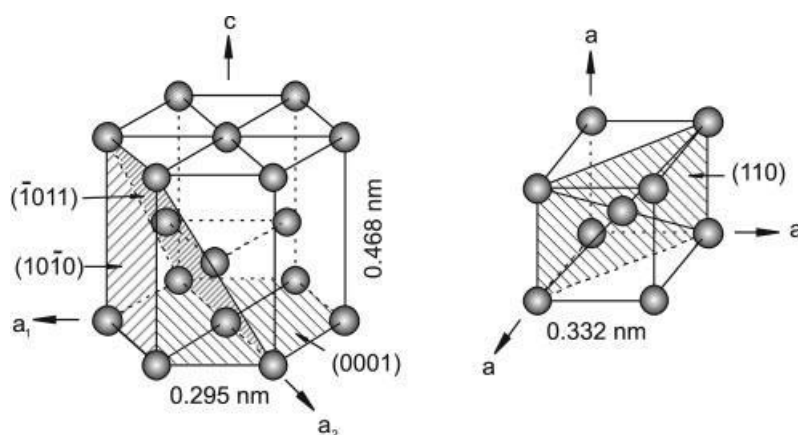
3.2.1 Titânio e suas ligas

O titânio pode apresentar dois tipos de formação cristalina. O primeiro é chamado de alfa e tem um reticulado cristalino hexagonal compacto; o segundo

é denominado beta, com reticulado cúbico de corpo centrado. No titânio puro a fase alfa é estável na temperatura ambiente. Os elementos da liga são adicionados ao titânio puro e tendem a alterar tanto a temperatura na qual ocorre a transformação de fase como a quantidade presente de cada fase. Os elementos chamados de estabilizadores de fase alfa têm sua função exercida na fase durante as temperaturas mais altas, enquanto os estabilizadores da fase beta funcionam para temperaturas mais baixas (MANSUR H. S. et al., 2012).

Ao alcançar a temperatura de 882°C , o titânio sofre transformação alotrópica, passando de fase com estrutura hexagonal compacta (α) para a fase cúbica de corpo centrado (β), mostradas na figura 1. Essa característica permite a obtenção de ligas com microestruturas α , β , ou $\alpha+\beta$. A existência das duas estruturas cristalinas é muito importante, já que estas são a base para a grande variedade de propriedades que podem ser alcançadas pelas ligas de titânio. A fase α apresenta melhor resistência à fluência e a fase β melhor resistência mecânica à fadiga. O tipo de liga mista apresenta as melhores características de ambas (PETERS et al., 2003).

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



Fonte: PETERS et al., 2003.

A depender da influência sobre a temperatura da transição da fase α para fase β , os elementos da liga são neutros, sendo α ou β estabilizadores. Os principais elementos responsáveis por estabilizar a fase α são o alumínio, oxigênio, nitrogênio e o carbono, enquanto o ferro, manganês, cromo, cobalto,

níquel, vanádio, cobre e hidrogênio, são conhecidos como elementos estabilizadores de fase β . Além de estender o campo da fase α para temperaturas mais elevadas, os estabilizadores de fase α desenvolvem o campo de duas fases, $\alpha+\beta$ (PETERS et al., 2003). A comparação de algumas das principais propriedades das ligas de titânio α , $\alpha+\beta$, β , está mostrada na tabela 3.

O titânio possui elevada resistência à corrosão, superando a este respeito, o aço inoxidável. Essa resistência deve-se à formação, na superfície do metal, de uma película compacta protetora (TiO_2). Se esta película não for dissolvida no meio ambiente, pode-se considerar o titânio, contido nela, de uma resistência absoluta à corrosão. Por exemplo, a água do mar, para dissolver uma camada de titânio de espessura igual à de uma folha de papel necessita de 4000 anos. Contudo, se a película de óxido de titânio for solúvel em um dado meio, o emprego do titânio neste meio não é admissível. Os ácidos hidrofúorídrico, clorídrico, sulfúrico, ortofosfórico, os ácidos oxálico e acético são exemplos disso (MANSUR H. S. et al., 2012).

Tabela 3: Comparação entre propriedades das ligas de titânio α , $\alpha+\beta$, β

Propriedades	α	$\alpha+\beta$	β
Densidade	+	+	-
Resistência mecânica	-	+	++
Ductilidade	+/-	+	+/-
Resistência-fratura	+	+/-	+/-
Resistência-corrosão	++	+	+/-
Resistência-Oxidação	++	+/-	-
Soldabilidade	+	+/-	-
Conformidade a frio	--	-	+/-

Fonte: PETERS et al., 2003.

As ligas $\alpha+\beta$ apresentam características apropriadas para utilização nos implantes que serão submetidos à carga, considerando a transmissão das

forças para o tecido ósseo, quando do uso em próteses fixas por maiores períodos de tempo em função.

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

O fluido corpóreo humano sob condições normais, usando como exemplo uma solução de cloreto de sódio na concentração de 0,9%, tem valor de pH de aproximadamente 7,4. Alterações no pH causadas por cirurgia podem elevar seus valores até 7,8, seguido do abaixamento até 5,5. Após alguns dias o valor de 7,4 é reestabelecido.

A camada passivada das ligas de titânio pode ser danificada mecanicamente pelo cisalhamento de metal contra metal (placas, sistema de parafusos) ou por instrumentos utilizados durante a cirurgia. O sistema corpo/implante pode ser afetado pelo processo de corrosão do material do implante, liberando íons no tecido ao redor, podendo gerar distúrbio no fluxo dos íons fisiológicos das células nervosas (BREME et al., 2003). Uma primeira reação do organismo aos produtos da corrosão é através das proteínas reconhecerem como uma alergia, ou inflamação, levando a produção de H_2O_2 pela inflamação celular e decomposição, com a formação do radical hidroxil, causando injúria ao sistema biológico (BREME et al., 2003).

O material mais resistente à corrosão é o titânio e suas ligas. As medidas de ruptura de potencial de vários materiais para implante em solução de Hank demonstram que o titânio é superior. Enquanto o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V possuem os maiores potenciais de ruptura, de 2,4 e 2,0 V, respectivamente, já para o aço inoxidável e as ligas de Co-Cr, os valores são de 0,2 e 0,42 V, respectivamente (BREME et al., 2003).

No entanto, o titânio e suas ligas são difíceis de usinar devido às várias propriedades inerentes do material. O titânio é quimicamente muito reativo com quase todos os materiais das ferramentas de corte e sua baixa condutividade térmica e faixa de módulo de elasticidade, também prejudicam a usinabilidade. Dessa forma, as técnicas de usinagem tradicionais são frequentemente incapazes de usinar essa liga economicamente (Hasçalik et al., 2007).

Dentre os tipos possíveis de implantes, os dentais necessitam preencher alguns requisitos pelo fato de estarem em contato com dois tipos de tecidos. Além disso, deve apresentar uma ligação com o tecido alveolar (tecido duro) e a gengiva (epitélio) para vedação da entrada de bactérias que causam inflamação. Culturas com células em contato com o pó de titânio demonstraram adesão das células da gengiva ao titânio (BREME et al., 2003). A perfeita osseointegração é observada quando o movimento relativo do implante em relação ao osso não ultrapassa os 28 μm (BREME et al., 2003).

A rugosidade de microtopografia trabalha com as áreas de pequenas superfícies, possuem protuberâncias de alturas entre $1\mu\text{m} < S_a < 10\mu\text{m}$, sendo relacionada como um ótimo valor de rugosidade de superfície para os implantes iguais a $1,5\mu\text{m}$, levando a excelentes respostas do tecido ósseo (C. Y. GUO et al., 2012).

As proteínas de adsorção da matriz extra celular atuam como uma barreira de energia para células, por modificarem suas orientações, adesão e espalhamento. Alterações na expressão gênica e no citoesqueleto celular, e as adesões focais foram observadas em um estudo no comportamento celular, nas topografias micro e nanoanisotrópicas, levando em consideração a rotatividade por um longo prazo (ANSELME et al., 2010).

Assim a adesão célula-substrato é baseada nas proteínas integrinas que possuem características em nanoescala, pode ser compreendido que essas células irão responder melhor a superfícies em nanoescala. (LI et al., 2012). Em geral, está sendo mostrado que as células respondem às nanosuperfícies pelo fato dos poros, cristas e fibras das membranas basais possuírem características em nanoescala (YIM E. K. F., LEONG, K. W., 2005).

O tamanho e a distância entre nanocaracterísticas em um implante, em adição a proteínas adsorvidas assim bem como o formato ou organização destas nanocaracterísticas influenciam na resposta celular (ANSELME et al., 2010).

Segundo Kumari et al. (2015) produziram amostras com superfícies texturizadas da liga Ti-6Al-4V, os resultados indicaram o aumento da

bioatividade das amostras texturizadas em comparação as amostras sem tratamento. 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-micron e micro a nano, respectivamente, em comparação às amostras controle. Hyzy et al. (2016) obteve resultados semelhantes em ensaio *in vitro*, além de verificar a melhora do processo de osseointegração *in vivo* utilizando coelhos. Os resultados dos ensaios *in vivo* de Hackinf et al. (2012) indicaram que a texturização das placas de titânio aumentaram a aposição óssea quando comparadas a placas de titânio polidas, colocadas diretamente sobre a superfície óssea 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 as topografias nas escalas de rugosidade micro e nanométricas em comparação aos implantes usinados.

3.3 Problemas relacionados ao titânio

Nos implantes cirúrgicos, o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V são os materiais mais empregados. Para estas aplicações as normas técnicas ASTM F67, F1108 e F136 especificam as seguintes composições presentes na tabela 4. Apesar de funcionar como biomaterial, estudos têm demonstrado certa toxicidade neurológica associada ao alumínio e vanádio na liga Ti-6Al-4V. Embora essa liga seja muito utilizada, próteses constituídas por esse material formam óxido de vanádio em suas superfícies. Como este óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre a sua toxicidade quando presente no organismo, que segundo pesquisas conduz a inflamação do sistema respiratório (MANSUR H. S. et al., 2012).

Tabela 4: Composição química do titânio puro Grau 2 (F67), liga Ti-6Al-4V (F1108) e liga Ti-6Al-4V ELI (F136)

Designação	Limite de impureza (% em peso)					Composição nominal (% em peso)				
	N (máx.)	C (máx.)	H (máx.)	Fe (máx.)	O (máx.)	Al	Sn	Zr	Mo	V
Ti grau 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	-	-	-	-	-
Ti-6Al-4V	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,20	6,0	-	-	-	4,0
Ti-6Al-4V ELI	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6,0	-	-	-	4,0

Fonte: MANSUR H. S. et al., 2012.

A redução da rigidez do implante através da produção de uma camada superficial sinterizada resulta no decaimento das propriedades mecânicas, especialmente da resistência à fadiga, quando é transformada de maneira microestrutural a fase β , os produtos sinterizados nesta fase devem ser evitados (BREME et al., 2003).

No Brasil é utilizada principalmente a liga Ti-6Al-4V eli (*extra low interstitial*), sendo especificada pela norma ASTM F136, alguns métodos de tratamento de superfície buscam principalmente reduzir as chances de intoxicação com os elementos químicos alumínio e vanádio presentes na liga, sendo evitadas através da obtenção de uma padronização no processamento dos implantes, estabilizando a fase α na superfície, visto que assim a proporção de vanádio em contato com o organismo é reduzida, sabendo que apesar de ter alumínio na superfície, a fase é bastante estável na temperatura de uso.

A literatura apresenta uma série de trabalhos produzidos relacionados à usinagem das ligas de titânio. Devido à baixa condutividade térmica e elevada afinidade química do titânio faz com que seja dificultada a sua usinagem convencional. Por isto as formas de usinagem não convencionais são recomendadas para essas ligas. Entretanto a baixa condutividade térmica

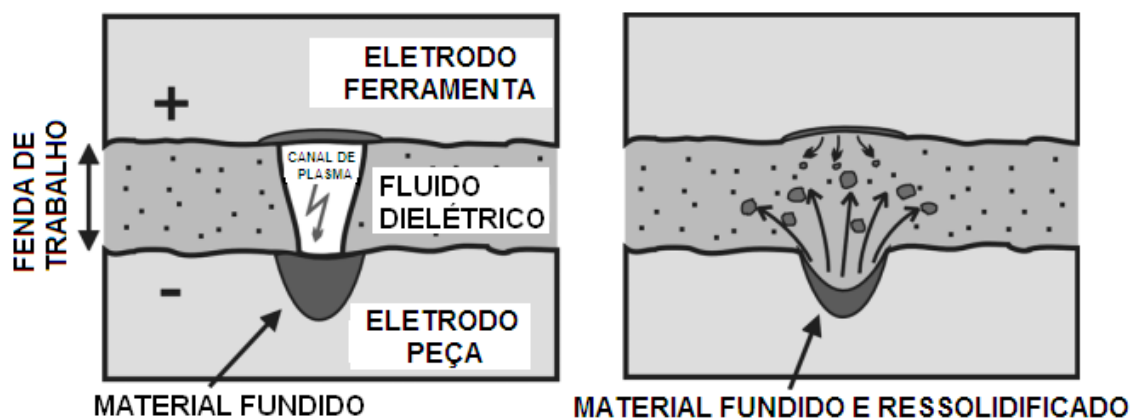
aparenta ser a principal desvantagem para uma usinagem eficiente (KUMAR et al., 2018).

3.4 Usinagem por descargas elétricas

A técnica de usinagem por descargas elétricas (*Electrical Discharge Machining- EDM*) é também conhecida como usinagem por eletroerosão, sendo considerado um 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).

A técnica 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 centelhas 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.

No processo cada descarga elétrica gera energia térmica responsável por fundir e evaporar pequenas porções de material. Para promover essas descargas, o eletrodo ferramenta e o eletrodo peça permanecem separados por uma pequena distância, chamada de fenda de trabalho. Com a remoção do material, o equipamento move o eletrodo ferramenta para mais próximo da

peça, mantendo a distância constante, ambos os eletrodos permanecem submersos durante a usinagem (STEVENS, 1998).

A teoria da ionização por impacto explica que os elétrons liberados no catodo se aceleram e colidem com as moléculas do dielétrico, favorecendo a liberação de mais elétrons e íons positivos, iniciando uma reação de alta energia (SANTOS, 2013). Segundo 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 do material do eletrodo peça;
4. Ejeção do material fundido.

A fase de ignição é caracterizada pela emissão de elétrons, chamados elétrons primários, pela peça de polaridade negativa, devido à 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 ânions, 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 (ROSA, 2018). A resistência do dielétrico diminui e a corrente continua a se elevar. 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 10000 K.

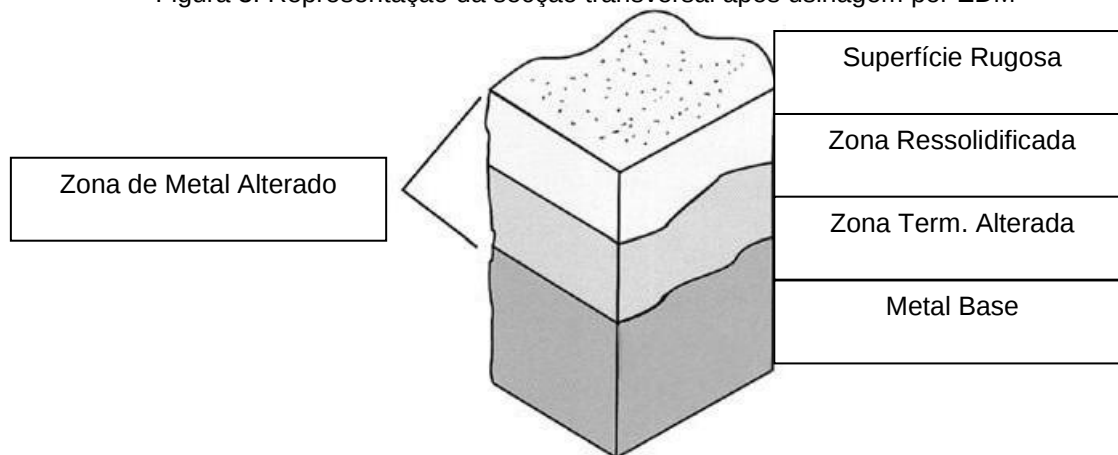
Durante a fase de fusão e evaporação, a descarga elétrica é mantida por tempo pré-determinado e os eletrodos de polaridade positiva e negativa são bombardeados por elétrons e cátions. A energia cinética das colisões entre elétrons, cátions e ânions é convertida em calor, que induz a fusão e

evaporação de pequena porção de material. A quantidade de material que será fundida depende da corrente elétrica utilizada e tempo de descarga (STEVENS, 1998). A última fase ocorre após o fim do tempo especificado de aplicação da descarga elétrica, a corrente é interrompida, como consequência o canal de plasma colapsa. Nesse momento, a pressão que existia entre as superfícies fundidas dos eletrodos e pelo canal de plasma, é interrompida. Então o material fundido evapora e é ejetado da superfície, deixando uma cratera. Este material é retirado da região de usinagem pela pressão de circulação do fluido (BLEYS et al., 2006).

A superfície típica produzida por EDM é caracterizada pela presença de crateras, entretanto este aspecto pode ser alterado pelo controle dos parâmetros do processo. Os fatores determinantes sobre a qualidade da superfície usinada são a corrente de descarga, tempo de descarga e a polaridade (BLEYS et al., 2006). As correntes de descarga maiores 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 a polaridade negativa e o eletrodo ferramenta a polaridade positiva. Alguns 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 (ROSA, 2018).

É observado que a rugosidade da superfície é ampliada com o aumento do pico de corrente e duração do pulso, enquanto a rugosidade é reduzida com o aumento da diferença de potencial (KUMAR et al., 2018). Através do processo EDM nas ligas de titânio ocorre formação de microtrincas, microporos, zona ressolidificada, transformação de fase do material, a microdureza foi estudada de forma detalhada. A camada ressolidificada exibiu uma microdureza superior comparada à zona alterada pelo calor e o substrato (KUMAR et al., 2009). Podendo ser visualizadas através da figura 3.

Figura 3: Representação da secção transversal após usinagem por EDM



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

Na figura 3 as camadas são divididas de maneira que na superfície há a formação de uma camada rugosa, abaixo é formada uma camada originada do metal fundido e ressolidificado, este material que não foi ejetado durante a usinagem forma a chamada zona ressolidificada ou camada branca. Nesta região, a ação do processo EDM gera alterações estruturais e metalúrgicas. As microfissuras estão frequentemente presentes devido ao ciclo térmico severo imposto pela usinagem, estão presentes microporos e pequenas gotículas de material ressolidificado (ROSA, 2018). Abaixo desta camada está presente a zona termicamente afetada. Durante o processo essa região é aquecida, mas não se funde. A profundidade das zonas ressolidificada e termicamente afetada é dependente da potência utilizada na usinagem e a capacidade de condução de calor do material base (BLEYS et al., 2006).

O processo EDM sendo a princípio uma técnica de remoção de material, o controle dos parâmetros elétricos e variações na utilização do fluido dielétrico e eletrodo ferramenta permitem utilizá-lo como um método de tratamento da superfície e /ou processo aditivo (KUMAR et al., 2009). O processo tem a capacidade de alterar a rugosidade superficial e a topografia do eletrodo peça, o que tem sido bastante explorado no intuito de modificar as superfícies de metais para aprimorar as propriedades de biocompatibilidade e osseointegração de dispositivos utilizados como biomateriais (LEE et al., 2016). O fenômeno de implantação iônica decorrente da utilização das descargas elétricas, assim como a presença do material fundido e ressolidificado neste

processo torna possível que partículas metálicas removidas dos eletrodos adicionados ao fluido dielétrico sejam incorporadas à superfície do material usinado (ROSA, 2018). Logo, superfícies metálicas podem ser enriquecidas com elementos químicos que alteram propriedades superficiais específicas de acordo com a necessidade da aplicação (SANTOS, 2013).

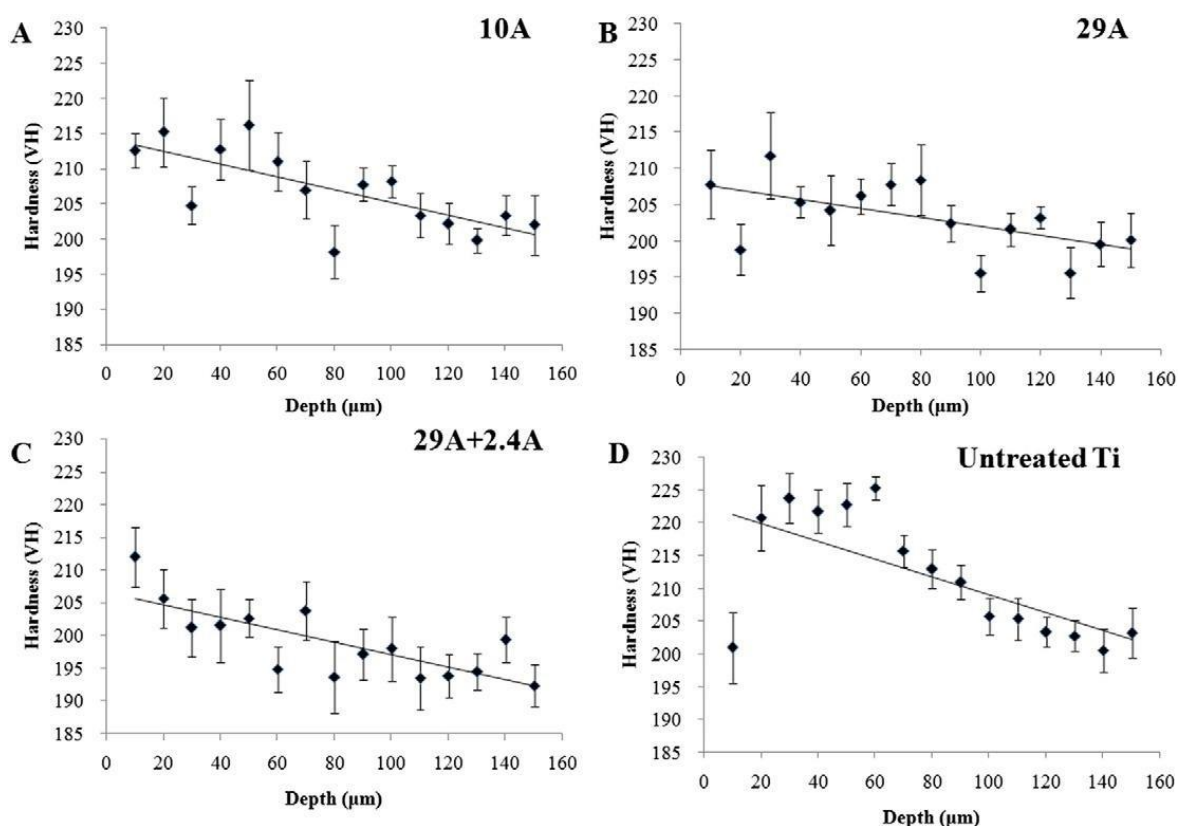
3.5 Enriquecimento da superfície pelo processo EDM

O potencial de enriquecimento superficial das ligas metálicas por meio do processo EDM tem sido estudado e pesquisas apontam a eficácia desta técnica. O processo de enriquecimento utiliza-se de altas temperaturas e a consequente formação da zona refundida (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 no fluido dielétrico tem sido realizada no intuito de promover modificações desejáveis da superfície (KUMAR et al., 2009).

Além disso, observou-se que íons presentes no fluido dielétrico eram incorporados à superfície da peça usinada, atingindo certa profundidade. Isso ocorre devido à aplicação de diferença 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 25 μm . 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 a superfície do aço AISI 4140 pelo fenômeno de implantação iônica, obtendo-se ganhos de dureza e resistência a abrasão.

Segundo Lee et al. (2016), utilizando como fluido dielétrico água destilada, os valores de microdureza analisados no metal base titânio grau 2, apresentaram HV entre 190-230, entretanto o maior valor foi considerado para o substrato, em seguida os valores mais baixos para os grupos de estudo, fato ocorrido pois o processo EDM produziu uma superfície tida como porosa nas amostras que foram analisadas após a usinagem. Os resultados podem ser avaliados através da figura 4.

Figura 4: Análise dos valores de micro-dureza Vickers, para profundidade de 150 μm . A) 10 A., B) 29 A, C) 29 A + 2,4 A, D) titânio sem tratamento.



Fonte: LEE et al., 2016.

As superfícies das amostras que foram usinadas com água destilada apresentaram pequena quantidade de carbono na superfície, indicando que a superfície química está livre da contaminação pelo uso da água durante a técnica EDM, sendo o resultado oposto ao uso de hidrocarbonetos como base para o fluido dielétrico (LEE et al., 2016).

A química de superfície tem um papel importante na resposta celular nas interfaces, o efeito da energia de superfície, ângulo de contato ou molhamento (hidrofilicidade e hidrofobicidade), e o potencial zeta de superfícies diferentes no comportamento celular estão sendo revistos (ANSELME et al., 2010). Adsorção de proteína, adesão celular, proliferação e diferenciação osteoblástica podem aumentar pela redução do ângulo de contato ou aumento na energia de superfície. As cargas elétricas na superfície do titânio que são mensuradas como um potencial zeta, sendo importantes nas interações com as cargas negativas de proteínas tais como a fibronectina (LAVENUS et al., 2010).

A superfície do titânio, normalmente possui a carga negativa devido à adsorção de ânions (OH^- , F^- , a partir do eletrólito). Por outro lado, as membranas celulares são também carregadas negativamente, assim proteínas carregadas positivamente na interface de superfície podem ter um papel importante, o qual é proposto como um modelo dinâmico para ligação do osteoblasto (KABASO et al., 2011). A constante de adesão e eficiência de ligação das proteínas absorvidas nos grupos funcionais diferentes (como exemplo OH , COOH , NH_2 , e CH_3) demonstraram diferentes forças de adesão (LAVENUS et al., 2010).

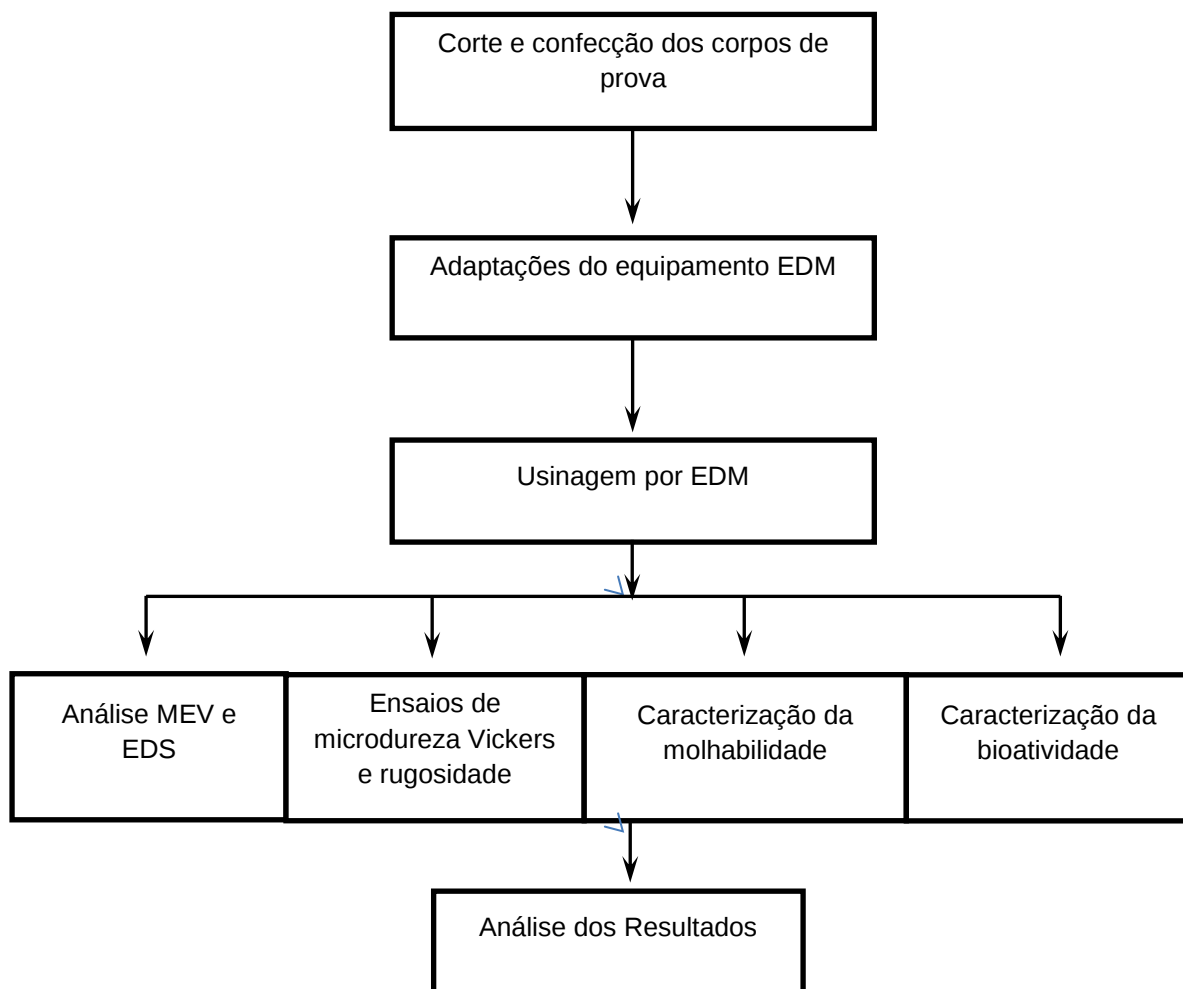
4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia proposta buscou desenvolver o enriquecimento superficial com flúor, oxigênio, e fósforo na liga de titânio Ti-6Al-4V, por meio de usinagens por descargas elétricas.

4.1 Descrição geral do trabalho

O fluxograma com as principais etapas realizadas está mostrado na figura 5.

Figura 5: Etapas do desenvolvimento do trabalho



Fonte: Próprio Autor.

O trabalho é caracterizado por ser experimental, envolvendo a realização da espectroscopia de emissão ótica superficial do material no estado inicial, realização de modificação na superfície através do processo EDM, seguido

pela condução de várias técnicas de caracterização. A primeira fase da pesquisa consistiu na obtenção do material e confecção de corpos de prova. Em seguida, foram realizadas adaptações no equipamento EDM para possibilitar o tratamento superficial da liga. Na sequência foram realizados experimentos preliminares para determinação dos parâmetros de Usinagens por Descargas Elétricas.

Os processos de usinagem, e as caracterizações do material antes e após a 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

A composição química da liga utilizada no trabalho foi caracterizada por meio da análise de OES, três medições foram realizadas em pontos distintos da amostra em estado inicial. Os resultados encontrados estão mostrados na tabela 5.

Tabela 5: 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 (ANEXO A).

4.3 Corpos de prova

Cada corpo de prova foi produzido pelo corte das barras da liga de titânio, obtendo-se amostras com 9,54 mm de diâmetro e 12 mm de altura- dimensões

adequadas para permitir a realização da Usinagem por Descargas Elétricas e posterior caracterização, ou seja, compatíveis com o porta-amostra do equipamento a ser utilizado. O desbaste para ajuste do diâmetro, recorte e acabamento da superfície foi realizado em torno mecânico. Algumas amostras foram seccionadas ao meio, no sentido transversal do diâmetro, antes do processo EDM, de modo a permitir a análise da seção transversal. Corpos de prova em estado inicial estão mostrados na figura 6, as amostras em estado inicial (acabamento torneado) foram amostras consideradas padrão.

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



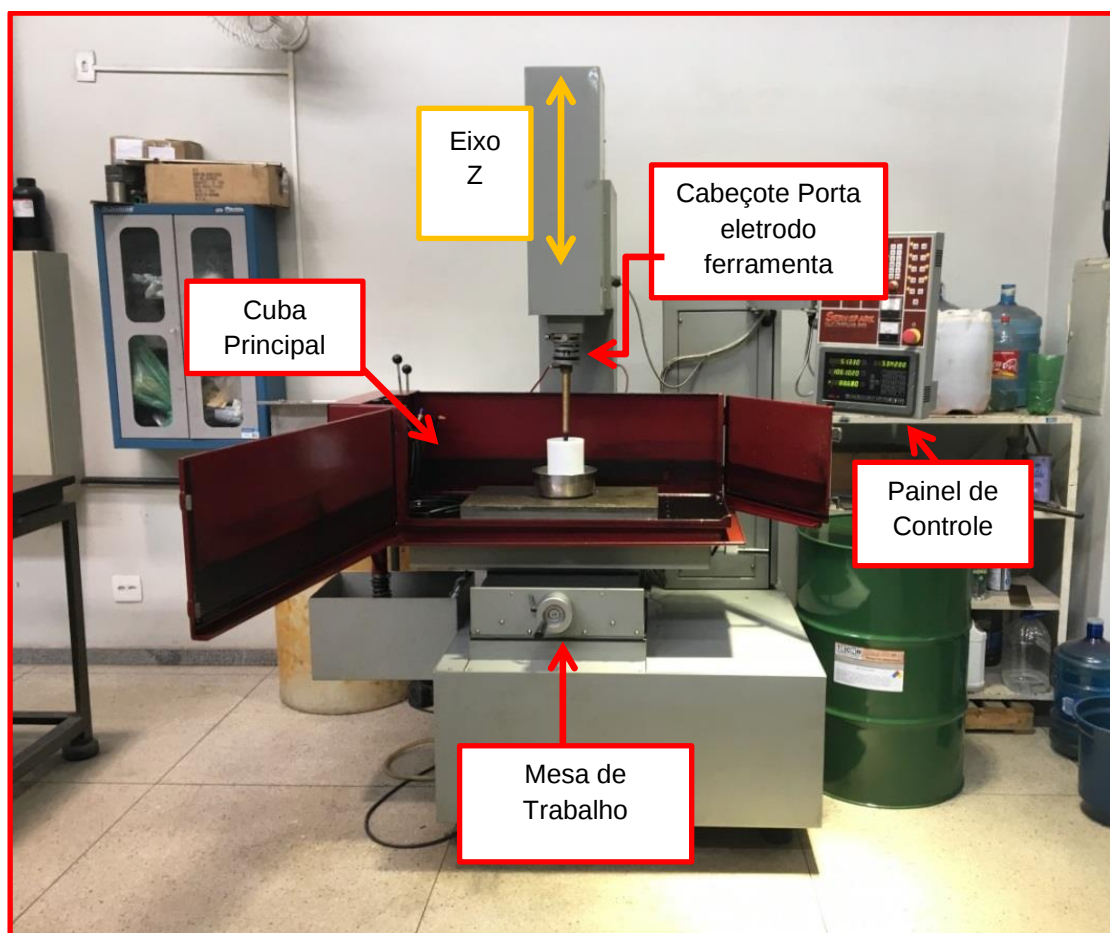
Fonte: Próprio Autor.

4.4 Usinagem 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 7. Adaptações foram incorporadas para permitir o enriquecimento superficial das amostras. As

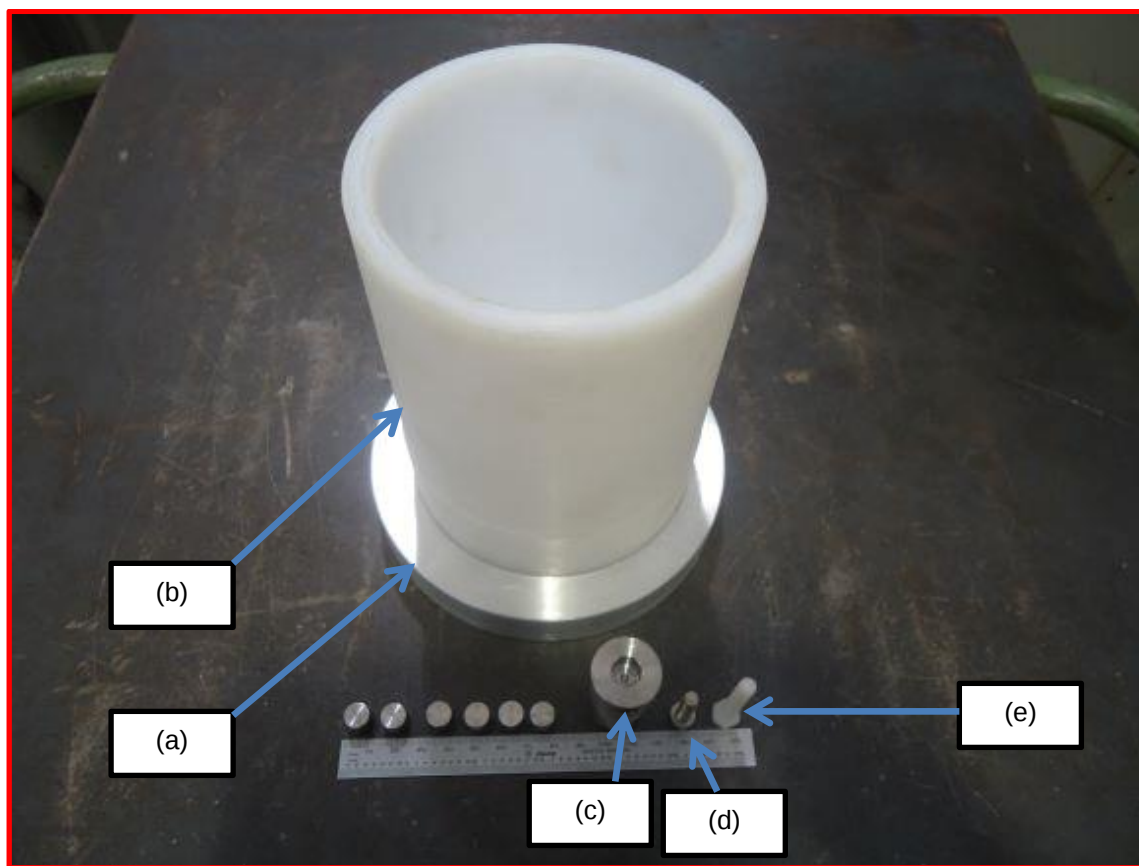
principais foram utilização de duas cubas auxiliares, a primeira de proteção em aço inoxidável AISI 304 posicionada no interior da cuba principal da máquina, outra cuba foi confeccionada em polietileno para não contaminar a solução e impedir o ataque do ácido fluorídrico ao aço inoxidável. Para unir todos os componentes foi confeccionado flange em alumínio, sendo trespassado por ele o eletrodo peça, o qual foi fixado utilizando parafuso de aço inox, um parafuso de nylon teve como função travar a amostra no dispositivo porta-amostra feito na liga Ti-6Al-4V , a figura 8 exemplifica os componentes utilizados.

Figura 7: Máquina EDM por Penetração convencional



Fonte: Próprio Autor.

Figura 8: Componentes utilizados para usinagem.



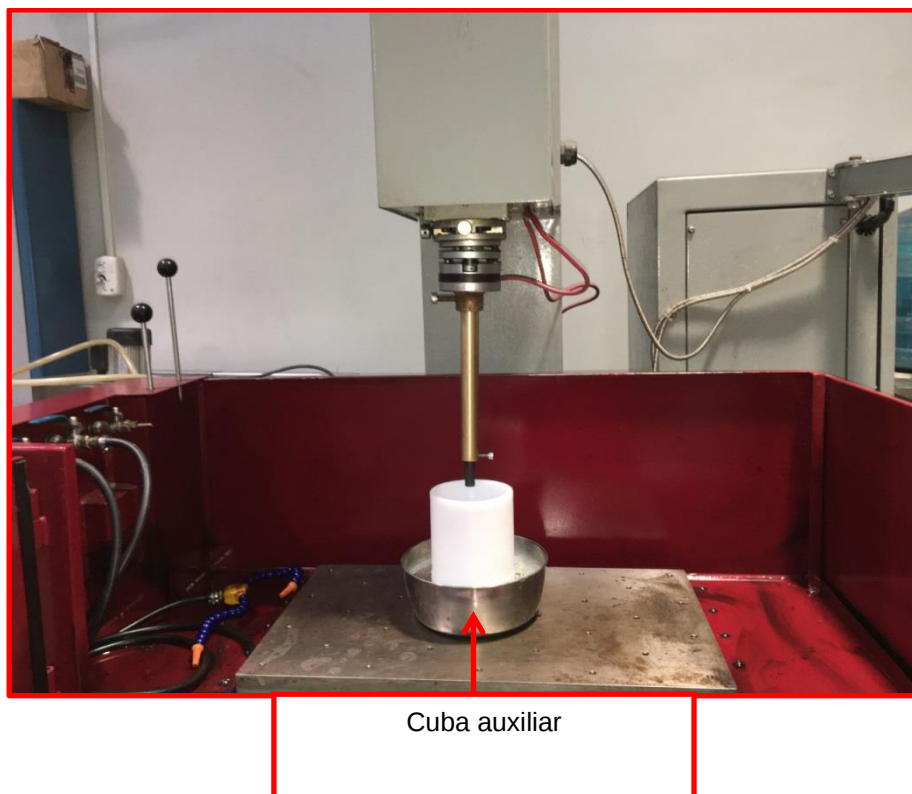
(a) Flange em alumínio; (b) cuba de polietileno; (c) eletrodo porta amostra; (d) parafuso de fixação do flange; (e) parafuso de fixação das amostras em nylon.

Fonte: Próprio Autor.

A necessidade da confecção destes componentes foram ajustes para impedir a contaminação da solução utilizada como fluido dielétrico, pelo óleo e água presentes na máquina. Foi utilizada grafita como eletrodo ferramenta, em formato cilíndrico, de comprimento igual a 50 mm e diâmetro de 15 mm, a figura 9 demonstra o posicionamento do conjunto para usinagem. Sendo este material escolhido para evitar a contaminação das superfícies usinadas, tendo como objetivo a não interferência de impurezas nos ensaio 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 a realização de experimentos preliminares e estão mostrados na tabela 6. 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 9: Posicionamento do conjunto para usinagem por EDM



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 6: Parâmetros de usinagem por descargas elétricas

Parâmetros	Polaridade Positiva	Polaridade Negativa
Tensão	75 V	75 V
Corrente	40 A	40 A
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 (gap)	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	900s	900s

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

Fonte: Próprio autor.

O fluido dielétrico no processo EDM para enriquecimento superficial constituiu-se da solução mista contendo ácido fosfórico e ácido fluorídrico. A solução foi preparada por meio da utilização de 0,2 Mol de H_3PO_4 , 0,2% (m/m) de HF em água deionizada.

4.5 Preparo das amostras para caracterização

Após passarem pelo processo de usinagem por descargas elétricas e antes de qualquer caracterização, todas as amostras foram lavadas em água corrente e limpas com álcool etílico absoluto. As amostras seccionadas transversalmente à superfície usinada foram embutidas e preparadas metalograficamente.

A preparação metalográfica foi realizada por meio de lixamento utilizando lixas nas granulometrias de #100, #200, #320, #400, # 500, #600, #1000 e #2000, nesta ordem, seguido por polimento em panos com pasta de diamante de 9 μm , 3 μm e 1 μm , nesta sequência. O ataque químico foi realizado com reagente Kroll (3mL de ácido fluorídrico, 6 mL de ácido nítrico e 91mL de água).

4.6 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-500.

Para a obtenção do valor médio de espessura do enriquecimento, 5 medições foram realizadas através da análise por MEV, ao longo da seção transversal da amostra usinada pelo processo EDM, em uma amostra distinta de cada condição.

4.7 Caracterização mecânica da camada enriquecida

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

4.7.1 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 uma amostra em cada condição, de modo a obter o valor médio da dureza para cada região típica resultante do processo EDM. A carga utilizada foi de 4,9N e o tempo de endentação foi de 20 s.

4.7.2 Rugosidade

O ensaio de rugosidade foi realizado em rugosímetro TESA *Technology*, modelo Rugosurf 2.0, nas superfícies das amostras padrão e das amostras enriquecidas pelo processo EDM, sendo uma amostra em cada condição. O *cut-off* (comprimento de amostragem) foi ajustado para 0,8 mm e o número de *cut-off* utilizado foi 4. Foram medidos os parâmetros de rugosidade em Ra e Rz em 5 posições aleatórias na superfície. Com base nos valores obtidos a média aritmética foi calculada.

4.8 Caracterização da molhabilidade- Ensaio de ângulo de contato

A superfície usinada foi caracterizada por meio do ensaio de ângulo de contato realizado no equipamento medidor de ângulo, marca Krüss GMBH, modelo DSA 100. 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 3µL e três medições foram feitas em cada condição, a fim de se obter o valor médio do ângulo de contato entre o líquido e a superfície.

4.9 Caracterização da bioatividade por 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, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄, MgCl₂. 6H₂O, CaCl₂, Na₂SO₄ em água deionizada, tamponamento para pH 7,4 e utilização do tampão (CH₂OH)₃CNH₂ (TRIS) e HCl à temperatura de 36,5 °C (KOKUBO et al., 1990; KOKUBO ; TAKADAMA, 2006).

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

- 1) Colocou-se 750 mL de água deionizada em béquer de polipropileno de 1000mL. Colocou-se o béquer em regime de agitação mecânica com aquecimento, mantendo a solução a $\pm 36,1$ °C durante todo o processo.
- 2) Pesou-se em balança analítica e adicionou-se cada reagente na ordem mostrada na tabela 8. A adição do próximo reagente 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 de solução de HCl.
- 4) Após o ajuste do pH, transferiu-se a solução para o balão volumétrico de 1000 mL, 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, 2 amostras de cada condição padrão, usinada em polaridade positiva e polaridade negativa foram colocadas em recipientes individuais de polipropileno com tampa, imersas em solução de SBF e mantidas em estufa à temperatura de (37 ± 1) °C. Metade das amostras de cada

condição, ou seja, metade das amostras foram retiradas do meio de imersão após 7 dias e o restante foi retirado após 28 dias.

Tabela 7 Reagentes para preparação de 1 L 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

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

Fonte: KOKUBO; TAKADAMA, 2006 (adaptada).

Os corpos de prova foram colocados em tubos tipo falcon de 20 mililitros, sendo colocados 10 ml de solução do SBF em cada tubo de ensaio, recobrimo a amostra por completa. É salientado que os tubos foram esterilizados em autoclave antes da realização do ensaio.

Ao fim de cada tempo estabelecido, as amostras foram retiradas da imersão, secas ao ar e pesadas em balança analítica com resolução de quatro casas decimais (0.0001 g) sucessivas vezes até a estabilização da massa. O objetivo desse passo foi detectar a variação de massa das amostras causada pela deposição da apatita na superfície e realizar comparação semi-quantitativa nas três condições estudadas.

Concluído o período do ensaio de imersão as amostras foram caracterizadas por MEV e EDS, no intuito de detectar a morfologia e a composição química de produtos de deposição proveniente da solução.

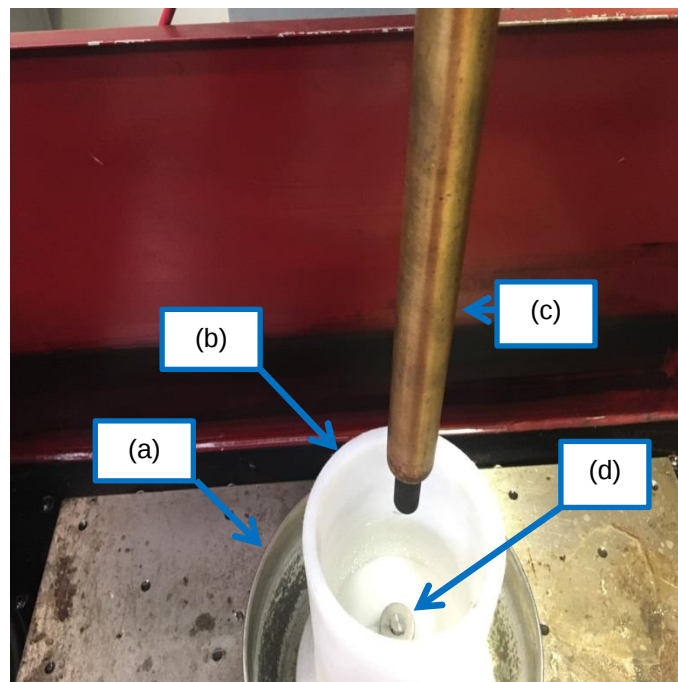
4.10 Análise Estatística

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 a fim de verificar a influência do tratamento superficial e polaridades diante da análise da profundidade do enriquecimento superficial, dos ensaios de dureza, rugosidade, ângulo de contato e imersão em SBF. Diferenças foram consideradas significativas para valores de probabilidade de significância (p) menores do que 0,5, ou seja, grau de confiabilidade (α) igual a 0,5. Todos os dados foram plotados e analisados estatisticamente por meio do *software* comercial *Microsoft Excel 2010*.

4.11 Adaptação do equipamento para usinagem por descargas elétricas

As adaptações utilizadas permitiram a usinagem das amostras de titânio com o objetivo de enriquecimento superficial. Na figura 10 pode-se observar o porta-eletrodo ferramenta em cobre, com o eletrodo de grafita fixado, a cuba auxiliar em aço inoxidável, a cuba de polietileno para usinagem foi utilizada para evitar a contaminação do fluido dielétrico com os elementos químicos da cuba feita em aço inox, na imagem pode ser visualizada a amostra fixada no eletrodo peça porta-amostra.

Figura 10: Adaptações utilizadas no equipamento EDM



(a) Cuba de proteção; (b) Cuba de polietileno; (c) Porta-eletrodo ferramenta; (d) Porta-amostra.

Fonte: Próprio Autor.

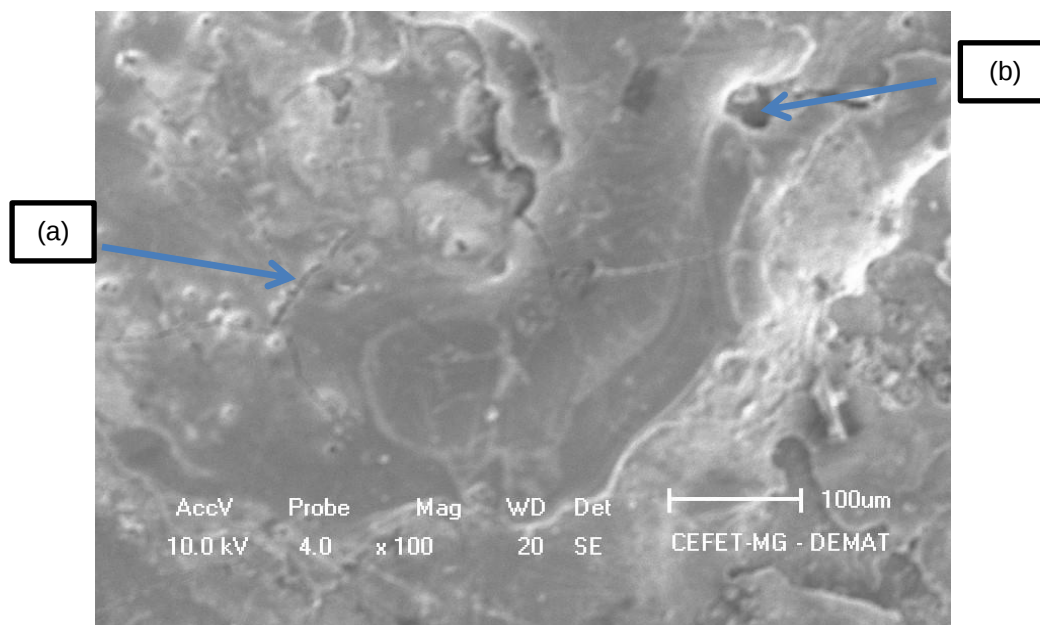
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

5.1 Análise da morfologia das superfícies tratadas

Nas figuras 11 e 12 estão apresentadas as topografias das superfícies tratadas pelo processo EDM, ou seja, usinadas com a utilização da solução de ácido fosfórico e ácido fluorídrico como fluido dielétrico. A polaridade positiva utilizada resultou em alguns poros superficiais, com trincas na superfície. Enquanto com o uso da polaridade negativa no eletrodo ferramenta houve a formação de poros e crateras uniformes.

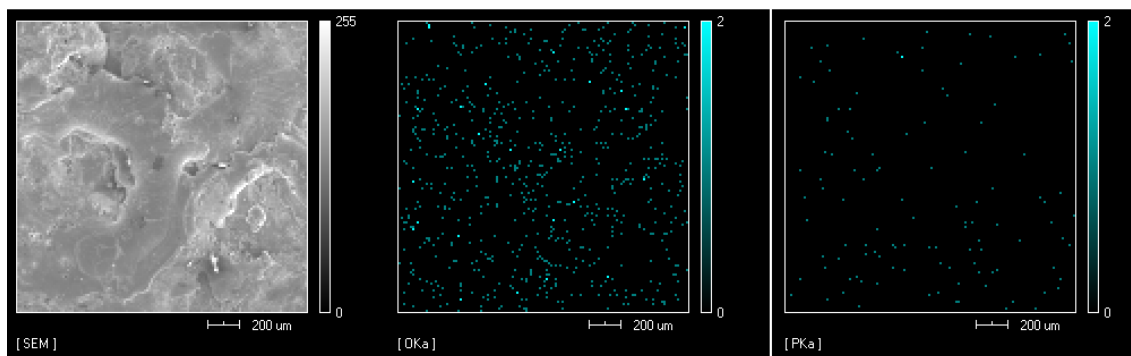
Figura 11: Imagem (MEV) da superfície da liga Ti-6Al-4V modificada por EDM usinada na polaridade positiva



(a) Trinca; (b) Poro.

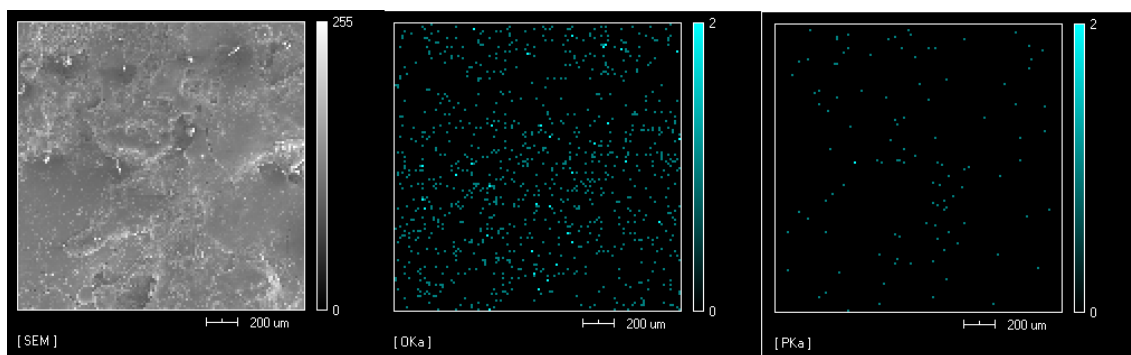
Fonte: Próprio Autor.

Figura 13: Mapeamento elementar por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada na polaridade positiva pelo processo EDM



Fonte: Próprio Autor.

Figura 14: Mapeamento elementar por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada na 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 oxigênio do que fósforo nas superfícies usinadas com as polaridades positiva e negativa. Entretanto a usinagem com a polaridade positiva obteve pior usinabilidade, pelo fato da solução entrar em ebulição constante durante o processo.

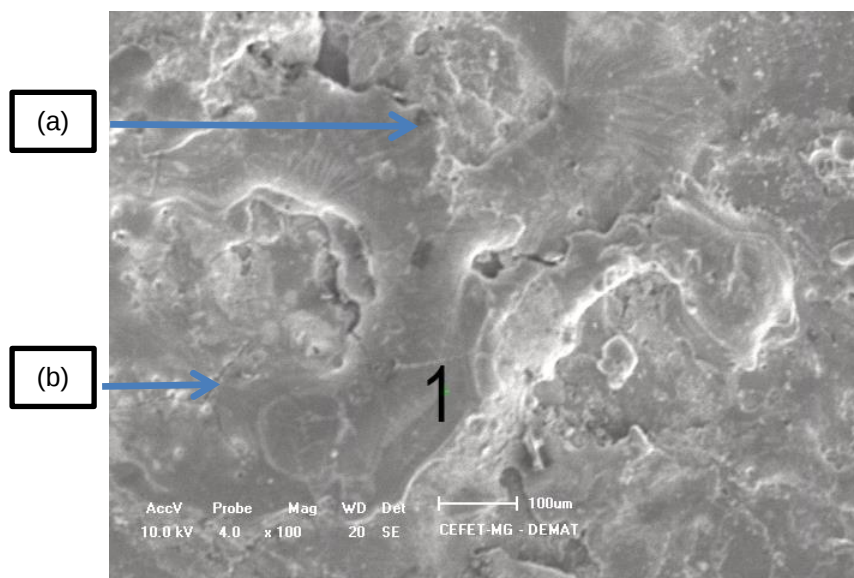
O resultado da usinagem com a polaridade negativa foi devido à direção da aceleração dos íons para a polaridade utilizada, ou seja, quando o eletrodo ferramenta apresenta a polaridade negativa e o eletrodo peça a polaridade positiva, os íons de oxigênio e fósforo, de polaridade negativa são acelerados em direção ao catodo, no caso a peça, o que explica sua presença na

superfície das amostras. A teoria da ionização por impacto explica que os elétrons liberados no catodo se aceleram e colidem com as moléculas do dielétrico, favorecendo a liberação de mais elétrons e íons positivos, iniciando uma reação de alta energia (SANTOS, 2013).

No caso da polaridade com o eletrodo ferramenta positivo, o corte na superfície da peça é mais profundo, havendo assim desgaste do eletrodo de grafita, e cavidades mais profundas e largas na superfície da peça.

Em análise, observa-se na figura 15, a superfície de uma das amostras enriquecidas pelo processo EDM com polaridade positiva, a superfície com poros e trincas. Análise elementar pontual na região foi realizada e o espectro de EDS pode ser visto na figura 16. O ponto 1 revelou que a composição química é na sua maioria carbono e oxigênio, os elementos titânio e alumínio são constituintes da liga. O carbono é possivelmente do eletrodo de grafita.

Figura 15: Imagem (MEV) da superfície enriquecida com carbono e oxigênio pelo processo EDM na polaridade positiva



(a) Poro; (b) Trinca.

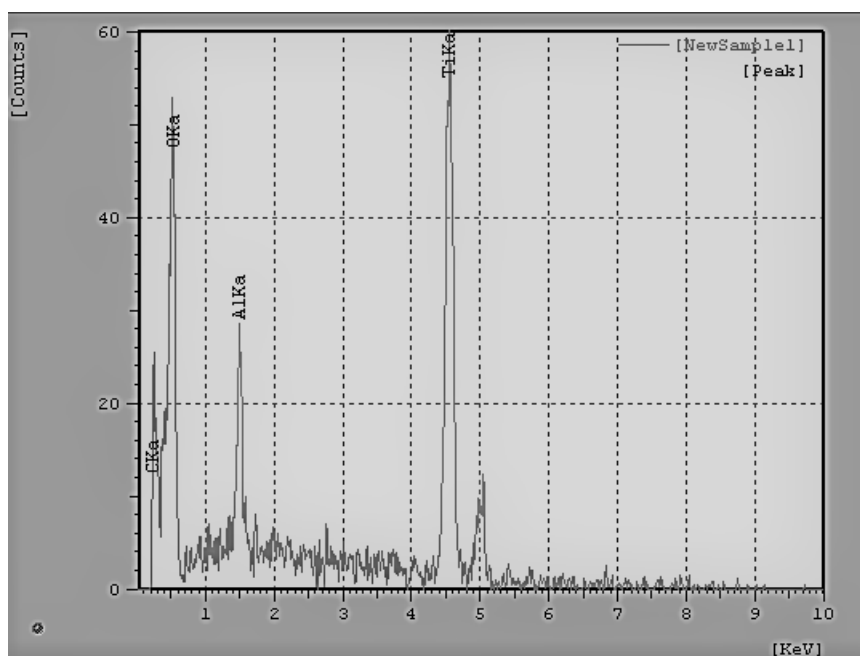
Fonte: Próprio Autor.

A presença de oxigênio na superfície da amostra acredita-se que tenha uma ligação com o fluido dielétrico, pois o elemento fósforo não aparece na

superfície da peça, uma vez que nesta situação o catodo era o eletrodo ferramenta de grafita, sabendo-se que o fósforo apresenta a valência de -3 , estando este presente apenas de forma espaçada no mapa elementar.

Em relação à superfície enriquecida na polaridade negativa, nota-se pela análise da figura 17 que os poros e crateras estão organizados, com algumas trincas. Análise elementar pontual foi realizada na região do ponto 1, o espectro de EDS pode ser visto na figura 18, é possível considerar que a superfície apresenta oxigênio e fósforo como enriquecimento.

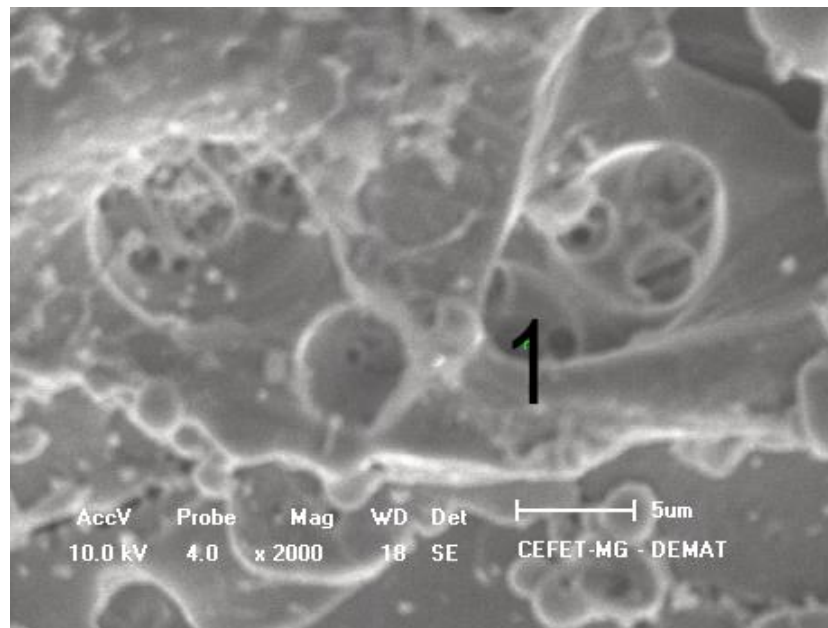
Figura 16: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto 1, assinalado na figura 15



Carbono: Eletrodo Ferramenta; Oxigênio: Fluido Dielétrico; Alumínio e Titânio: Liga Ti-6Al-4V.

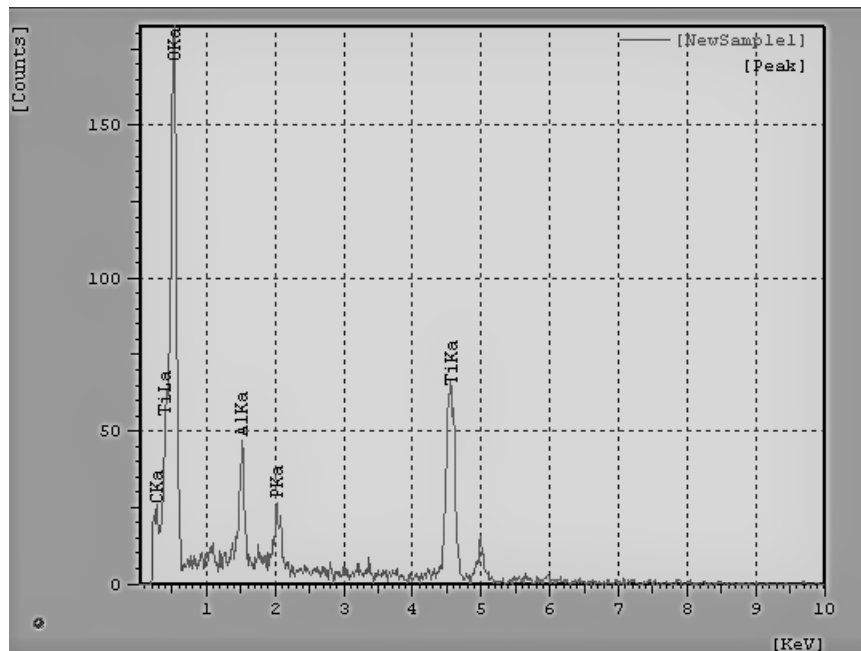
Fonte: Próprio Autor.

Figura 17: Imagem (MEV) da superfície enriquecida com oxigênio e fósforo pelo processo na polaridade negativa



Fonte: Próprio Autor.

Figura 18: Espectro elemental de EDS correspondente ao ponto 1, assinalado na figura 17

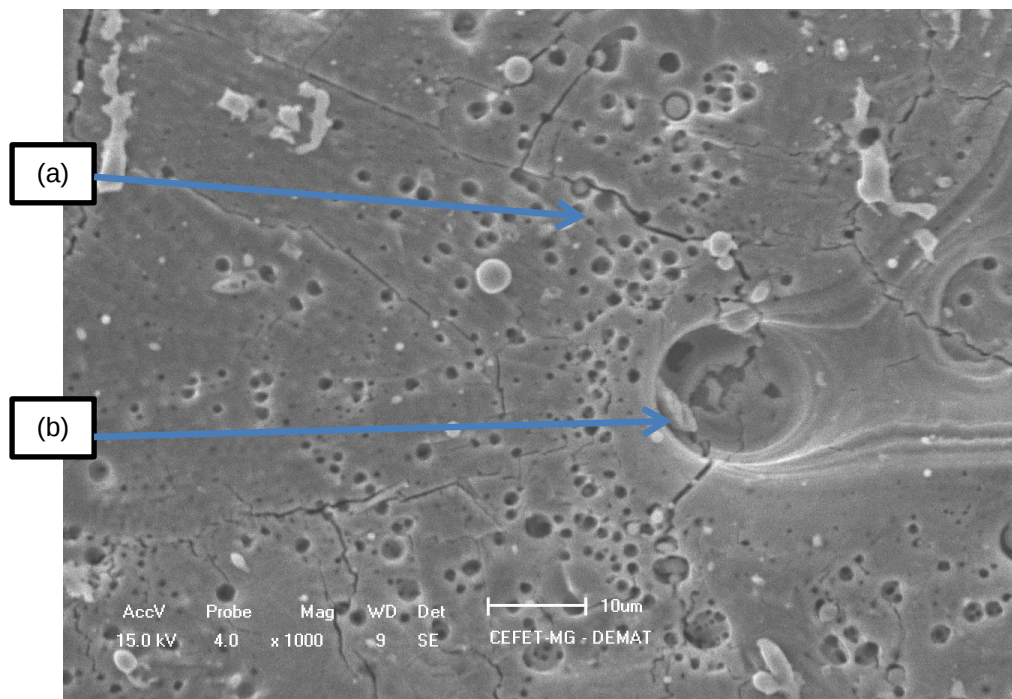


Carbono: Eletrodo Ferramenta; Oxigênio e Fósforo: Fluido Dielétrico; Alumínio e Titânio: Liga Ti-6Al-4V.

Fonte: Próprio Autor.

Nas figuras 17 e 19 é possível analisar a formação de poros e crateras na superfície, algumas trincas do processo podem ser visualizadas na imagem. A análise EDS com o mapa pontual demonstra a presença do oxigênio na superfície, em conjunto com os elementos titânio, alumínio, constituintes da liga. É importante salientar que os resultados dos espectros elementares, obtidos a partir das amostras usinadas nas polaridades positiva e negativa não apresentaram o elemento vanádio nas superfícies estudadas, já que o óxido de vanádio esta relacionado com inflamações no sistema respiratório (MANSUR H. S. et al., 2012).

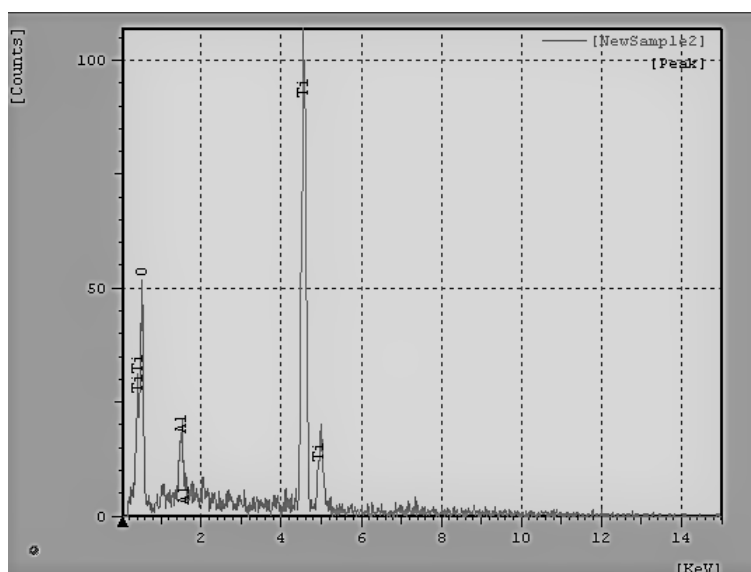
Figura 19: Imagem (MEV) de superfície enriquecida com fósforo e oxigênio pelo processo EDM na polaridade negativa



(a) Poros; (b) Crateras.

Fonte: Próprio Autor.

Figura 20: Espectro elemental de EDS, correspondente a região da figura 19



Oxigênio: Fluido Dielétrico; Alumínio e Titânio: Liga Ti-6Al-4V.

Fonte: Próprio Autor.

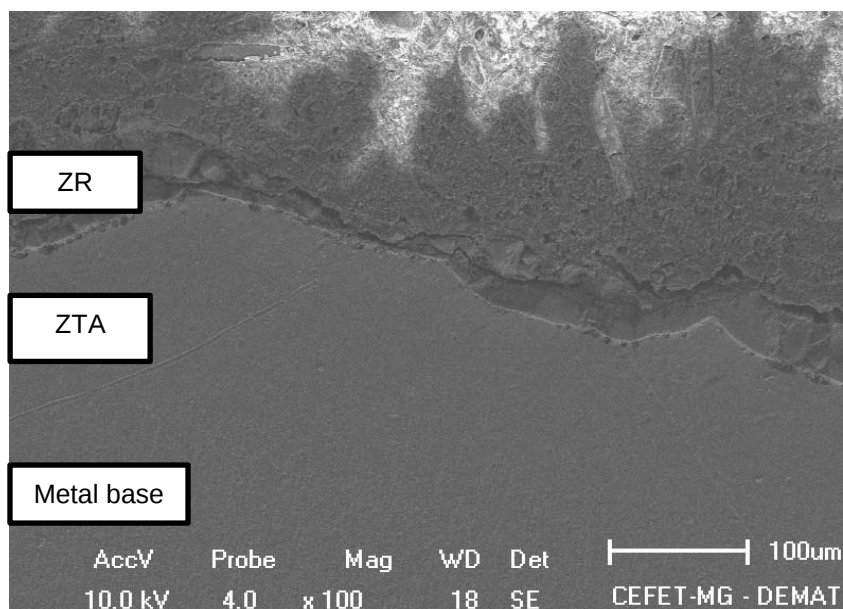
Portanto, pode-se novamente considerar a presença do oxigênio na superfície da liga, em conjunto com fosfato. O oxigênio é referente ao fluido dielétrico do ácido fosfórico, como a camada de óxido formada na superfície do titânio. Estudos têm mostrado a presença do óxido TiO_2 como forma de revestimento sobre a superfície de implantes metálicos, responsável pela melhora no processo de osseointegração. Prakash et al. (2015) a técnica EDM é uma técnica potencial para produzir superfícies biocompatíveis, não necessita de preparação prévia da superfície antes do processo e converte a superfície em uma camada de óxido de espessura controlada, o que faz com que aumente a biocompatibilidade da superfície do substrato e forneça um melhor veículo para ligação celular e crescimento. A performance do eletrodo de grafita foi investigada em uma usinagem da liga Ti-6Al-4V através do processo EDM. Os melhores resultados foram obtidos com o eletrodo ferramenta apresentando polaridade negativa, e o TiC foi encontrado na camada refundida. Esta pesquisa seguiu metodologia semelhante ao presente trabalho.

5.3 Análise química da seção transversal das amostras enriquecidas

As seções transversais das amostras enriquecidas pelo processo EDM são mostradas na figura 21 e 22. Nela estão destacadas as duas regiões tipicamente produzidas pelo processo – Zona ressolidificada (ZR), zona termicamente afetada (ZTA).

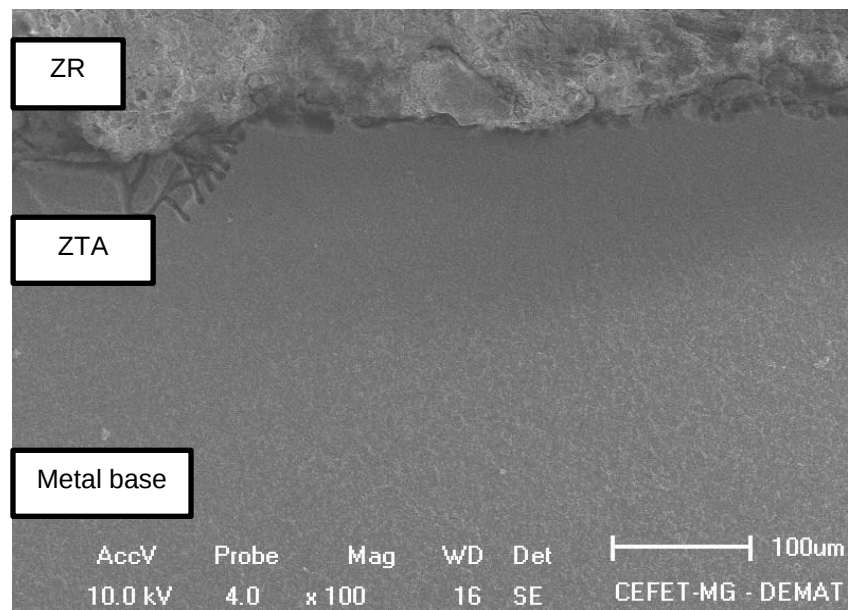
As análises dos mapeamentos elementares por EDS das seções transversais, especificamente da zona ressolidificada são mostradas nas figuras 23 e 24 nas duas polaridades utilizadas no processo de enriquecimento.

Figura 21: Imagem (MEV) das seção transversal da amostra Ti-6Al-4V enriquecida superficialmente pelo processo EDM na polaridade positiva



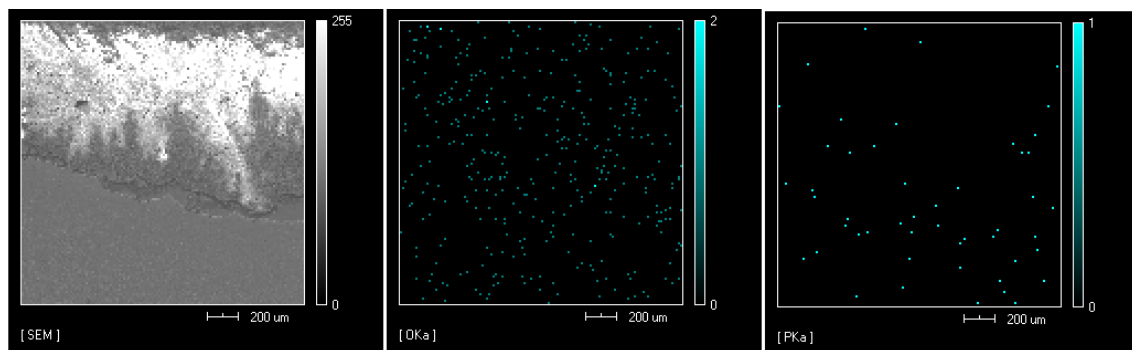
Fonte: Próprio Autor.

Figura 22: Imagem (MEV) das seção transversal da amostra Ti-6Al-4V enriquecida superficialmente pelo processo EDM na polaridade negativa



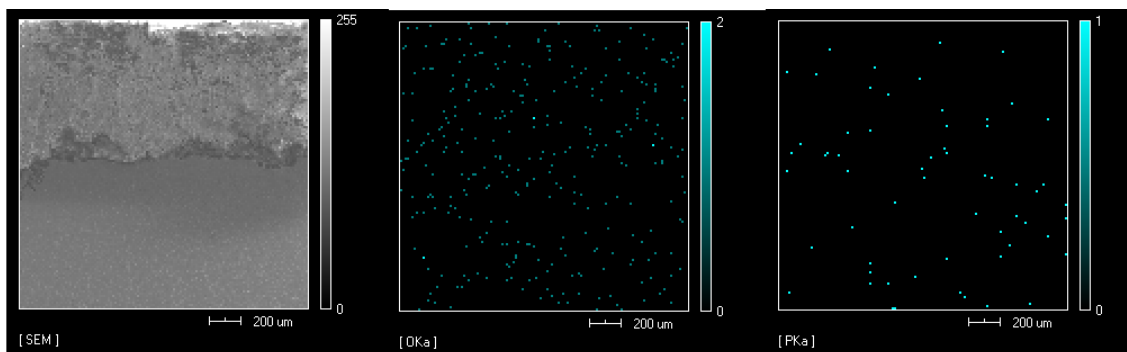
Fonte: Próprio Autor

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



Fonte: Próprio Autor.

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



Fonte: Próprio Autor.

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

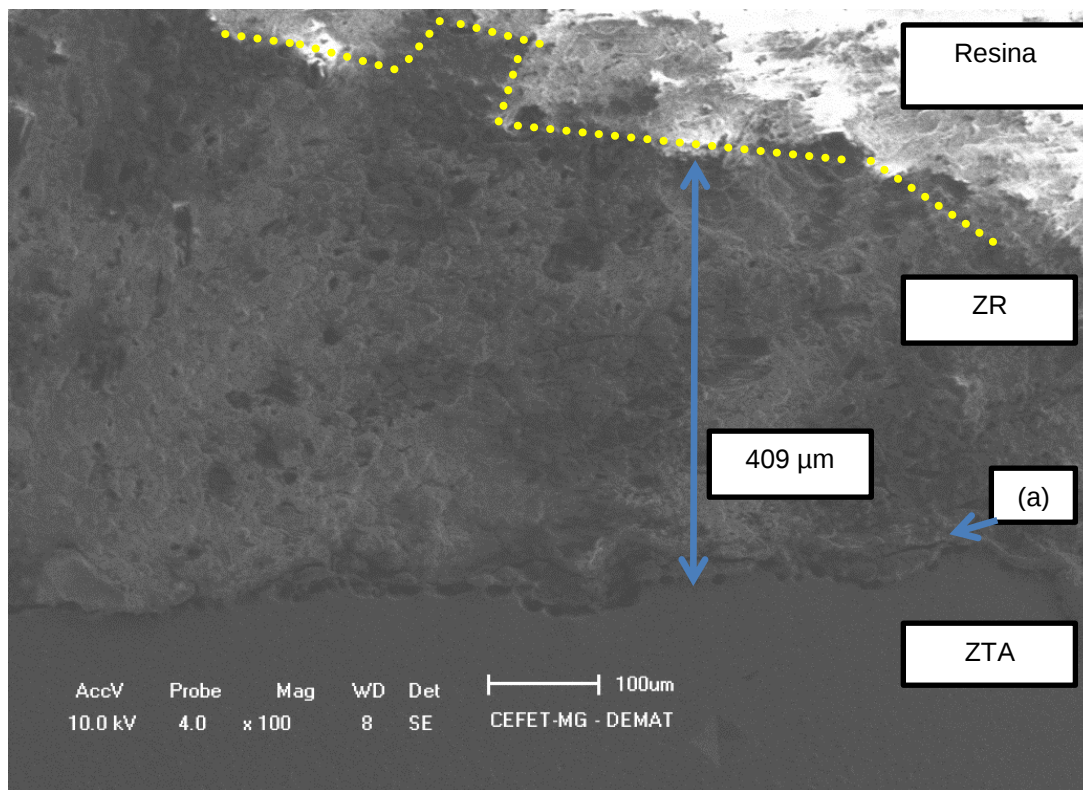
Nota-se, semi-quantitativamente, presença equivalente de oxigênio e fósforo nas duas polaridades de usinagem.

5.4 Profundidade do enriquecimento

As espessuras das zonas ressolidificadas foram obtidas por MEV. O valor médio de espessura encontrado para amostras enriquecidas na polaridade positiva foi de $(247,6 \mu\text{m} \pm 42,54)$. Já amostras enriquecidas com a utilização da polaridade negativa apresentaram espessura média de $(481,8 \mu\text{m} \pm 58,10)$. 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 ressolidificada. A análise estatística dos valores obtidos mostrou que houve diferença significativa entre as polaridades estudadas e o grupo controle ($p < 0,5$), ou seja, o processo de usinagem exerceu papel crucial na profundidade de enriquecimento obtida. Na

figura 25 é ilustrada uma mensuração da espessura dessa região em uma amostra usinada com polaridade negativa.

Figura 25: Imagem (MEV) da seção transversal de amostra usinada na polaridade negativa pelo processo EDM



(a) Micro-trinca.

Fonte: Próprio Autor.

Nota-se 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 do material (STEVENSON, 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 dos parâmetros de processo e realização de tratamentos térmicos após usinagem.

5.5 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 8 estão mostrados os valores médios obtidos em HV para cada região e seus respectivos desvios padrões, segundo as polaridades utilizadas na usinagem.

Tabela 8: Resultados dos perfis de Microdureza Vickers (em HV) de amostras de Ti-6Al-4V usinadas por EDM

Regiões	Polaridade positiva	Polaridade negativa
	Média ± DP	Média ± DP
ZR	352 ± 5,2	315 ± 6,2
ZTA	345,3 ± 13,4	326,6 ± 11,2
Metal base	337 ± 10,5	322 ± 9,2

Fonte: Próprio Autor.

Nota-se a ocorrência de um discreto endurecimento na zona ressolidificada em conjunto com a zona termicamente afetada em relação ao metal base na amostra usinada com polaridade positiva. Uma discreta redução da dureza na zona ressolidificada e zona termicamente afetada em relação ao metal base na amostra usinada com a polaridade negativa.

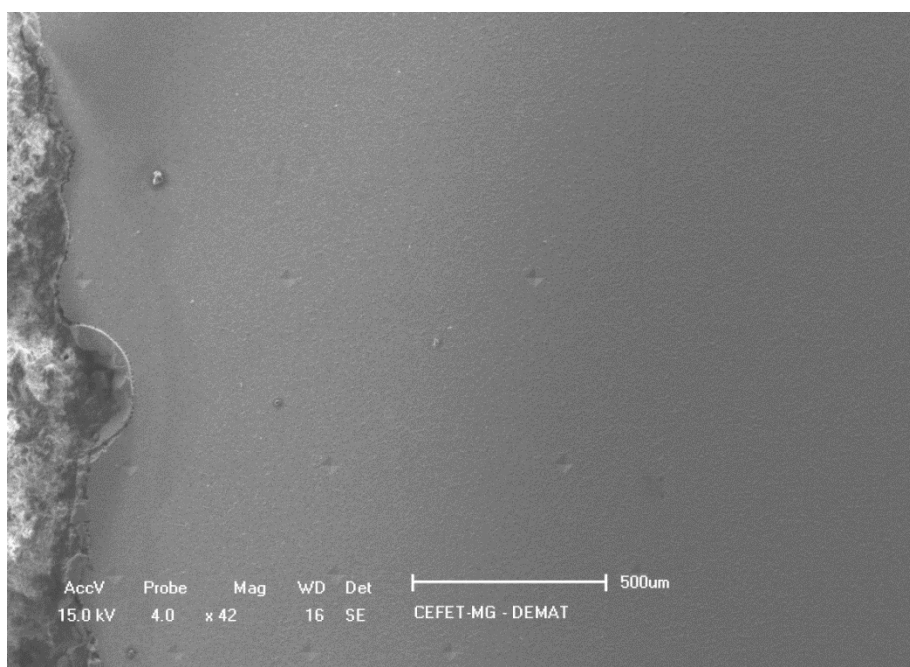
A análise estatística mostrou que houve diferença entre os valores de dureza encontrados para ZR e ZTA ($p < 0,5$), para as amostras usinadas na polaridade positiva e negativa, em comparação ao metal base.

Na figura 26 estão mostrados perfis de microdureza Vickers da amostra usinada em polaridade negativa. Observa-se que as endentações deixadas na zona ressolidificada são similares a aquelas presentes na zona termicamente afetada e metal base, indicando uma dureza similar nestas regiões. A redução da dureza na zona ressolidificada e zona termicamente afetada pode ser relacionada ao flúor presente no HF, fazendo com que a superfície fique com

um aspecto poroso, pois acredita-se que essa superfície possa promover a bioadesão celular.

Os primeiros óxidos anódicos auto-organizados no titânio foram registrados usando eletrólitos de ácido crômico contendo ácido hidrófluorídrico por Zwilling et al. (1999), o trabalho demonstrou camadas de poros organizados apresentando diâmetros com cerca de 500 nm. Assim foi reconhecido que uma pequena adição de flúor no eletrólito pode formar estruturas de óxidos auto-organizadas (SCHMUKI et al., 2011).

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



Fonte Próprio Autor.

5.6 Análise de rugosidade

As rugosidades médias – Rugosidade média aritmética Ra e Rugosidade Rz, rugosidade média real – obtidas para amostras de titânio padrão e as amostras enriquecidas nas polaridades positiva e negativa são mostradas na tabela 9.

Tabela 9: Rugosidades médias (Ra e Rz) e desvio padrão das superfícies nas três condições estudadas

Índices	Metal base	Positiva	Negativa
Ra (μm)	0,935 $\pm$ 0,345	11,42 $\pm$ 1,73	14,60 $\pm$ 1,55
Rz (μm)	4,305 $\pm$ 0,311	54,51 $\pm$ 6,43	79,63 $\pm$ 11,13

Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que as amostras de titânio usinadas pelo processo EDM apresentam valores de rugosidade Ra e Rz significativamente superiores aos apresentados pelas amostras do metal base, 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 polaridades positivas. A análise estatística mostrou que houve diferenças significativas entre as amostras padrão e usinadas ($p < 0,5$), entre as polaridades positiva e negativa para Ra houve pouca discrepância. Em relação aos valores de Rz na polaridade negativa, foram superiores à polaridade positiva. 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 da 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, o 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).

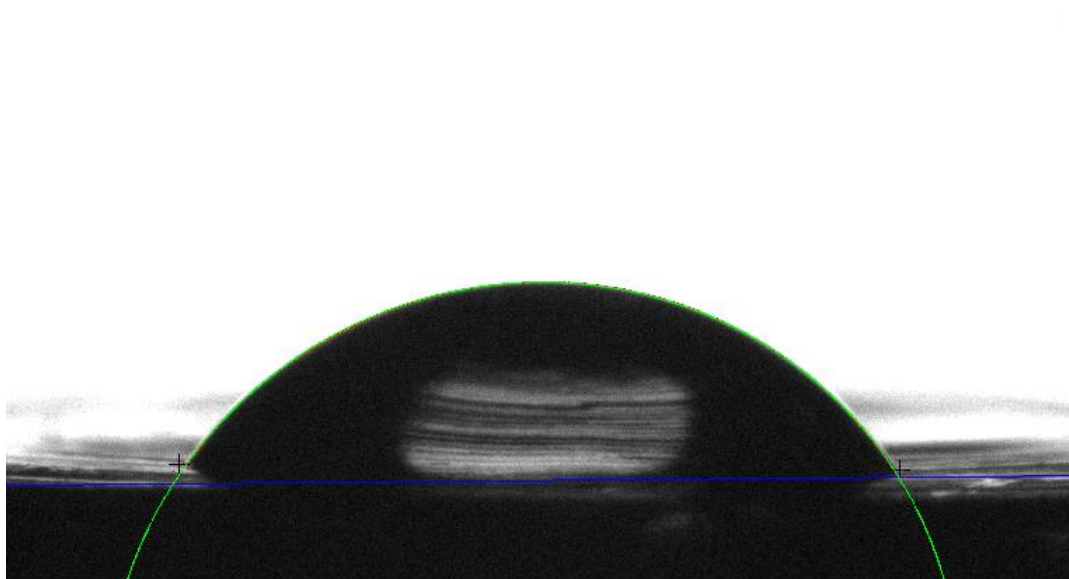
A rugosidade da superfície de um implante metálico e sua uniformidade nas direções horizontais e verticais influencia de forma favorável em relação ao travamento mecânico do implante aos tecidos. Várias hipóteses considerando os mecanismos de respostas celulares à topografia de superfície foram propostas em uma revisão por (ANSELME et al., 2010).

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.

5.7 Análise de ensaio de ângulo de contato

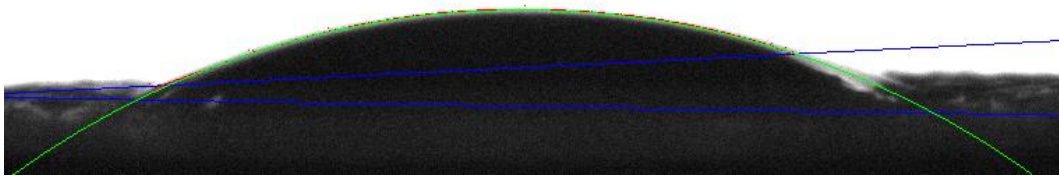
As imagens obtidas no ensaio de ângulo de contato estão mostradas na figura 27, 28 e 29. Como padrão, a superfície não enriquecida apresenta ângulo de contato médio de $(57,06^\circ \pm 0,837)$. A superfície enriquecida com a polaridade positiva apresenta média de $(27,03^\circ \pm 4,69)$. As amostras de superfícies usinadas em polaridade negativa apresentam $(31,7^\circ \pm 1,23)$.

Figura 27: Ângulo de contato em superfície da liga de titânio padrão (ângulo da amostra $57,6^\circ$)



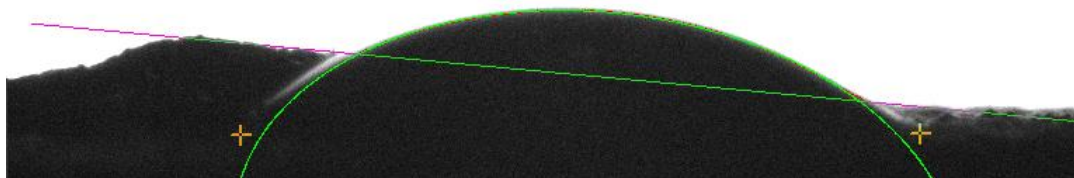
Fonte: Próprio Autor.

Figura 28: Ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade positiva ângulo da amostra (32,4°)



Fonte: Próprio Autor.

Figura 29: Ângulo de contato em superfície de titânio usinada em polaridade negativa ângulo da amostra (31,4 °)



Fonte: Próprio Autor.

A análise estatística dos valores de ângulo de contato obtidos para as amostras padrão e usinadas demonstrou diferença significativa ($p < 0,5$) entre as condições estudadas, ou seja, o tratamento superficial da amostra por meio de

processo EDM desempenhou papel crucial na diminuição observada do ângulo de contato. Os resultados podem ser avaliados a partir da tabela 10.

Tabela 10: Ângulo de contato com a água em média e desvio padrão nas três condições estudadas

Metal	base	Polaridade	Positiva	Polaridade	Negativa
57,06 °	±0,837 °	27,03°	±4,69 °	31,7°	± 1,23°

Fonte: Próprio Autor.

A superfície usinada na polaridade positiva apresenta, portanto, maior molhabilidade em relação à superfície padrão. Apresenta ângulo de contato com a água inferior a superfície com polaridade negativa, entretanto um desvio padrão maior entre suas amostras, levando a crer que as duas superfícies apresentam molhabilidade similares, apresentando ângulos de contato com a água próximos dos 30°.

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 à 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.

Logo a superfície sem tratamento possui um caráter de molhabilidade moderada que é entre 48-62 °, após a usinagem apresenta um caráter

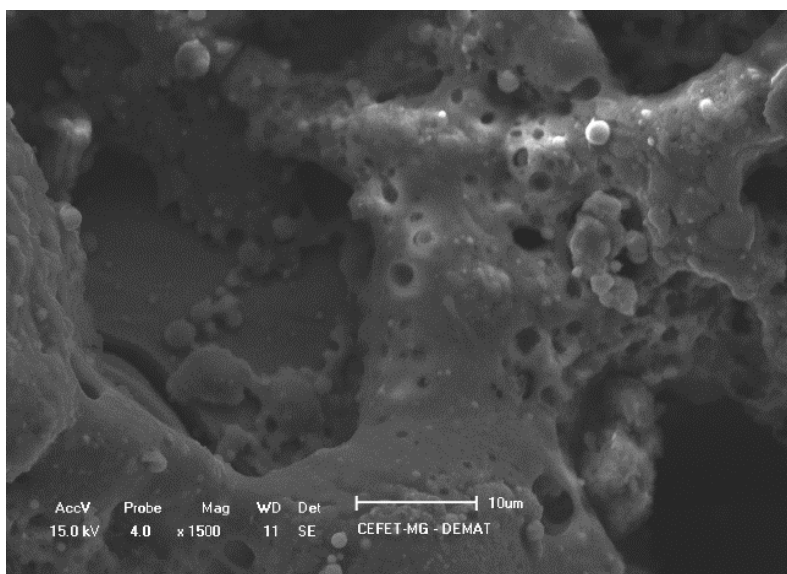
hidrofílico que é considerado abaixo dos 35° de ângulo de contato com a água, para as amostras usinadas na polaridade positiva e negativa (MENZIES; JONES, 2010).

5.8 Análise dos resultados do ensaio de SBF

5.8.1 Caracterização Química e Morfológica

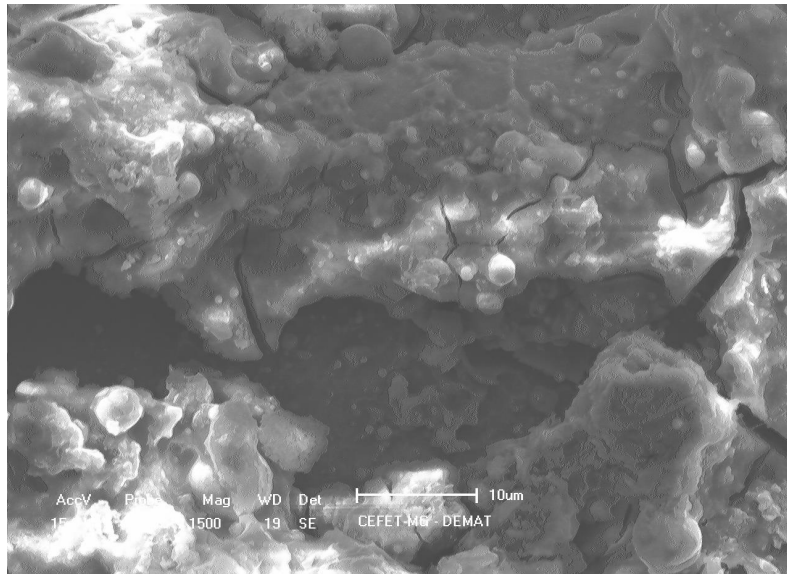
Amostras usinadas em polaridade positiva apresentaram depósitos superficiais de apatita após ensaio de imersão de SBF observados nas figuras 30 e 31, estes depósitos, indicados nas imagens, apresentam formatos poligonais característicos dos depósitos de apatita encontrados na literatura após os mesmos tipos de ensaios (KOKUBO et al., 2004; CRUZ et al., 2016; SHOUJIE et al., 2017). Através da análise das imagens, nota-se que a amostra ensaiada por 28 dias apresenta mais depósitos espalhados pela superfície em comparação com amostra ensaiada por 07 dias.

Figura 30: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade positiva após imersão em SBF por 7 dias



Fonte: Próprio Autor.

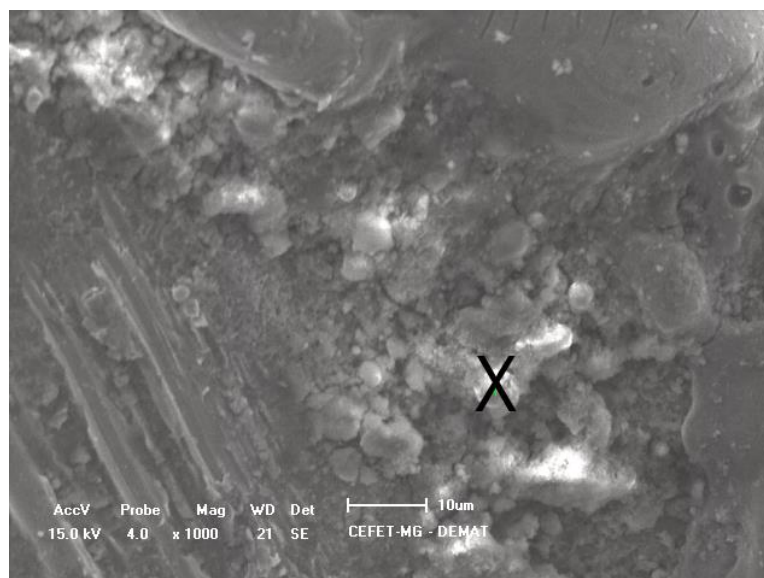
Figura 31: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade positiva após imersão em SBF por 28 dias



Fonte: Próprio Autor.

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

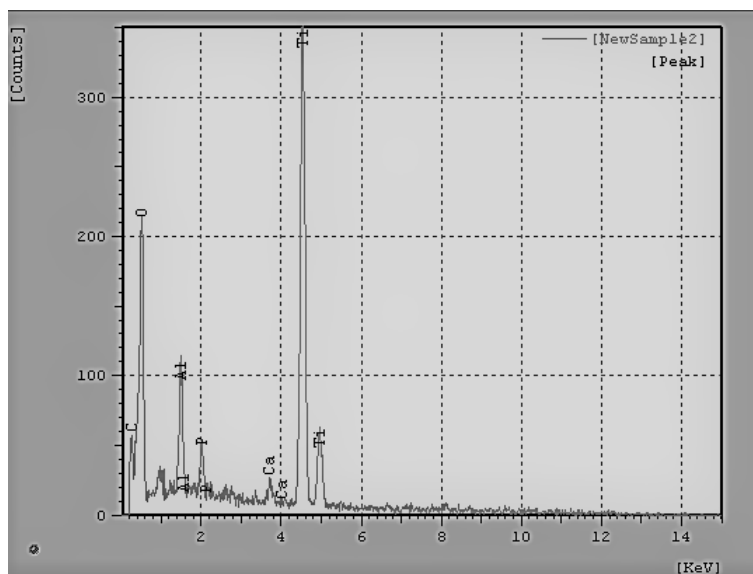
Figura 32: Imagem (MEV) Depósitos de apatita vistos em imagem indireta após imersão em SBF- 28 dias



Fonte: Próprio Autor.

Na figura 32 pode-se avaliar superfície formada pelo processo EDM, com formações de precipitado, no caso apatita, obliterando alguns dos poros e sendo depositados na região, comprovada através de análise de EDS do ponto assinalado. O espectro elementar está apresentado na figura 33, apresentando elementos cálcio e fósforo na região assinalada, estes que formam a apatita.

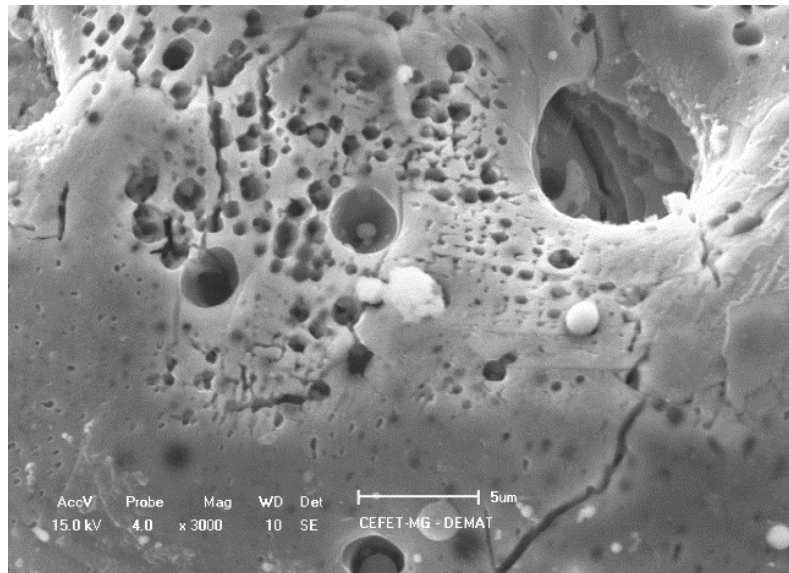
Figura 33: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 32



Fonte: Próprio Autor.

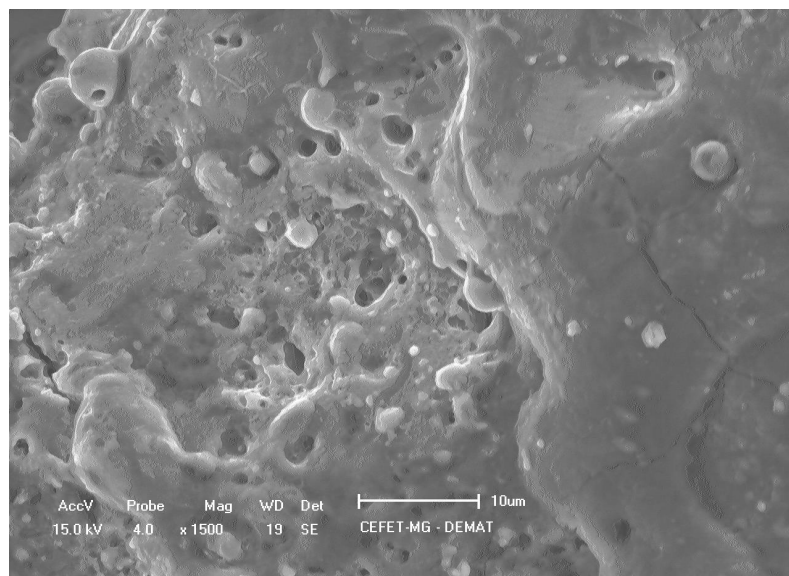
Superfícies de amostras usinadas em polaridade negativa após 7 e 28 dias de imersão em SBF estão mostradas na figuras 34 e 35, respectivamente. As amostras ensaiadas por 28 dias apresentam maior quantidade de depósitos na superfície da amostra.

Figura 34: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade negativa após imersão em SBF por 7 dias



Fonte: Próprio Autor.

Figura 35: Imagens (MEV) dos depósitos de apatita formados sobre superfícies usinadas em polaridade negativa após imersão em SBF por 28 dias

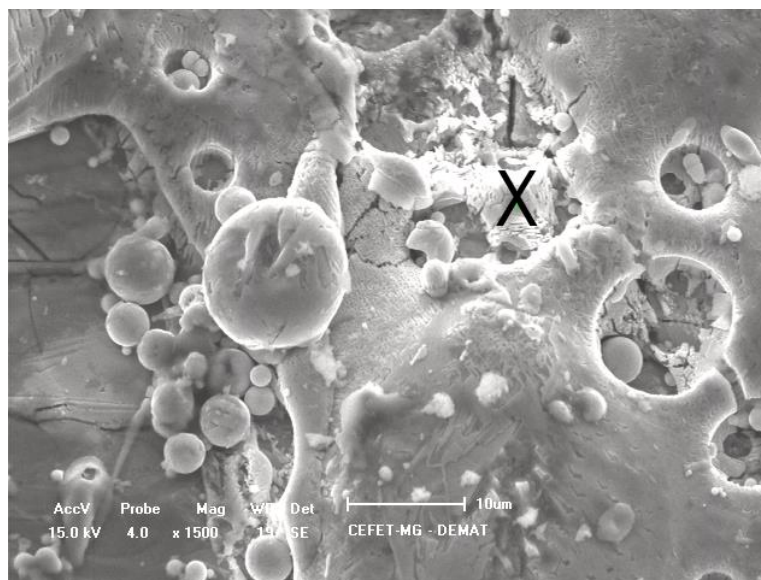


Fonte: Próprio Autor.

Imagem direta da amostra usinada em polaridade negativa e imersa por 28 dias em solução SBF está mostrada figura 36. Sendo comprovada através de

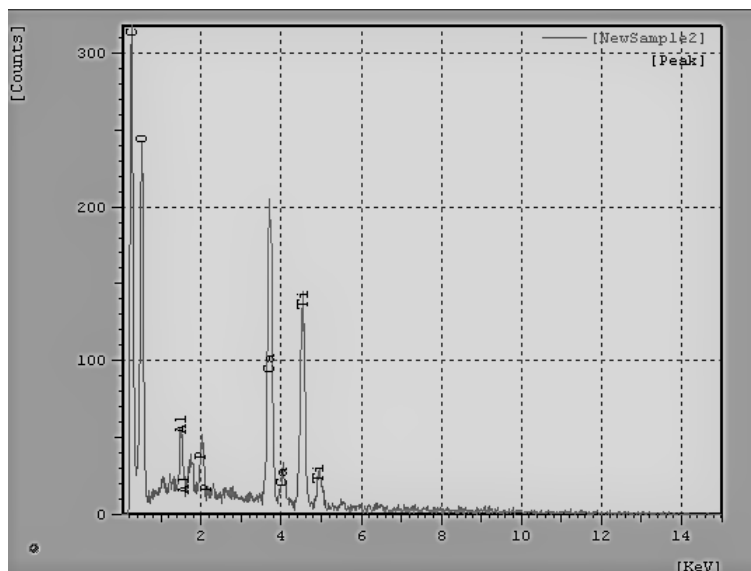
análise de EDS na figura 37, o espectro elementar da região assinalada apresenta cálcio e fósforo, formadores da apatita.

Figura 36: Imagem (MEV) Depósitos de apatita vistos em imagem direta após imersão em SBF- 28 dias



Fonte: Próprio Autor.

Figura 37: Espectro elementar de EDS correspondente ao ponto assinalado na figura 36

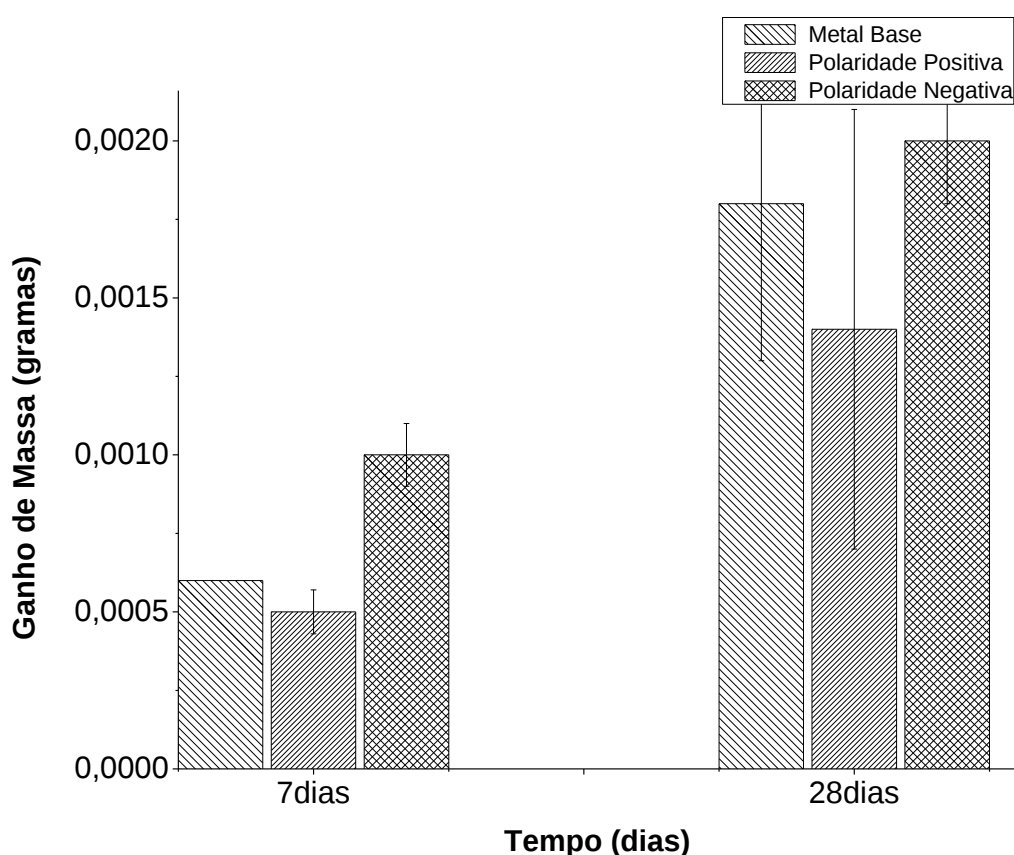


Fonte: Próprio Autor.

5.8.2 Variação da massa

Na figura 38 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 apatitas encontrados sobre as superfícies das amostras, verificados no subitem anterior.

Figura 38: Ganho de massa em (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 metal base não apresentaram diferença significativa em relação ao ganho de massa por deposição de apatita, a amostra padrão obteve um maior ganho médio. Em relação à amostra negativa em comparação com a amostra padrão, houve um ganho de massa superior em 40%, durante os primeiro 7

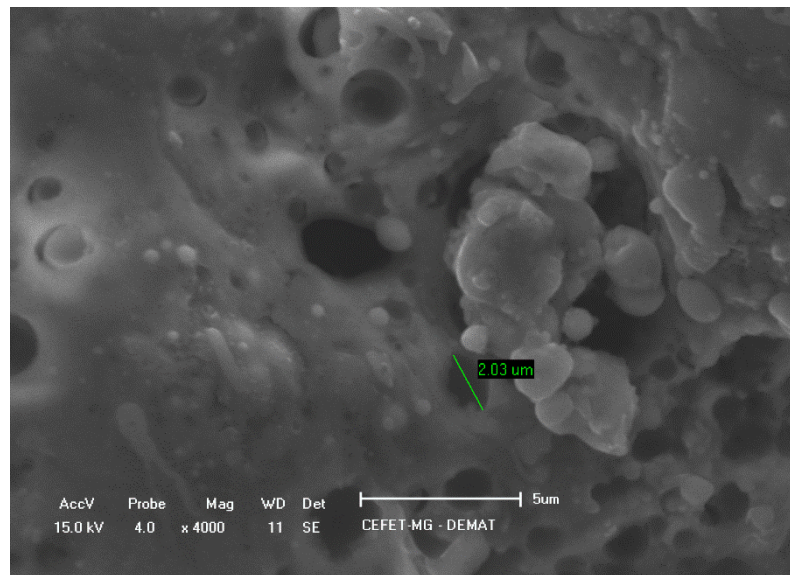
dias de imersão em SBF, demonstrando ganho considerável em relação às outras duas condições para o mesmo período.

Para o período de imersão de 28 dias, houve pequena diferença entre as condições estudadas. A amostra usinada na polaridade negativa apresentou maior ganho de massa, seguida pela amostra metal base e amostra em polaridade positiva apresentou o menor ganho de massa.

Os resultados podem ser relacionados às rugosidades das superfícies ensaiadas, ou seja, à disponibilidade de área de superfícies das amostras. Quanto maior a área superficial, maior a área disponível para formação de depósitos de apatita. Acredita-se que a diferença apresentada nos 7 dias demonstrou a diferença de superfície, principalmente em relação a amostra usinada em polaridade negativa, comparada com a amostras positiva e metal base. Entretanto por tratar-se apenas de duas amostras estudadas para imersão em 28 dias, a diferença do ganho de massa entre as amostras da polaridade negativa e padrão acabou sendo considerada pequena. Não foi possível realizar análise anova, visto que a diferença de ganho de massa foi muito pequena entre as amostras.

A imagem 39 apresenta os poros formados na superfície da amostra usinada na polaridade positiva, com uma marcação indicando o tamanho dos poros analisados na superfície.

Figura 39: Imagem (MEV) indicando o tamanho do poro obtido após o Processo EDM na polaridade positiva



Fonte: Próprio Autor.

A imagem 40 apresenta os poros formados na superfície da amostra usinada na polaridade negativa, com marcações indicando os tamanhos dos poros analisados na superfície.

Figura 40: Imagem (MEV) indicando o tamanho do poro obtido após o Processo EDM na polaridade negativa



Fonte: Próprio Autor.

Os poros formados na superfície das amostras usinadas na polaridade positiva, como assinalado na imagem 39, apresentou a medida de 2,03 μm . Os poros formados na superfície das amostras usinadas na polaridade negativa, como assinalados na imagem 40, apresentaram poros de 0,310 e 0,404 micrometros, as polaridades apresentaram tamanhos de poros adequados para os materiais serem utilizados como biomateriais, visto que as células e seus componentes celulares respondem melhor para produção óssea com superfícies apresentando tamanhos nas escalas nano e micro.

A adesão célula-substrato é baseada nas proteínas integrinas que possuem características em nanoescala, pode ser compreendido que essas células irão responder melhor a superfícies em nanoescala. Em geral, está sendo mostrado que as células respondem às nanosuperfícies pelo fato dos poros, cristas e fibras das membranas basais possuírem características em nanoescala (YIM E. K. F., LEONG, K. W., 2005).

O caráter hidrofílico apresentado pelas amostras usinadas na polaridade negativa parece ter contribuído para maior presença dos depósitos de apatita encontrados, em comparação com as amostras de metal base e usinadas na polaridade positiva. A uniformidade na superfície gerada nas amostras negativas colaborou para uma maior deposição de fosfato de cálcio na superfície.

O fato das amostras negativas apresentarem molhabilidade praticamente equivalente às amostras positivas indica que houve maior contato entre solução e superfície, viabilizando maior formação de apatita, portanto maior bioatividade. Além disso, o comportamento hidrofílico observado nas amostras usinadas possivelmente permitiu satisfatória interação entre o fluído e a superfície, o que é especialmente importante para amostra usinada em polaridade negativa, identificada como mais rugosa quando comparada as amostras padrão e usinadas na polaridade positiva.

A presença dos elementos flúor, fósforo e oxigênio nas superfícies das amostras negativas demonstraram favorecer a deposição de apatita durante o ensaio. 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).

6. CONCLUSÕES

- As superfícies obtidas pelo processo possuem aspecto típico de superfícies usinadas por descargas elétricas;
- As análises químicas das superfícies mostram que os elementos flúor, oxigênio, fósforo, carbono, estão presentes aderidos à superfície na forma de íons implantados no material base por meio da utilização das descargas elétricas;
- A profundidade de enriquecimento é da ordem de 240 μm para amostras usinadas com a polaridade positiva e 480 μm quando se utiliza a polaridade negativa;
- Os resultados de microdureza Vickers mostram discreto aumento da dureza na zona refundida e termicamente afetada na polaridade positiva, e um discreto aumento na porosidade diagnosticado por uma redução na microdureza na zona refundida e termicamente afetada na polaridade negativa;
- Os ensaios de rugosidade mostram que as superfícies tratadas apresentam considerável aumento da rugosidade em comparação 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 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 se utiliza 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 implantes ósseos e próteses.

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 dos parâmetros do processo EDM e realização do tratamento térmico subsequente à usinagem para minimizar o aparecimento das trincas da camada refundida;
- Avaliação isolada das propriedades de rugosidade e composição química em relação à bioatividade de superfície;
- Modificação da rugosidade pelo ajuste dos parâmetros do processo EDM e identificação do impacto dessa alteração em relação à bioatividade do material;
- Realização do ensaio de nano esclerometria;
- Realização de ensaios de citotoxicidade;
- Realizações 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.

ANSELME, Karine; PLOUX, Lydie; PONCHE, Arnaud. Influence of Surface Chemistry and Surface Topography on Cell Adhesion. **Journal of Adhesion Science and Technology**. v. 24, p. 831-52, 2010.

Bandyopadhyay, A., Balla, V. K., Roy, M. e Bose, S. (2011). Laser surface modification of Metallic Biomaterials, **Surface Engineering** . JOM, 63, 94-99.

Branemark, P. I., Adell, R., Lekholm, U. Rocler, B. A. (1981). “ 15 year Study of Osseointegrated Implants in the Treatment of the Edentulous Jaw”, **Journal of Oral Surgery**, 10, 387-416.

Branemark, P. I., Zarb G. A., Albrektsson T. “ Introducción a la Oseointegración. Prótesis Tejido-Integradas- La oseointegración en la Odontología Clínica- Cap. 1 p. 11-76, 1987.

Breme, J., Eisenbarth, E. e Biehi, V (2003). “*Titanium and its Alloys for Medical Applications*”, In: “*Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*”, WILEY-VCH, Köln.

Brammer, K. S., Frandsen, C. J., Jin, S., (2012). “TiO₂ nanotubes for bone regeneration, *Trends in Biotechnology*, 30, 315-322.

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 titatium surfaces. **Applied Surface Science**, Ribeirão Preto, v. 370, p. 459-468, 2016.

Dee, K. C., Puleo, D. A. e Bízios, R. (2002). “*An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions*”, Wiley-Liss, New Jersey.

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.

FRANSEN, Christine J., Karla S. BRAMMER, Sungho JIN. Variations to the Nanotube Surface for Bone Regeneration. **International Journal of Biomaterials**. p.1-11, 2013.

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.

GUO C. Y.; MATINLINNA J. P., TANG A. T. H; Insights into surface treatment methods of titanium dental implants. **International Journal of Biomaterials. Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 26 n. 1-3, p. 189-205, 2012.

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.

Hasçalik, Ahmet, Çaydas, Ulas. (2007). Electrical discharge machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V), **Applied Surface Science**, 53, 9007-16.

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.

Lee, B. E. J., Ho, S., Mestres, G., Ott, M. K., Koshy, P. e Granfield, K (2016). "Dual-topography Electrical Discharge Machining of Titanium to Improve Biocompatibulity", **Surface & Coatings Technology**, 296, 149-156.

López, M. F., Jiménez, J. A. e Gutiérrez, A. (2011). "XPS Characterization of Surface Modified Titanium Alloys for Use as Biomaterials", **Vacuum**, 85, 1076-1079.

KABASO D., GONGADZE E., PERUTKOVÁ S., MATSCHEGEWSKI C, KRALJ-IGLIČ V , BECK U., RIENEN U & A. IGLIČ. Mechanics and electrostatics of the interactions between osteoblasts and titanium surface. **Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering**. v.14, n. 5, 469-82, 2011.

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

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

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.

KUMAR S., SINGH R., SINGH T. P., SETHI B. L. Surface modification by electrical discharge machining: **A review. Journal of Materials Processing Technology** , 209 , 3675–3687, 2009.

KUMAR M., DATTA S., KUMAR R. (2018). Electro-discharge Machining Performance of Ti–6Al–4V Alloy: Studies on Parametric Effect and Phenomenon of Electrode Wear. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2018.

Lavenus, S., Ricquier J.C., Layrolle P. “Cell interaction with nanopatterned surface of implants”, **Nanomedicine**, v. 5, n.6, 937-47, 2010.

LI, Jie-Ren et al. Nanostructures of Designed Geometry and Functionality Enable Regulation of Cellular Signaling Processes. **Biochemistry**. v.51, 5876–93, 2012.

Menzies, K. L, Jones, L. (2010). “The Impact of Contact Angle on the Biomcompatibility of Biomaterials”, **Optometry and Vision Science**, 87, 387-399.

Oréfice, R. L., Pereira, M. M., Mansur, H. S. (2012). “*Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*”, Reimpressão, Cultura Médica, Rio de Janeiro.

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

Oshida, Y., (2007). “*Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*”, Elsevier, Primeira Edição, Oxford.

PRAKASH C., KANSAL K.H., PABLA B.S., PURI S. e AGGARWAL A. Electric discharge machining – A potential choice for surface modification of metallic implants for orthopedic applications: A review. **J Engineering Manufacture**. (2015). 1-23.

Ratner, B. D., Hoffman, A.S., Schoen, F. J. e Lemons, J. E. (2004). “*Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*”, 2° ed., Elsevier, San Diego.

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.

Rosa, J. B. D., Santos R. F., Leite P. A. C., Júnior E. S. C., (2017). “Enriquecimento Superficial para Aplicações Biomédicas da Liga Ti-6Al-4V com

Cálcio e Fósforo pelo Processo de Usinagem por Descargas Elétricas”, 14°SLABO, 287-294.

SCHMUKI P., ROY P.; BERGER S. “*TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications*”. **Angew. Chem. Int. Ed.** **2011**, v. 50, p. 2904- 2939, 2011.

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. (2013). “Nitretação por EDM do aço AISI 4140”, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica/UFU, Uberlândia.

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.

Silva, E. R. (2012). “Otimização e avaliação dos Parâmetros de Influência do Processo AJEDM”, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica/UFU, Uberlândia.

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.

Stevens, L. (1998). “*Improvement of Surface Quality in Die-Sinking EDM*”, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica/Katholieke Universiteit Leuven, Leuven.

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.

WEAST R.C. *CRC handbook of chemistry and physics*. Cleveland, OH. Editora The Chemical Rubber Co., 47ª edição, p.E-58, 1966.

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.

YIM Evelyn K.F., Kam W. LEONG. Significance of synthetic nanostructures in dictating cellular response. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**. v. 1, p. 10-21, 2005.

V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier. "*Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy*". **Surf. Interface Anal.** v.27,p.629- 637, 1999.

V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Electrochim. "*Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach*". **Acta** **1999**, v.45, p.921-929, 1999.

Anexo A – Certificado de Qualidade da 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 -

Nota Fiscal N°.: 7.403

Liga / Material: Titânio 6Al 4V ELI	Especificações: ASTM F136 e ISO 5832-3	Tratamento Térmico: Recozido					
Acabamento: Retificado	Produto (Estado Físico): Barra redonda	Dimensões (mm): 25,40	Tolerância: -0,052				
Comprimento (mm): 3000 a 3200	Peso: 7,07 KG	Quantidade: 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

ANEXO B- TABELAS ANOVA ($p < 0,5$)

Espessura da zona ressolidificada:

Positiva	1550,8	14,09137
Negativa	3376,2	19,24561
MB	0	0

Resultados dos ensaios de Microdureza Vickers:

Positiva		
ZR	28	2,451304
ZTA	180,3333	6,316821
MB	91	4,949747
Negativa		
ZR	39	2,922708
ZTA	126,3333	5,279731
MB	79	4,336922

Resultados dos ensaios de Rugosidade:

Positiva		
RA	3,02058	0,573062
RZ	44,13737	2,129936
Negativa		
RA	2,28317	0,513437
RZ	123,9367	3,68681
MB		
RA	0,00797	0,114281
RZ	0,09672	0,103019

Resultados dos ensaios de Ângulo de contato:

Positiva	22,02333	2,210887
Negativa	1,523333	0,579828
MB	0,703333	0,394566