



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Modificação da Superfície de Implantes Dentários: Ti/Al *versus* γ -TiAl

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de
Materiais área de Especialização em Biomateriais

Autor

André Terenas Pinto Cleto

Orientador

Ana Sofia Figueira Ramos

Júri

Presidente	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra Professor Doutor Fernando Alberto Deométrio Rodrigues Alves Guerra
Vogais	Professor Associado com Agregação da Universidade de Coimbra Doutora Ana Sofia Figueira Ramos Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, setembro, 2012

[A ciência será sempre uma busca e jamais uma descoberta.

É uma viagem, nunca uma chegada.]

[Karl Popper]

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível devido à contribuição e apoio de várias pessoas às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento:

...Doutora Ana Sofia Ramos por toda a sua ajuda, paciência e imprescindível contribuição, sem a qual seria impossível a conclusão deste trabalho;

...Professora Doutora Teresa Vieira, pela sua orientação, partilha de conhecimentos e esclarecimentos prestados;

...Doutora Ana Paula Piedade e Doc. João Tondela, pelo aconselhamento, revisão e acompanhamento;

...colegas e amigos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra e do Instituto Pedro Nunes, pelo apoio e colaboração prestados no decorrer deste trabalho;

...Sérgio Lourenço, Samuel Gaspar e Eng. Jorge Nunes, por todos os momentos de boa disposição ao longo de largos meses, por toda a ajuda e, no fim de contas, por tornarem este trabalho um pouco mais fácil;

...a toda a minha família, principalmente aos meus pais e irmã por todo o seu constante e incondicional apoio;

...à Marta, pela força transmitida, principalmente nos períodos difíceis.

A todos o meu muito obrigado

Resumo

As propriedades de superfície dos biomateriais, entre os quais os implantes dentários, desempenham um papel crucial na interação destes com os tecidos vizinhos. A química e topografia superficiais têm particular importância, sendo que superfícies hidrófilas e rugosas são as mais indicadas para aplicações que requeiram uma osteointegração rápida e duradoura.

O presente trabalho visa o desenvolvimento de filmes finos com potencial para revestir implantes dentários. Para tal, foram estudados e comparados filmes multicamada Ti/Al e filmes intermetálicos γ -TiAl. Filmes multicamada com composição química equiatômica foram depositados por pulverização catódica magnetrão (primeira e última camada Ti). Posteriormente, alguns filmes foram tratados termicamente para obtenção da fase intermetálica. Os filmes foram depositados sobre superfícies de titânio e de aço polidas a diamante, e sobre superfícies de titânio jateadas e atacadas com ácido (SLA) cuja macro e microrugosidade têm conduzido a boas propriedades osteointegradoras. Por forma a melhor compreender o seu comportamento aquando da avaliação do ângulo de contacto, potencial zeta e propriedades mecânicas, os filmes foram caracterizados quanto à sua morfologia e estrutura cristalina. A morfologia superficial dos discos de titânio SLA, antes e após revestimento, foi analisada com particular detalhe.

Os resultados confirmaram ser viável o revestimento de superfícies SLA rugosas, sem que com isso se altere significativamente a topografia original. Os filmes Ti/Al e γ -TiAl possuem ângulos de contacto inferiores a 65° (superfícies hidrófilas), mas apenas os filmes multicamada apresentam potencial zeta negativo. Ambos são consideravelmente duros e têm módulos de elasticidade baixos. De acordo com as propriedades superficiais e mecânicas, a multicamada Ti/Al parece ser indicada para o revestimento de implantes dentários.

Palavras chave: Titânio SLA; Multicamada Ti/Al; γ -TiAl; Implantes dentários; Molhabilidade; Potencial Zeta, Propriedades mecânicas.

Abstract

The surface properties of biomaterials, including dental implants, play a key role in their interaction with the surrounding tissues. The surface topography and chemistry are of particular importance; hydrophilic and rough surfaces are the most suitable for applications requiring an effective and long-lasting osseointegration.

This study aims the development of thin films with potential for coating dental implants. For this purpose, Ti/Al multilayer films and γ -TiAl intermetallic films were studied and compared. Multilayer films with equiatomic chemical composition were deposited by magnetron sputtering (Ti bottom and top layer). Some films were subsequently heat treated to obtain the intermetallic phase. The films were deposited onto titanium and stainless steel diamond polished surfaces, and onto titanium surfaces sandblasted and acid etched (SLA) whose macro and microroughness have led to good osteointegrative properties. In order to better understand the behaviour when assessing the contact angle, zeta potential and mechanical properties, the films were characterized regarding their morphology and crystal structure. The surface morphology of SLA titanium disks, uncoated and coated, was analyzed in detail.

The results confirm the capability of coating rough SLA surfaces, without significantly altering the original topography. The Ti/Al and γ -TiAl films have contact angles less than 65° (hydrophilic surfaces), but only the multilayer films exhibit negative zeta potential. Both are considerably hard and have low modulus of elasticity. Taking into account the surface and mechanical properties of the Ti/Al multilayer seem promising for coating dental implants.

Keywords: Titanium SLA; Ti/Al multilayer; γ -TiAl; Dental implants; wettability; Zeta potential; Mechanical properties.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
Introdução	1
1. Revisão Bibliográfica	3
2. Materiais e métodos	14
2.1. Materiais	14
2.1.1. Substratos	14
2.1.2. Alvos	15
2.2. Técnica de Deposição	15
2.2.1. Equipamento e condições de deposição	16
2.3. Tratamento Térmico	18
2.4. Técnicas de Caracterização	19
2.4.1. Perfilometria	19
2.4.2. Topografia	20
2.4.3. Microsonda eletrónica	20
2.4.4. Microscopia eletrónica de varrimento	21
2.4.5. Difração de raios X	22
2.4.6. Potencial Zeta	23
2.4.7. Nanoindentação	24
3. Apresentação e discussão dos resultados	26
3.1. Deposições Teste	26
3.2. Caracterização Química, Morfológica e Estrutural	30
3.3. Ângulo de Contacto e Potencial Zeta	37
3.4. Comportamento Mecânico	39
Conclusões	42
Referências bibliográficas	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Al.....	5
Figura 2. Implante dentário Straumann.....	6
Figura 3. Ângulo de contacto.....	7
Figura 4. Micrografia da superfície de titânio após jateamento.....	11
Figura 5. Micrografia da superfície SLA patenteada pela Straumann.....	12
Figura 6. Difratoograma de raios X do aço 316L.....	14
Figura 7. Possíveis interações entre os iões incidentes e a superfície do alvo.....	16
Figura 8. Equipamento de pulverização catódica.....	17
Figura 9. Cabeça ótica do rugosímetro Perthen S4P.....	20
Figura 10. Esquema representativo da lei de Bragg.....	22
Figura 11. Diagrama esquemático da dupla camada elétrica associada ao potencial zeta.....	23
Figura 12. Micrografias SEM da secção transversal de filmes de Ti depositados sobre Ti polido a diamante com (a) 1 μm e (b) 2 μm de espessura.....	26
Figura 13. Micrografias SEM da superfície Ti SLA (a) sem revestimento e (b) revestida com um filme de titânio com 1 μm de espessura.....	27
Figura 14. Micrografias SEM da superfície Ti SLA (a) sem revestimento e (b) revestida com um filme de titânio com 2 μm de espessura.....	28
Figura 15. Detalhe dos aglomerados do filme de titânio com 2 μm de espessura.....	28
Figura 16. Micrografias SEM de filmes Ti/Al depositados sobre Ti SLA utilizando um porta-substrato (a) de cobre e (b) de aço.....	29
Figura 17. Micrografias SEM de filmes Ti/Al depositados sobre Ti SLA utilizando uma polarização do substrato de (a) -40 V e (b) -70 V.....	30
Figura 18. Micrografias SEM de um filme Ti/Al (a) pós-deposição e (b) após tratamento térmico.....	33
Figura 19. Micrografias SEM de um filme Ti/Al depositado sobre aço, após jateamento com partículas de alumina. Indicação (a) da área e (b) do local onde foram realizadas análises EDS.....	34
Figura 20. Difratoogramas de raios X de filmes Ti e Ti/Al depositados sobre aço 316L.....	35
Figura 21. Difratoogramas de raios X de um filme Ti/Al depositado sobre aço 316L, antes e após tratamento térmico a 600°C durante 1h.....	36
Figura 22. Curva de carga-descarga.....	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do titânio.....	3
Tabela 2. Propriedades do alumineto de titânio γ -TiAl.....	6
Tabela 3. Condições de limpeza e deposição.	18
Tabela 4. Condições de deposição utilizadas.	30
Tabela 5. Composição química do filme multicamada Ti/Al (% at.).....	31
Tabela 6. Análise EDS da área e local indicados na Figura 19.	34
Tabela 7. Ângulo de contacto de lâminas de vidro revestidas com filmes Ti/Al e γ -TiAl..	37
Tabela 8. Valores de potencial zeta antes e após tratamento térmico.	38
Tabela 9. Módulos de elasticidade.	39
Tabela 10. Dureza e módulo de elasticidade dos filmes depositados sobre aço inoxidável 316L.....	40

INTRODUÇÃO

Hoje em dia, a investigação na área da implantologia passa tanto pela procura de novos materiais especialmente adaptados para aplicações biomédicas, como pela modificação superficial dos materiais já existentes. Esta última, permite uma melhoria das propriedades do material, sem que com isso se alterem as características do maciço. Relativamente aos tratamentos de superfície, a oxidação assume particular importância em aplicações biomédicas nas quais o material está em contato com fluídos fisiológicos agressivos, pois confere à superfície uma maior resistência à corrosão. Regra geral, os implantes dentários são tratados superficialmente, de modo a lhes ser conferida rugosidade e molhabilidade apropriadas a uma rápida e duradoura osteointegração.

Esta dissertação constitui um estudo preliminar com vista ao desenvolvimento de uma nova geração de implantes dentários. O principal objetivo é averiguar a possibilidade de revestir implantes dentários com filmes (revestimentos finos), que confirmem propriedades superficiais idênticas ou melhores que as dos implantes atuais. Na literatura disponível são escassas as referências ao revestimento da superfície de implantes dentários por forma a melhorar o seu desempenho. No entanto, esta possibilidade deverá ser considerada, sobretudo se for possível produzir implantes dentários a custos reduzidos, utilizando matérias-primas não dispendiosas e adequadas ao processamento por técnicas replicativas.

Neste estudo, foi selecionada a técnica de pulverização catódica magnetrão, através da qual foram fabricados filmes multicamada Ti/Al com uma composição química global aproximadamente equiatômica. Estes filmes devem ser capazes de mimetizar as superfícies dos implantes existentes no mercado. Os filmes, depositados sobre superfícies com diferentes rugosidades, foram caracterizados no estado pós-deposição e após tratamento térmico, no que respeita à sua composição química, morfologia e estrutura cristalina. O tratamento térmico promove a evolução estrutural dos filmes no sentido do equilíbrio, ou seja, durante o tratamento deve ocorrer a formação da fase intermetálica γ -

TiAl. Um estudo recente indica o composto intermetálico como sendo promissor para aplicações biomédicas, nomeadamente em próteses ortopédicas e implantes dentários [1]. A avaliação das propriedades superficiais (molhabilidade e potencial zeta) e mecânicas dos filmes pós-deposição e tratados termicamente, vai permitir confirmar (ou não) o seu potencial para utilização no revestimento de implantes dentários, pondo em evidência o comportamento dos filmes multicamada Ti/Al *versus* filmes intermetálicos γ -TiAl.

Esta dissertação, além da introdução, é composta por três capítulos e pelas conclusões finais. No capítulo I é apresentada uma breve revisão de alguns materiais com potencial para aplicações biomédicas, em particular na área da implantologia. É também feita uma breve introdução aos implantes dentários e ao processo de osteointegração. As características superficiais e os tratamentos de superfície a que frequentemente os implantes são sujeitos são sucintamente descritos. O capítulo II é dedicado aos materiais e técnicas experimentais utilizados na produção e caracterização dos filmes. No capítulo III são apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização dos filmes no estado pós-deposição e após tratamento térmico. Inicialmente a composição química, morfologia e estrutura dos filmes são estudadas; de seguida, são analisados os resultados de ângulo de contacto e potencial zeta; por fim, o último subcapítulo é dedicado à avaliação da dureza e módulo de elasticidade.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O titânio e as suas ligas têm-se destacado pela sua utilização em próteses ortopédicas e implantes dentários [2]. Já os compostos intermetálicos à base de γ -TiAl têm sido essencialmente utilizados na indústria automóvel e aeronáutica. No entanto, estudos recentes apontam para a uma possível utilização em aplicações biomédicas [1].

1.1. Titânio

O titânio foi em tempos considerado um metal raro, apesar de ser atualmente um dos materiais mais utilizados na indústria. Este elemento foi descoberto em Inglaterra em 1790 por William J. Gregor, mas só em 1795 foi denominado titânio em honra das figuras mitológicas Titãs, os primeiros filhos da Terra da antiga cultura grega [2]. Na tabela 1 encontram-se algumas das suas propriedades.

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do titânio [2].

Densidade (g.cm ⁻³)	Coef. expansão térmica a 20°C (°C ⁻¹)	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de ebulição (°C)	Módulo de elasticidade (GPa)
4,54	$8,4 \times 10^{-6}$	1668	3260	108

Quimicamente, o titânio é um elemento de transição, não tendo a orbital d da sua estrutura eletrónica completamente preenchida. Este facto permite-lhe formar soluções sólidas substitucionais com elementos numa gama de tamanho de $\pm 20\%$. Na forma elementar, o titânio apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (α -Ti) até 882,5°C. Acima desta temperatura a sua estrutura passa a ser cúbica de corpo centrado (β -Ti) [3].

Após a segunda guerra mundial, as indústrias aeroespacial e militar sofreram avanços tecnológicos significativos nos seus processos de manufatura. Tais avanços tornaram possível a utilização de novos materiais, como por exemplo o titânio e as suas ligas, que até aí eram pouco utilizadas industrialmente, nestas e noutras áreas. A sua

crescente utilização na área dos biomateriais é devida às propriedades que apresenta, como a boa resistência à corrosão e ao desgaste, maquinabilidade, durabilidade, baixa densidade e sobretudo biocompatibilidade [2, 4]. Todas estas características foram a principal razão para a introdução do titânio e das suas ligas em dispositivos biomédicos e nos seus componentes, especialmente para substituição de tecidos duros, como por exemplo em implantes dentários [2]. O titânio comercialmente puro existe em vários graus de pureza, de 1 a 4, sendo que os de 5 a 10 dizem respeito a ligas. A maioria dos implantes é feita de titânio grau 4 (maior teor de impurezas), pois é o que apresenta maior resistência mecânica [5]. As propriedades de superfície têm particular importância, pois esta é a interface entre o implante e o organismo. Como já foi referido, a excelente biocompatibilidade e capacidade de osteointegração do titânio estão relacionadas com as propriedades que apresenta: existência de uma camada de óxido densa e muito resistente, que protege o metal de corrosão e oxidação adicional [6]; reduzida taxa de dissolução da camada oxidada, que origina concentrações insignificantes de subprodutos indesejados [7]; resposta biológica aceitável em todo um conjunto de interações (água, proteínas e células) dependendo da topografia e das propriedades químicas de superfície [8, 9]; excelente osteointegração em resultado da grande área de contacto com o osso, mesmo sem utilização de cimentos ósseos [10, 11, 12, 13].

1.2. γ -TiAl

Atualmente são conhecidos milhares de compostos intermetálicos, dos quais podemos destacar, pelas suas excelentes propriedades, os aluminetos de titânio, nomeadamente o γ -TiAl. Estes fazem parte de uma classe de materiais avançados com várias aplicações, principalmente na área automóvel e aeronáutica. Compostos intermetálicos, como o γ -TiAl, são compostos de dois ou mais metais, num grande domínio de razões atómicas, cuja estrutura cristalina se encontra ordenada em duas ou mais submalhas, cada uma delas contendo átomos distintos de cada um dos elementos químicos [14]. No que respeita às propriedades mecânicas, os compostos intermetálicos caracterizam-se pela sua reduzida ductilidade e elevada dureza, relativamente aos elementos metálicos que os constituem.

O composto γ -TiAl é um intermetálico permanente, permanecendo estruturalmente ordenado até fundir a aproximadamente 1440 °C (figura 1). Existem

diferentes métodos de fabricação de compostos intermetálicos maciços, como a fundição e a extrusão a quente. Sob a forma de revestimento, é possível obter o composto γ -TiAl através de tratamento térmico adequado de filmes multicamada Ti/Al depositados por pulverização catódica [15].

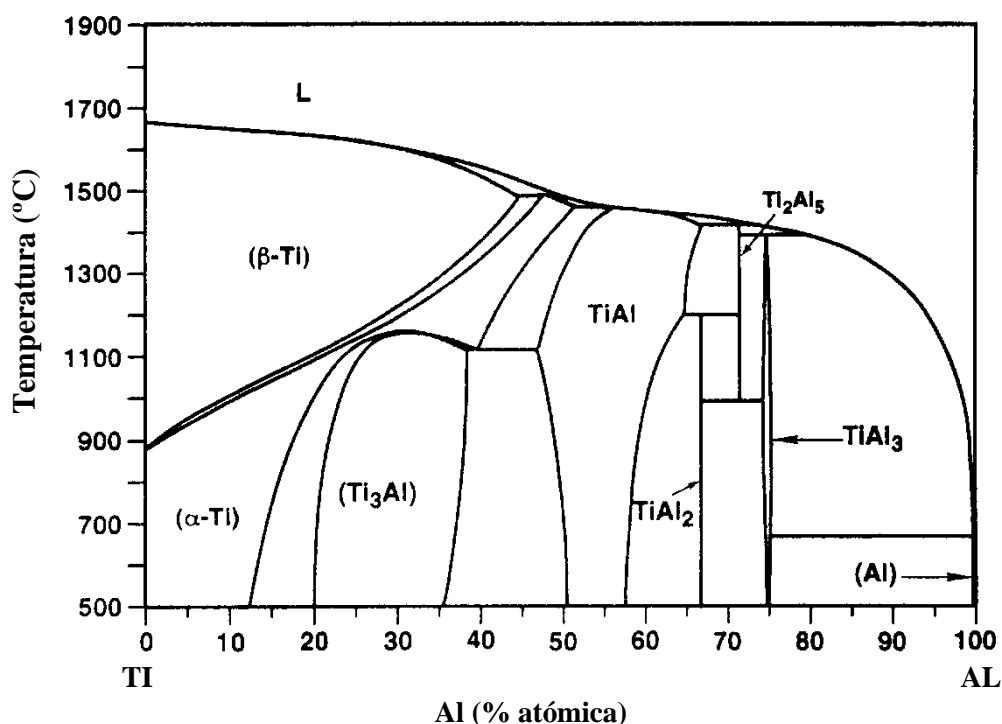


Figura 1. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Al [16].

De entre as propriedades mais importantes dos intermetálicos à base de γ -TiAl destacam-se a reduzida densidade, elevada resistência mecânica, e boa resistência à oxidação e corrosão, o que os torna atrativos para aplicações de alta temperatura em ambientes agressivos (tabela 2). Estas propriedades são igualmente atrativas para potenciais aplicações biomédicas, tais como próteses ortopédicas e implantes dentários. A possibilidade de utilizar estes materiais sob a forma de filme fino pode permitir contornar a principal desvantagem associada aos materiais intermetálicos – reduzida ductilidade.

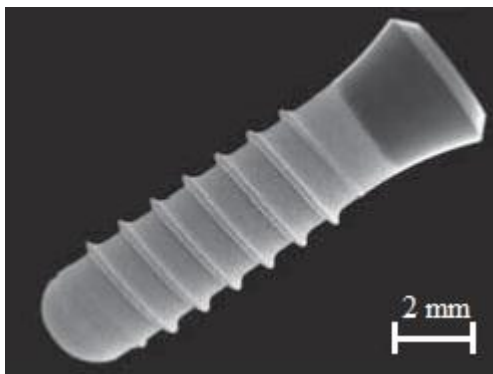
Tabela 2. Propriedades do alumineto de titânio γ -TiAl [17].

Densidade (g.cm ⁻³)	Coef. expansão térmica a 20°C (°C ⁻¹)	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura limite oxidação (°C)	Ductilidade Tamb (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
3,8-4,0	10,5-13 × 10 ⁻⁶	1440	900	1-3	160-170

1.3. Implantes Dentários

Existem dois tipos de cicatrização possíveis após implantação. O primeiro tipo envolve a formação de uma cápsula fibrosa em redor do implante. Esta cápsula não garante fixação biomecânica e acaba por ditar o insucesso do mesmo. O segundo tipo de resposta está relacionado com o contacto direto entre o osso e o implante sem uma camada tecidual intermédia, ou seja, com a osteointegração. Esta fixação biológica é um pré-requisito para o sucesso a longo termo dos implantes [5]. Superfícies rugosas, revestimentos porosos e superfícies com osteocondutividade e osteoindutividade em fluídos orgânicos têm demonstrado boa capacidade de osteointegração [2].

Devido à grande popularidade e aceitação dos implantes dentários (figura 2), existe atualmente uma grande procura e, como consequência, uma necessidade de se fornecerem implantes com melhores propriedades. Os implantes de titânio sofrem modificações constantes para uma osteointegração cada vez mais rápida, estável e duradoura. A topografia foi identificada como sendo um dos fatores mais influentes na interação com os tecidos biológicos, em particular no grau de osteointegração atingido [4].

**Figura 2.** Implante dentário Straumann [18].

Idealmente, os materiais ou ligas utilizados em implantes dentários devem ter, entre outras, as seguintes propriedades: composição química biocompatível, de modo a se evitarem reações tecidulares adversas; excelente resistência à degradação no corpo humano e módulo de elasticidade reduzido; boa resistência ao desgaste para minimizar o aparecimento de detritos [19].

A velocidade e qualidade da osteointegração em implantes dentários estão relacionadas com as suas propriedades de superfície – composição química, molhabilidade e rugosidade [5]. Todas estas características estão inter-relacionadas e são interdependentes, influenciando em última análise o desempenho do implante.

1.3.1. Composição química

A composição química e a carga superficial de implantes depende da composição do material maciço e dos tratamentos de superfície a que é sujeito [5]. Estes tratamentos, ainda que por vezes realizados com o objetivo de alterar a topografia superficial, causam também alterações na química de superfície e, por consequência, também na molhabilidade [20, 21].

1.3.2. Molhabilidade

A molhabilidade pode ser quantificada através do método da gota séssil. Nele, uma gota de um líquido devidamente purificado, neste caso água, é depositada sobre a superfície, através de uma microseringa. A gota é depois observada através de uma lente ampliadora, e o ângulo de contacto, θ , é medido através de um goniômetro na interface de três fases: sólida, líquida e gasosa (figura 3).

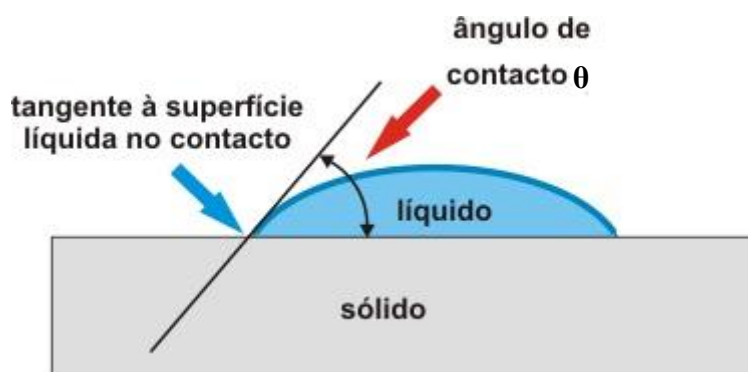


Figura 3. Ângulo de contacto [22].

Superfícies com $\theta > 65^\circ$ são consideradas hidrófobas. Estas podem adsorver surfatantes e proteínas provenientes de um meio aquoso em contato, pois esta adsorção é, em superfícies hidrófobas, energeticamente favorável. Nas superfícies hidrófilas, $\theta < 65^\circ$, não ocorre adsorção, mas no entanto elas ativam eficazmente a cascata de coagulação sanguínea, ao contrário das superfícies hidrófobas [23].

A avaliação do comportamento de uma superfície não pode ser feita considerando apenas uma característica dessa superfície. Num estudo realizado por Zhao et al. [24], foi demonstrado que duas superfícies com níveis de molhabilidade idênticos, mas com diferentes rugosidades, não reagem de igual forma após implantação. Isto é indicativo de que o efeito osteointegrador de uma superfície hidrófila depende também da rugosidade superficial.

1.3.3. Rugosidade superficial

O propósito da utilização de superfícies rugosas em implantes não passa apenas pelo aumento da superfície de ligação entre o implante e o osso, mas também pelo melhoramento do processo de regeneração óssea [25]. Esta rugosidade, favorece portanto a ancoragem ao tecido ósseo bem como a estabilidade biomecânica pretendida [26, 27, 28].

A rugosidade pode ser dividida, consoante a sua escala, em macro, micro e nanométrica. A rugosidade macrométrica está relacionada com características topográficas com dimensões superiores a 10 μm . Apesar de promover uma mais rápida fixação óssea após implantação quando comparada com superfícies planas, uma rugosidade desta dimensão promove também um maior desgaste superficial, com o aparecimento de subprodutos indesejados em consequência do atrito promovido pelas asperezas [29]. Este aspeto pode ser minimizado com a utilização de superfícies com valores de rugosidade média, R_a , entre 1 e 10 μm – rugosidade micrométrica. Foi demonstrado que rugosidades nesta gama de valores apresentam melhor adesão ao tecido ósseo, bem como um binário de remoção superior [27, 30]. Por sua vez, a rugosidade nanométrica desempenha um papel importante na adsorção de proteínas e na adesão de osteoblastos, influenciando a velocidade de osteointegração [31]. No entanto, além do seu valor ótimo ser ainda desconhecido, esta é dificilmente reprodutível em implantes maciços. A deposição de um filme fino por pulverização catódica pode ser uma alternativa promissora, pois através da

otimização dos parâmetros de deposição é possível criar uma superfície com rugosidade submicrométrica controlada.

Atualmente o papel da topografia e da química de superfície dos implantes dentários é ainda pouco claro. De futuro, de modo a garantir a credibilidade dos estudos e permitir comparações, devem ser tomadas medidas com vista ao desenvolvimento de superfícies com topografia e química reproduzíveis.

Apesar do número de estudos que apresentam medições de rugosidade ser cada vez maior, um consenso quanto ao que se pode considerar uma superfície lisa ou rugosa está longe de ser atingido. De uma maneira geral, os parâmetros mais utilizados são a rugosidade média, Ra, rugosidade quadrática média, Rq, e Rz (bidimensionais), e Sa, Sq, e Sz os parâmetros homólogos tridimensionais. Ra (Sa em 3D) é o desvio aritmético médio de um perfil (Ra) ou de uma superfície (Sa) relativamente a uma linha média ou plano médio, respectivamente. Rq (Sq em 3D) é a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil (ou superfície). Este parâmetro contém essencialmente a mesma informação que o Ra mas dando maior relevo a picos e vales de maiores dimensões. Rz (Sz em 3D) é a média dos maiores desvios pico-vale após dividir o perfil (ou superfície) em cinco intervalos iguais [32]. Wennerberg e Albrektsson [33] após compararem, no seu estudo, centenas de superfícies de titânio, propõem a seguinte classificação no que respeita à rugosidade: superfícies com valores de Sa inferiores a 0,5 μm são consideradas lisas, valores entre 0,5 e 1 μm correspondem a superfícies pouco rugosas, enquanto que valores de Sa entre 1 e 2 μm correspondem a superfícies moderadamente rugosas e acima de 2 μm a rugosidade acentuada.

1.3.4. Tratamentos de superfície

O normal processo de manufatura de implantes de titânio conduz à formação de uma camada oxidada superficial, frequentemente contaminada e não uniforme [2]. De modo a que a superfície adquira as propriedades necessárias para aplicações biomédicas, são efetuados tratamentos superficiais, tanto a nível mecânico como químico.

A topografia de superfície desempenha um importante papel na aceitação biológica do implante por parte do organismo. Como tal, são necessários processos que alterem a rugosidade de uma forma relativamente controlada. A indução de rugosidade em superfícies de titânio tem demonstrado ser um meio eficaz de promover as propriedades

biomecânicas de implantes, com vista a uma melhor integração óssea, tanto por aumentar a capacidade de interligação com o osso, como por permitir uma melhor distribuição das cargas funcionais a que estes estão sujeitos [25]. Existem vários métodos com esse propósito, uns aditivos, como projeção de plasma (“plasma spraying”) e anodização, e outros subtrativos, como o jateamento com partículas cerâmicas e ataque ácido. Estes métodos podem ser aplicados também com o objetivo de remover contaminações ou melhorar as propriedades superficiais, ao mesmo tempo que mantêm inalteradas as propriedades do material maciço [2].

Projeção Plasma

A superfície TPS (“titanium plasma sprayed”) era, até à década de 90, a mais utilizada em implantologia dentária. O método de criação destas superfícies consiste na injeção de titânio a alta temperatura. As partículas de titânio são depois projetadas contra a superfície, originando um revestimento uniforme. Implantes dentários com este tipo de revestimento foram no passado considerados como padrão, apesar de causarem por vezes o aparecimento de partículas de titânio na vizinhança do local de implantação [34], além de aumentarem o risco de aparecimento de mucosite e perimplantite [20].

Jateamento com partículas cerâmicas

Este método consiste em jatear uma superfície com partículas cerâmicas duras. Estas partículas são projetadas a grande velocidade, por pressão de ar, através de uma seringa, conferindo à superfície uma dada rugosidade. Esta depende do tempo de jateamento, da distância entre a superfície e a seringa, do tamanho das partículas utilizadas, bem como da dureza do material cerâmico [5].

As partículas utilizadas devem ser quimicamente estáveis, biocompatíveis e não devem prejudicar o processo de osteointegração. As mais utilizadas são as partículas de óxido de alumínio (alumina), óxido de titânio e fosfato de cálcio. As partículas de alumina ficam frequentemente incrustadas nas superfícies jateadas, sendo de difícil remoção, mesmo após limpeza com ultrassons, passivação ácida e esterilização. Na figura 4 é apresentada uma micrografia de uma superfície de titânio após jateamento com alumina.

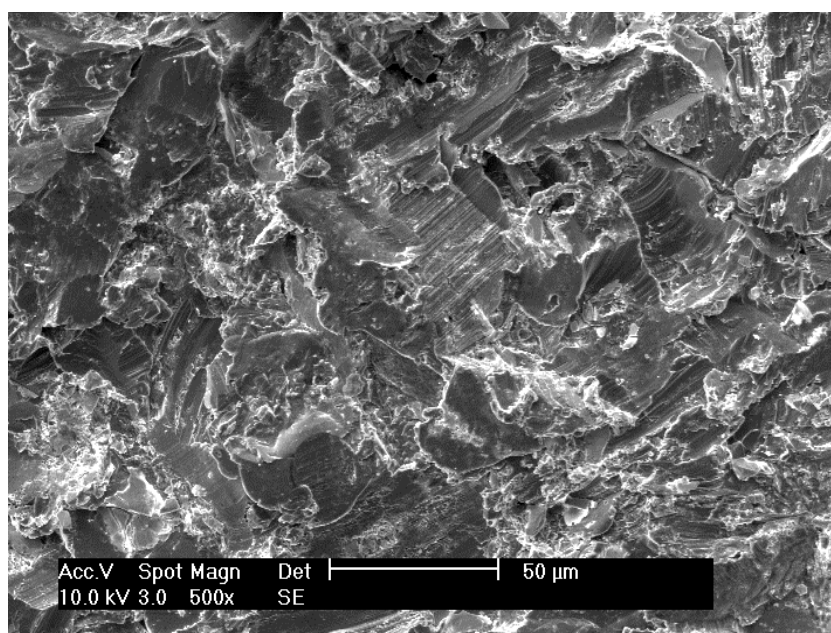


Figura 4. Micrografia da superfície de titânio após jateamento.

Ataque ácido

Consiste em decapar a superfície do material com um ácido, ou combinação de ácidos, como o ácido clorídrico (HCl) ou o sulfúrico (H₂SO₄). Os discos de titânio fornecidos pela empresa Straumann utilizados na presente dissertação, foram, após jateamento, colocados durante alguns minutos numa combinação a alta temperatura de HCl e H₂SO₄ (SLA - sandblasted large grit and acid etched) [18]. Este método permite conferir à superfície microporos com diâmetros de 2 a 4 μm [18] e se, como neste caso, se tiver realizado um jateamento prévio, permite também suavizar a macrorugosidade superficial. Uma outra abordagem envolve a utilização de ácido fluorídrico (HF). Este, além de conferir rugosidade à superfície, também promove o processo de osteointegração através da incorporação de fluor no material [35, 36]. No entanto, por este ser extremamente reativo, o seu uso deve ser evitado [32].

A superfície SLA difere da maquinada e atacada com ácido (MA – machined and acid etched) fundamentalmente por sofrer jateamento previamente à decapagem química. Apesar das duas superfícies serem idênticas a nível microscópico, a sua rugosidade macroscópica é diferente. A superfície SLA apresenta rugosidade microscópica causada pelo ácido, e uma rugosidade macroscópica originada pelo processo de jateamento

(figura 5). Por sua vez, a superfície MA exibe apenas uma rugosidade microscópica numa superfície macroscopicamente lisa.

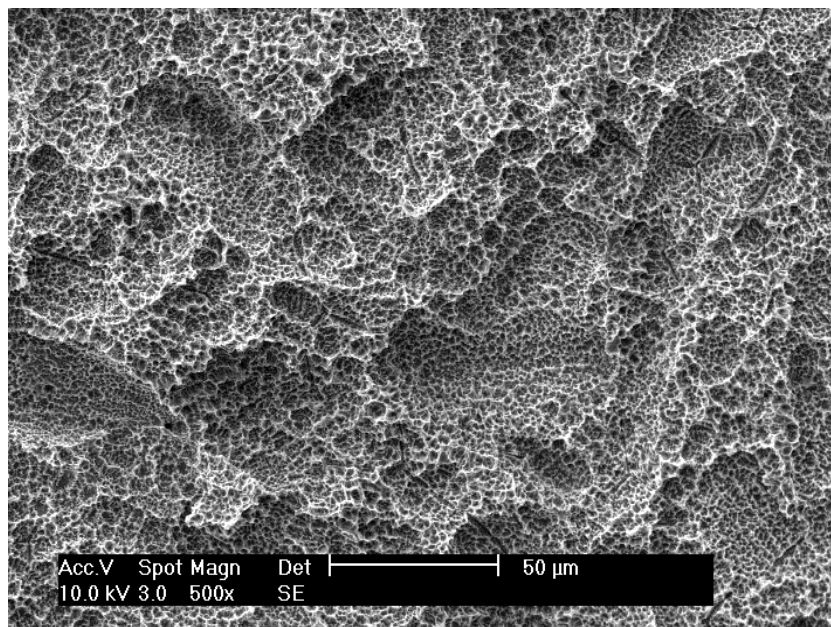


Figura 5. Micrografia da superfície SLA patenteada pela Straumann.

Oxidação

A fim de se evitarem reações tecidulares adversas, provenientes da substituição de tecidos duros, a utilização de um material bioinerte como o titânio, estável no corpo humano, é recomendada. Como já foi referido, muitas das propriedades favoráveis do titânio, advêm da estabilidade química e estrutural da camada oxidada superficial que possui. Esta camada surge espontaneamente quando em contato com o ar, atingindo espessuras da ordem de 5 a 10 nm [32]. Métodos eletroquímicos, como a anodização, permitem que se obtenham camadas passivadas mais espessas, e adequadas a aplicações biomédicas.

Apesar de ainda não existirem modelos que definam a rugosidade ótima para a superfície de implantes, Li et al. [25] afirma que esta otimização irá depender, à escala microscópica, do tamanho, forma e densidade dos microporos. Microporos com diâmetros entre 1 e 5 µm, gama na qual se incluem os da superfície SLA, são os que conferem melhores propriedades osteointegradoras. Alguns estudos [37, 38, 39] parecem confirmá-lo, indicando que a superfície SLA apresenta valores de binário de remoção superiores a

outras superfícies, como por exemplo a MA, particularmente na fase inicial, logo após instalação cirúrgica do implante.

Nos últimos anos, tem também vindo a ser desenvolvida uma superfície SLA modificada. Esta é uma superfície SLA, que após ser jateada, é atacada com ácido em atmosfera controlada com azoto, e armazenada em solução salina [40]. Este processo evita a contaminação atmosférica, e permite a obtenção de uma camada de óxido hidroxilada à superfície, facto que lhe confere um carácter extremamente hidrófilo [41]. Foi demonstrado que a superfície SLA modificada induz uma maior percentagem de contacto osso-implante (BIC¹), diferenciação de osteoblastos, produção de fatores de crescimento e expressão de genes característicos de atividade osteogénica [4], sem que com isso se altere significativamente a rugosidade da superfície SLA original.

¹ Do inglês Bone-implant contact

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Substratos

Os substratos são os materiais sobre os quais os filmes finos são depositados. No presente trabalho, foram utilizados fundamentalmente três tipos de substrato: aço inoxidável 316L (AISI – American Iron and Steel Institute), titânio comercialmente puro (Cp) e silício. Tanto o aço 316L como o titânio foram fornecidos pela Goodfellow em forma de varão (diâmetro 16 mm). Na figura 6 é apresentado o difratograma de raios X do substrato de aço austenítico (fase γ).

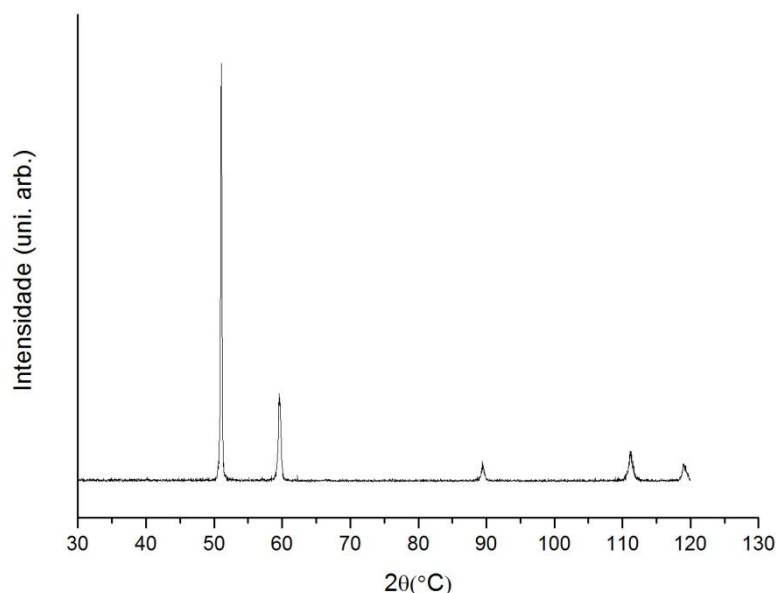


Figura 6. Difratograma de raios X do aço 316L.

Após corte numa serra automática Struers Secotom-10, os substratos de Ti e aço apresentavam uma espessura de aproximadamente 1 mm. Ambos foram polidos com

lixas de carboneto de silício de granulometria decrescente e posteriormente polidos a diamante de 3 μm e 1 μm . O titânio sofreu ainda um polimento final com suspensão coloidal de sílica. Foram também utilizados como substrato, discos de titânio Cp fornecidos pela empresa Straumman, após jateamento com partículas de alumina seguido de ataque ácido (SLA – sandblasted large grit and acid etched). O silício foi usado essencialmente para posterior medição da espessura do filme depositado por perfilometria.

A limpeza dos substratos foi feita por ultrassons, inicialmente em acetona (5 min) e depois em álcool (5 min). Depois de secos com fluxo de ar quente, os substratos foram colados no porta-substratos com cola de prata.

2.1.2. Alvos

A deposição das multicamadas Ti/Al realizou-se com recurso a dois alvos, um de titânio (99,99% pureza) e um de alumínio (99,999% de pureza), ambos de dimensões 150x150 mm.

2.2. Técnica de Deposição

Nas últimas décadas a pulverização catódica tem sofrido um enorme desenvolvimento, sendo hoje em dia um método amplamente utilizado a nível industrial para a deposição de filmes finos. A preferência por esta técnica deve-se tanto ao aumento da procura por filmes funcionais de alta qualidade em diversas áreas, como também à sua simplicidade, versatilidade e flexibilidade. O facto de ser um processo facilmente reproduzível e não prejudicial ao meio ambiente também é de salientar. Existem várias variantes desta técnica, sendo que a mais utilizada é a pulverização catódica em modo magnetrão. Em muitos casos, filmes depositados por pulverização catódica magnetrão têm uma melhor performance quando comparados com filmes depositados por outros processos de deposição física em fase de vapor, podendo apresentar a mesma funcionalidade com espessuras inferiores [42]. Como consequência, a pulverização catódica magnetrão tem hoje um impacto significativo em diversas áreas de aplicação, como em filmes resistentes à fricção e corrosão, filmes decorativos e filmes com propriedades óticas ou elétricas específicas [42, 43].

O processo de pulverização catódica é realizado numa câmara selada e em vácuo, na qual é introduzido um gás inerte. Este processo consiste em bombardear o alvo

(cátodo) com iões energéticos, geralmente iões de árgon, gerados através de uma descarga elétrica. Esse bombardeamento causa a remoção, i.e., “*sputtering*” de átomos do alvo, que poderão condensar num substrato (ânodo) na forma de filme fino. Os iões podem também ser refletidos e neutralizados no processo ou causar a emissão de electrões secundários devido ao impacto (figura 7). Estes electrões secundários desempenham um importante papel na manutenção do plasma [44, 45].

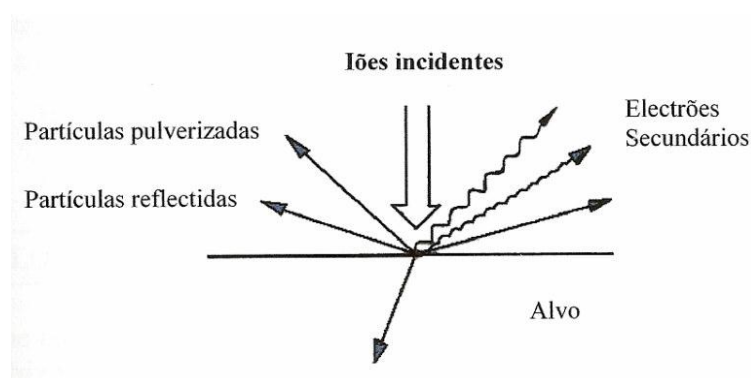


Figura 7. Possíveis interações entre os iões incidentes e a superfície do alvo [45].

Em modo magnetrão são colocados magnetes na parte posterior do cátodo. Este campo magnético auxilia o processo de ionização do árgon e consequentemente o processo de remoção dos átomos do alvo. Juntamente com a diferença de potencial entre eléctrodos, o campo magnético cria trajetórias preferenciais para os iões, o que também torna mais eficaz o processo de remoção, pois faz com que o número de colisões iões-alvo seja maior, apesar de promover um gasto desigual do alvo.

2.2.1. Equipamento e condições de deposição

Após seleção dos materiais a utilizar, os filmes foram depositados sobre os respetivos substratos por pulverização catódica magnetrão em corrente contínua. O equipamento utilizado foi um protótipo semi-industrial da empresa Hartec (figura 8).

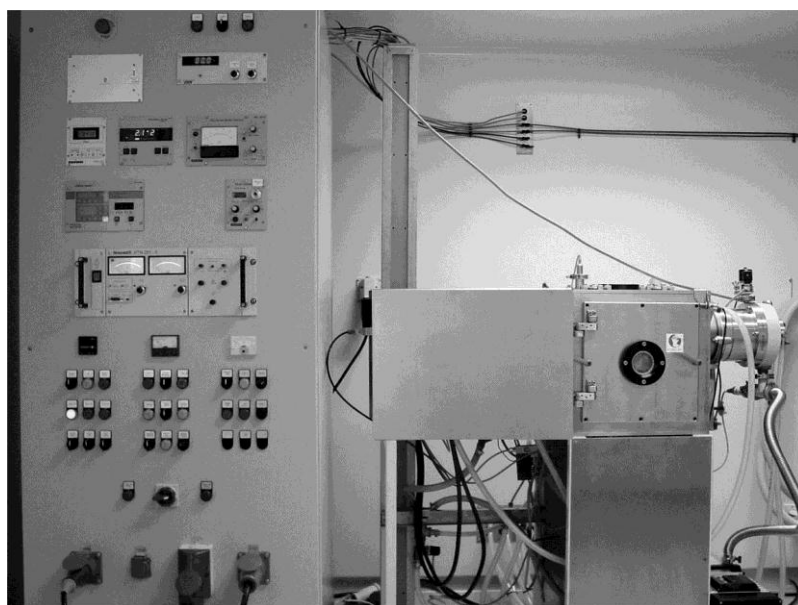


Figura 8. Equipamento de pulverização catódica.

O equipamento é composto fundamentalmente por três partes: sistema de vácuo, câmara de deposição propriamente dita e canhão de iões. O sistema de vácuo é constituído por duas bombas, uma rotativa (primária) que permite atingir os valores de pressão necessários para o funcionamento de uma bomba turbomolecular (secundária), que auxiliada pela bomba primária permite atingir vácuos da ordem dos 10^{-4} Pa no interior da câmara de deposição.

Esta câmara conta com dois cátodos, permitindo, no presente trabalho, a codeposição de titânio e alumínio. Contém também um eléctrodo que por focalização do feixe do canhão de iões permite o aquecimento e decapagem iónica dos substratos. O sistema é alimentado por quatro fontes de potência distintas: uma para a criação e conservação do plasma de cada alvo, uma relativa ao canhão de iões e finalmente uma responsável pela polarização dos substratos.

Após ser colocado o porta-substratos no interior da câmara, esta é selada para a realização do vácuo primário com o auxílio da bomba primária. Só quando são atingidas pressões da ordem dos 30 Pa é aberta a válvula da bomba secundária. Em conjunto, as duas permitem que se atinja uma pressão de 5×10^{-4} Pa, momento a partir do qual é introduzido árgon na câmara, até uma pressão de $1,5 \times 10^{-1}$ Pa. Após a introdução do gás inerte, procede-se à limpeza dos substratos. Esta consiste em, através do canhão de iões, aquecer os substratos por bombardeamento eletrónico e realizar um ataque iónico com Ar^+ .

Desligado o canhão de iões, a deposição, realizada a uma pressão de 3×10^{-1} Pa, inicia-se com a ligação das fontes de potência dos cátodos. Durante a deposição, os substratos em rotação passam alternadamente em frente do alvo de titânio e do alvo de alumínio, dando origem a um filme multicamada Ti/Al. A fonte relativa ao alvo de titânio é a primeira a ser ligada e a última a ser desligada, para assim se obterem camadas de titânio no topo e na base do filme depositado. Na tabela 3 estão registadas as condições de limpeza dos substratos e de deposição dos filmes.

Tabela 3. Condições de limpeza e deposição.

	Limpeza		Deposição	
	Aquecimento	Ataque iónico	Alvo Ti	Alvo Al
Pressão (Pa)	$1,5 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	3×10^{-1}	
Densidade de potência (Wmm^{-2})	_____	_____	$6,2 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$
Distância alvo-substrato (mm)	_____	_____	65	75
Polarização substratos (V)	0 a 70	-40 a -50	-40/-70	
Duração (min)	8	2	11-22 ^(a)	
Rotação porta substratos (rpm)	23			

(a) dependendo da espessura pretendida (1-2 μm)

As propriedades do filme formado dependem dos parâmetros presentes na tabela 1. Todos devem ser tidos em conta pois irão afetar também a espessura do filme e, no caso de um filme multicamada, o rácio das espécies constituintes.

Os filmes depositados foram tratados termicamente para obtenção da estrutura ordenada de equilíbrio, que no caso de filmes com composição equiatômica corresponde ao intermetálico γ -TiAl.

2.3. Tratamento Térmico

Alguns dos filmes produzidos foram recozidos num forno horizontal Adamel-Lhomargy tipo CT5HT. Este tratamento térmico visa promover a evolução estrutural dos

filmes no sentido de formar a fase de equilíbrio γ -TiAl. As amostras foram colocadas no forno dentro de um tubo de quartzo selado e colocado em vácuo com recurso a duas bombas, uma rotativa (primária) e uma difusora (secundária), que permitem atingir pressões da ordem dos 2×10^{-3} Pa. O aquecimento foi feito até 600°C com incrementos de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e o patamar isotérmico foi mantido durante 1h. O arrefecimento foi efetuado no forno e acompanhado com introdução de oxigénio no sistema. O oxigénio teve por objetivo a criação de uma camada fina oxidada à superfície das amostras.

2.4. Técnicas de Caracterização

A caracterização dos filmes finos depositados foi realizada com o auxílio de várias técnicas experimentais. Seguidamente são descritos, de forma resumida, os princípios de cada uma das técnicas utilizadas; também são referidos os equipamentos e condições operatórias adotados.

2.4.1. Perfilometria

Esta técnica permite avaliar a topografia das superfícies em estudo e também medir a espessura dos filmes depositados. Os valores da rugosidade média, R_a , e da rugosidade média quadrática, R_q , de perfis selecionados permitem ter uma ideia da topografia superficial. A espessura é medida através de um degrau intencionalmente criado na superfície do material com recurso a uma gota de nitreto de boro, facilmente removível após a deposição. O silício é geralmente o material no qual a gota é colocada, pois tem uma rugosidade muito baixa e é óticamente plano.

O equipamento utilizado foi um rugosímetro Perthen S4P, cuja cabeça ótica visível na figura 9 permite medições através de um feixe laser, sem nunca entrar em contacto com a superfície em análise.

Devido à natureza e sensibilidade do processo de medição, o equipamento não deve ser sujeito a qualquer tipo de vibrações externas, caso contrário os resultados poderão sofrer alterações. Tais precauções foram tomadas em conta no momento de medição.

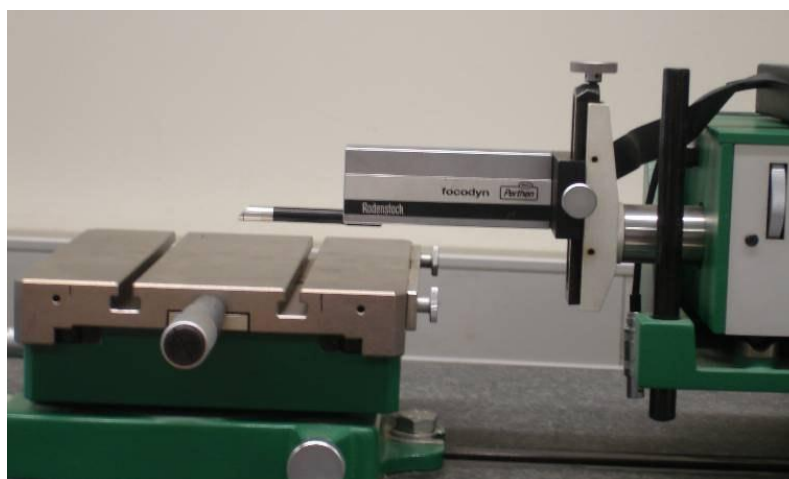


Figura 9. Cabeça ótica do rugosímetro Perthen S4P.

2.4.2. Topografia

Para mapeamento tridimensional, 3D, da topografia superficial das amostras foi utilizado um microscópio ótico de elevada resolução, Alicona Infinite Focus, que permite por em evidência os picos e vales que a constituem e avaliar a rugosidade média, S_a , correspondente ao R_a na análise 2D.

2.4.3. Microsonda eletrónica

A composição química dos filmes foi determinada por microsonda eletrónica (EPMA – Electron Probe Microanalysis), pois os volumes analisados são compatíveis com as espessuras dos filmes. Esta técnica, não destrutiva, permite avaliar qualitativa e quantitativamente quase todos os elementos da tabela periódica com grande precisão, através de espectrómetros por dispersão angular de comprimento de onda [46]. O equipamento utilizado foi um modelo Camebax SX50 da CAMECA equipado com dois espectrómetros, cada um deles apetrechado com quatro cristais que permitem a deteção de raios X característicos de cada elemento. Os raios X são emitidos em consequência de um feixe de eletrões acelerados incidente na superfície em análise. A posição e intensidade dos picos, quando comparados com amostras padrão de composição química conhecida, permitem a identificação dos elementos presentes e a determinação das suas quantidades relativas.

Os resultados de EPMA têm por base a média aritmética de quatro medições pontuais, sendo que a tensão de aceleração usada foi de 15 kV e a corrente do feixe de 40 nA.

2.4.4. Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscopy) é uma técnica que permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos, numa escala micro ou mesmo nanométrica. A sua grande popularidade deve-se à capacidade de obter imagens de aparência tridimensional de superfícies de um vasto leque de materiais, desde que apresentem uma boa condutividade elétrica superficial.

A amostra a examinar é irradiada com um feixe de elétrons, normalmente em condições de vácuo para que estes não sofram dispersão nem diminuição de energia cinética. Este feixe pode “varrer” uma dada área para formar uma imagem, ou pode ser estático para uma análise pontual. Desta interação elétrons/superfície em análise são emitidos elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, raios X característicos do material em estudo, entre outros, que permitem analisar características como a morfologia, topografia ou composição química. A avaliação qualitativa e semi-quantitativa da composição química, é possível em microscópios equipados com um espectrómetro de dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) através da detecção dos raios X emitidos.

A nível de imagem, os elétrons secundários e os retrodifundidos são sensíveis a alterações de topografia e ao número atômico, respetivamente. A aparência tridimensional das micrografias resulta em larga medida da grande profundidade de campo do SEM [47].

Na caracterização morfológica e química dos substratos e filmes finos em estudo, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento Philips modelo XL30-Series equipado com um EDS EDAX, ao qual foi aplicada uma tensão de aceleração de 10 kV. Algumas amostras foram igualmente observadas num SEM de alta resolução FEI Quanta 400FEG ESEM.

2.4.5. Difração de raios X

A difração de raios X (XRD – X-ray Diffraction) é uma técnica não destrutiva utilizada na avaliação estrutural dos materiais, pois permite identificar as fases cristalinas presentes e determinar os parâmetros de rede que lhes estão associados, bem como avaliar o tamanho das cristalites através da fórmula de Scherrer. Quando utilizada para análise de filmes finos é espectável a influência do substrato nos resultados, devido ao elevado poder de penetração dos raios X.

O fenómeno de difração ocorre quando uma radiação eletromagnética é direcionada para estruturas periódicas, com variações geométricas da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dessa mesma radiação. Tal condição é verificada na relação da radiação raios X com as distâncias interplanares em estruturas cristalinas, o que torna possível a aplicação da lei de Bragg (figura 10):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

que relaciona o comprimento de onda da radiação incidente (λ) com a distância entre planos atômicos (d) e o ângulo de incidência em relação ao plano considerado (θ), sendo que n é um número inteiro que representa a ordem da difração [48].

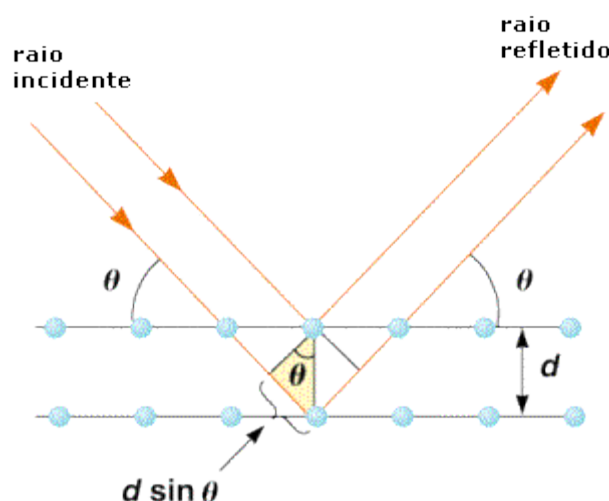


Figura 10. Esquema representativo da lei de Bragg [49].

Certas características, como distâncias interplanares e densidades atômicas de cada plano cristalino, são específicas de cada material. Como tal, comparando o espectro de difração de raios X ou difractograma de um dado material com fichas padrão (fichas

ICDD – International Centre for Diffraction Data) é possível fazer a indexação das fases presentes.

O equipamento utilizado nos ensaios de difração de raios X foi o modelo X'Pert da Philips, com um goniómetro PW 3020/00, utilizando uma tensão de aceleração de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA. Como anticátodo foi utilizada uma ampola de cobalto ($k_{\alpha 1} = 0,178896$ nm e $k_{\alpha 2} = 0,179285$ nm).

2.4.6. Potencial Zeta

O potencial eletrocinético, ou potencial zeta, é uma medida indicativa da carga elétrica de uma dada superfície. A carga elétrica superficial de um material é considerada como um dos principais fatores envolvidos na evolução biológica que rodeia os implantes. Esta carga depende de diversos fatores como a composição química da superfície em contacto com os tecidos e também a composição e pH do fluido biológico local [50].

O potencial zeta é medido na interface entre a camada de Stern e a camada difusa (figura 11).

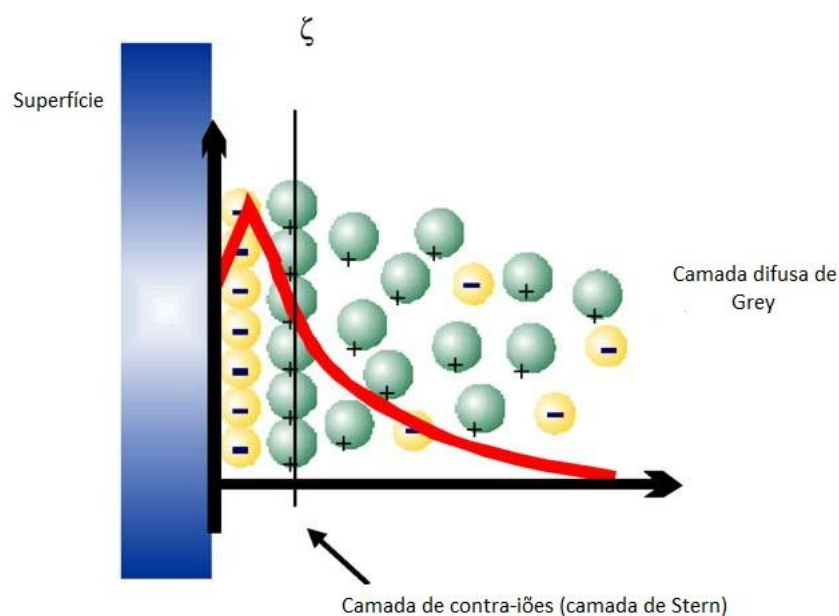


Figura 11. Diagrama esquemático da dupla camada elétrica associada ao potencial zeta [51].

A camada de Stern é formada por contra-íons que anulam a carga da superfície em análise. Quando um líquido flui sobre pressão, este equilíbrio de cargas é quebrado,

gerando o potencial zeta. Este potencial depende portanto do deslocamento de cargas na dupla camada originado pela passagem do fluxo [52].

O potencial zeta foi medido com recurso a um analisador eletrocinético SurPass da Anton Paar GmbH, com célula fechada (Clamping Cell). A solução utilizada foi de KCl 1 mM com $\text{pH} \cong 7$, e foram efetuadas oito medições por cada superfície. O valor do potencial zeta (ζ) é calculado através da equação de Helmholtz-Smoluchowski, medindo a corrente de fluxo (streaming current) [54]:

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A} \quad (2)$$

onde $\frac{dU}{dp}$ corresponde ao declive da corrente de fluxo versus pressão, η é a viscosidade do eletrólito, ε_0 a permissividade do vácuo, ε a constante dielétrica do eletrólito, L o comprimento do canal e A a secção transversal do canal.

2.4.7. Nanoindentação

Uma das propriedades mecânicas de maior relevo é a dureza, que consiste na resistência de um material a deformações plásticas quando sujeito a uma carga compressiva. A dureza é definida como sendo a razão entre a carga máxima aplicada e a área de contacto [53]. Na aplicação da carga é utilizado um indentador, normalmente de diamante. No caso de filmes finos, a medição de dureza é preferencialmente feita por ultramicrodureza ou nanoindentação. Em ambos os casos os ensaios de dureza são dinâmicos, pois estas técnicas são sensíveis à profundidade de indentação, possibilitando o traçado da curva de carga-descarga. Comparativamente com a ultramicrodureza, a nanoindentação apresenta várias vantagens como o facto de ter uma resolução espacial muito superior e de utilizar cargas reduzidas, o que no caso de filmes finos reduz uma possível influência do substrato [54].

Os ensaios dinâmicos de dureza permitem igualmente avaliar o módulo de elasticidade ou Young reduzido (E_r), pois este está relacionado com a complacência ($\frac{dh}{dP}$) da curva de descarga à carga máxima [53]. Sabendo o módulo reduzido, o módulo de Young é calculado através da equação [57]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

onde E e ν são respetivamente o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do material em estudo, e E_i e ν_i são os mesmos parâmetros relativos ao indentador.

Os ensaios de nanoindentação foram realizados num equipamento da Micro Materials com um indentador de diamante Berkovich (geometria piramidal triangular). A carga máxima utilizada foi de 3 mN, tendo sido mantida durante 5s antes de se iniciar a descarga. As indentações foram efetuadas sob a forma de matriz (5x10) com uma distância de 10 μm entre cada ensaio.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos filmes de titânio e alumínio, caracterizados no estado pós deposição – multicamada Ti/Al, e após tratamento térmico – γ -TiAl.

3.1. Deposições Teste

Inicialmente, foram realizadas deposições teste, para determinação das condições de deposição mais apropriadas ao revestimento das superfícies jateadas e atacadas com ácido (SLA). Numa primeira fase, foram produzidos filmes de titânio puro com diferentes espessuras, 1 e 2 μm (figura 12), sobre vários tipos de substrato. Os substratos de titânio e aço polidos apresentavam valores de rugosidade Ra e Rq, 0,05 e 0,10 μm respetivamente. A superfície Ti SLA, apresentava valores de Ra e Rq superiores, decorrentes do tratamento superficial, sendo estes 1,9 e 2,4 μm respetivamente. Após deposição, os valores de rugosidade sofreram um ligeiro aumento. O estudo da morfologia dos filmes foi efetuado através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Na figura 12 é possível observar que os filmes cresceram segundo uma morfologia do tipo colunar, mas relativamente densa, típica de filmes depositados nestas condições [55].

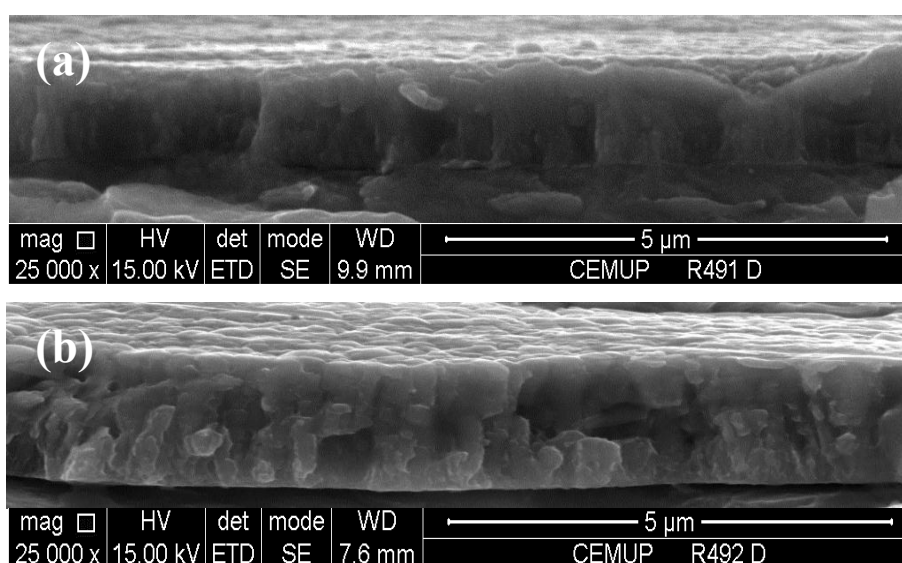


Figura 12. Micrografias SEM da secção transversal de filmes de Ti depositados sobre Ti polido a diamante com (a) 1 μm e (b) 2 μm de espessura.

Nas figuras 13 e 14 são apresentadas micrografias representativas da superfície de discos de titânio SLA não revestidos, comparativamente com superfícies Ti SLA revestidas com filmes de titânio de 1 e 2 μm , respectivamente. No que respeita às condições de deposição, apenas o tempo da mesma diferiu, sendo o dobro no caso do filme mais espesso. Em ambos os casos foi utilizado um porta-substratos de cobre.

Por análise das micrografias, é visível, na superfície SLA não revestida, a existência de uma macrorugosidade resultante do processo de jateamento a que é sujeita, e de uma microrugosidade originada pelo ataque ácido. Esta topografia é significativamente alterada após deposição do filme com 2 μm de espessura. Este parece crescer preferencialmente a partir dos microporos existentes à superfície, dando origem à formação de aglomerados com diâmetros da ordem de 2 a 4 μm (figura 15) e resultando numa topografia muito distinta da original (figura 14). No caso do filme com 1 μm de espessura, a macrorugosidade não foi alterada, enquanto que a microrugosidade foi deturpada relativamente à superfície SLA inicial. Dado que o filme menos espesso foi o que menos modificou a topografia original, para caracterização posterior foram depositados filmes com cerca de 1 μm de espessura. Para efeitos comparativos, os filmes de titânio puro com 1 μm de espessura serão considerados como referência.

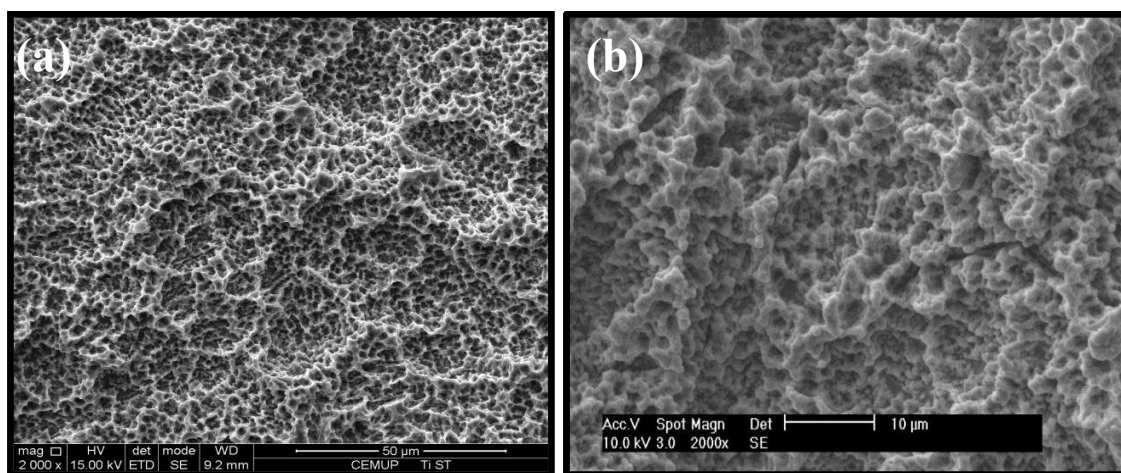


Figura 13. Micrografias SEM da superfície Ti SLA (a) sem revestimento e (b) revestida com um filme de titânio com 1 μm de espessura.

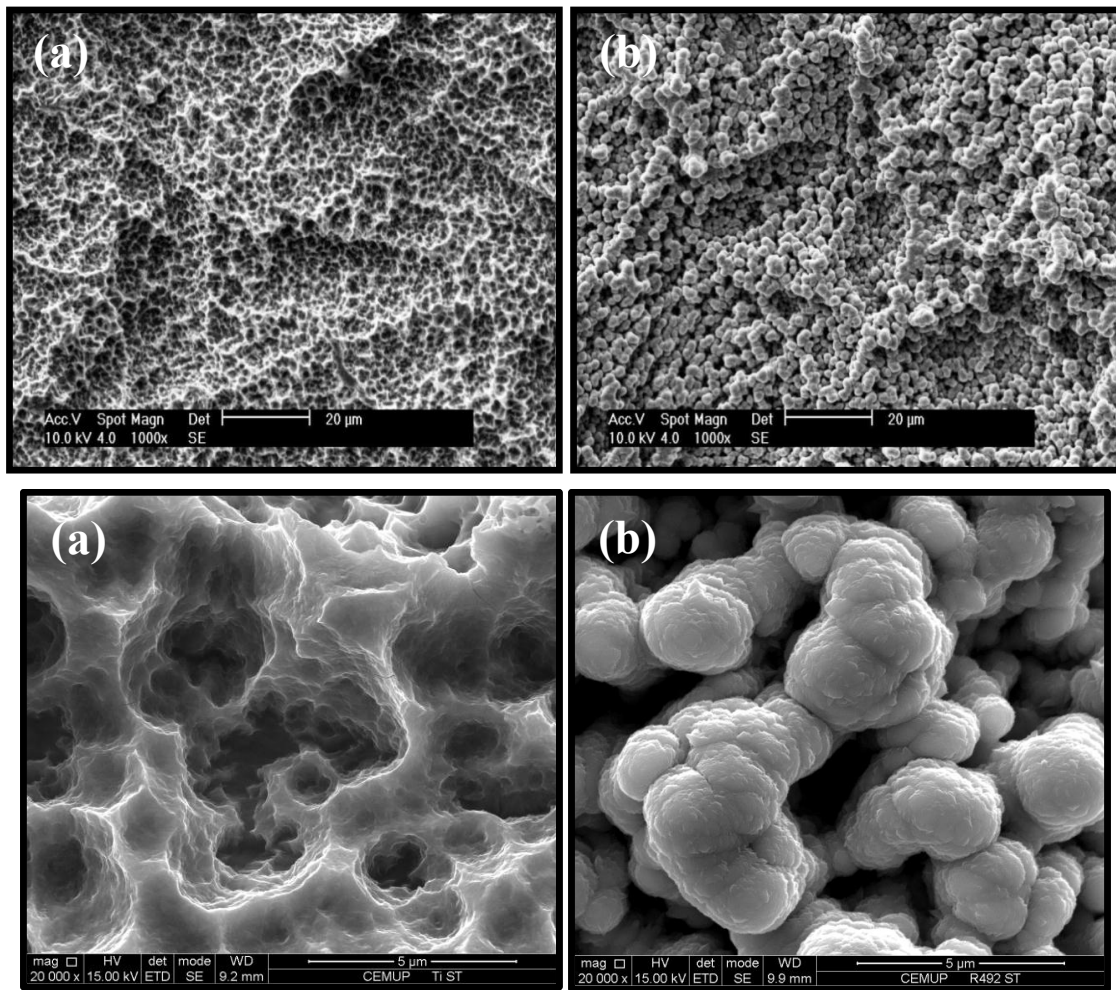


Figura 14. Micrografias SEM da superfície Ti SLA (a) sem revestimento e (b) revestida com um filme de titânio com 2 µm de espessura.

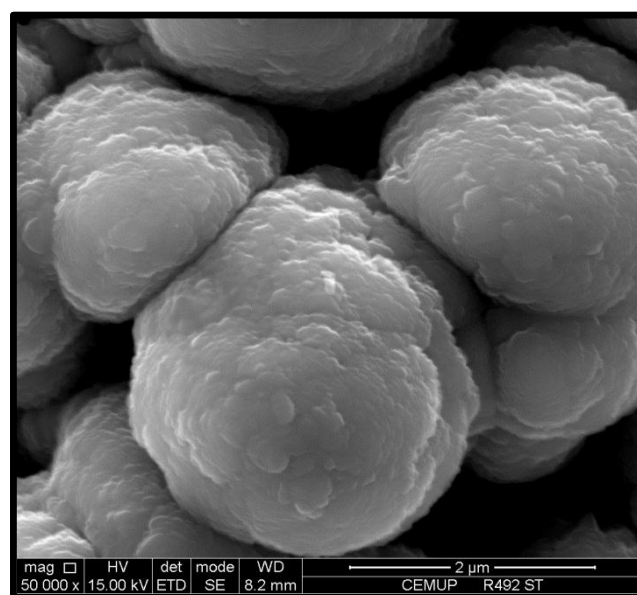


Figura 15. Detalhe dos aglomerados do filme de titânio com 2 µm de espessura.

Com vista a um revestimento mais eficaz da superfície SLA, foi também efetuada uma deposição teste de um filme multicamada Ti/Al, utilizando um porta-substratos de aço, em alternativa ao de cobre. A mudança de porta-substrato teve por objetivo aumentar a temperatura de deposição, permitindo uma melhor “acomodação” dos átomos durante o processo de deposição. O aço, com uma condutividade térmica significativamente inferior à do cobre, não permite o escoamento de calor durante a deposição, pelo que os substratos atingem temperaturas da ordem de 300 – 400°C. De notar contudo, que estas temperaturas não são suficientes para promover a formação da fase de equilíbrio γ -TiAl, pelo que o filme não deverá sofrer alteração estrutural [15]. Para efeitos comparativos, na figura 16 são apresentadas micrografias superficiais ilustrativas dos filmes depositados sobre discos Ti SLA, colados num porta-substratos de cobre e de aço. Como é possível constatar, a mudança de porta-substratos não resultou num melhor recobrimento da superfície rugosa SLA.

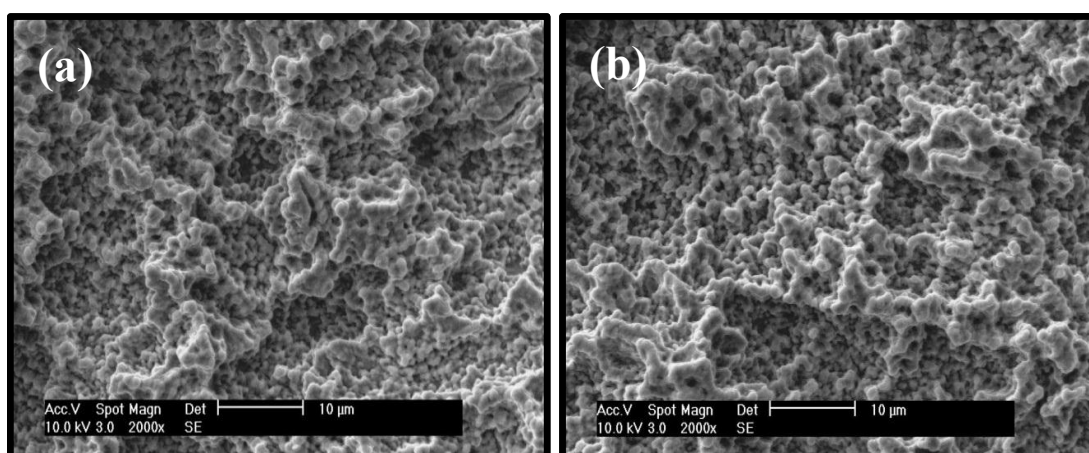


Figura 16. Micrografias SEM de filmes Ti/Al depositados sobre Ti SLA utilizando um porta-substrato (a) de cobre e (b) de aço.

Contrariamente ao pretendido, a alteração da polarização do substrato de -40 V para -70 V (aumento do bombardeamento iónico do substrato/filme) também não produziu melhorias significativas (figura 17).

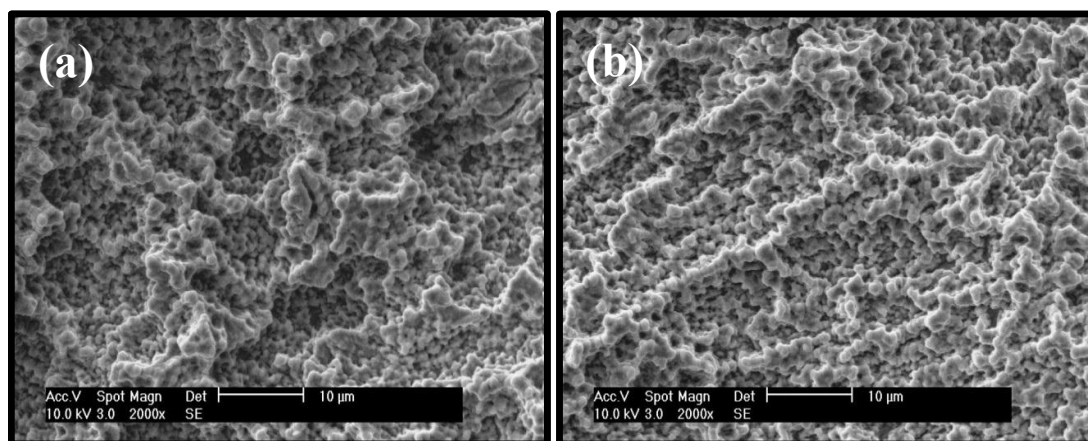


Figura 17. Micrografias SEM de filmes Ti/Al depositados sobre Ti SLA utilizando uma polarização do substrato de (a) -40 V e (b) -70 V.

Analisadas as deposições teste, foram selecionadas para deposições posteriores as condições apresentadas na tabela 4. Para a escolha destas condições, contribuíram também conhecimentos adquiridos em trabalhos anteriores, realizados no Grupo de Microfabricação e Nanomateriais do Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra [16].

Tabela 4. Condições de deposição utilizadas.

	Alvo Ti	Alvo Al
Pressão deposição(Pa)	3×10^{-1}	
Densidade de Potência ($W \text{ mm}^{-2}$)	$6,2 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$
Distância alvo-substrato (mm)	65	70
Polarização substratos (V)	-40	
Duração (min)	11	
Rotação substratos (rpm)	23	

3.2. Caracterização Química, Morfológica e Estrutural

Os filmes multicamada Ti/Al (pós-deposição) e os filmes γ -TiAl (após tratamento térmico) são caracterizados e comparados no que respeita à sua composição química, morfologia e estrutura cristalina. As diferenças encontradas, permitirão melhor

compreender os comportamentos observados aquando da avaliação do ângulo de contacto, potencial zeta e propriedades mecânicas dos filmes em estudo. Estes filmes foram depositados sobre aço inoxidável 316L e Ti SLA e Ti polido.

A composição química do filme Ti/Al codepositado por pulverização catódica magnetrão a partir de dois alvos (Ti e Al), é apresentada na tabela 5.

Tabela 5. Composição química do filme multicamada Ti/Al (% at.).

O	Al	Ti
2,8± 0,1	47,4 ± 0,2	49,8 ± 0,3

A composição química foi determinada em filmes Ti/Al com 2 µm de espessura, pois os filmes de 1 µm não são suficientemente espessos para evitar a influência do substrato na avaliação por EPMA [46]. Tal como pretendido, os teores de alumínio e titânio são idênticos, ou seja, a razão atômica N_{Ti}/N_{Al} é próxima da unidade, pelo que a fase prevista pelo diagrama de equilíbrio (figura 1) é a fase intermetálica γ -TiAl. É possível ainda constatar que para além dos dois elementos principais, existe uma pequena quantidade de oxigénio no filme. Apesar dos filmes terem sido depositados sob vácuo, a presença de oxigénio é inevitável, sobretudo no caso de materiais com afinidade para este elemento, como é o caso do titânio e alumínio. A composição química não foi determinada após tratamento térmico, pois tal como referido, no final do período de manutenção à temperatura de 600°C, foi introduzido oxigénio por forma a criar uma camada submicrométrica de óxido na superfície do filme. Deste modo, o volume de filme a analisar não seria homogéneo, comprometendo os resultados da análise por EPMA. No entanto, com base em estudos anteriores [16], é possível afirmar que após tratamento térmico, a razão N_{Ti}/N_{Al} mantida.

Tal como referido, o processo de deposição deu origem a um filme multicamada, pois os substratos em rotação, ao passar em frente de cada um dos alvos, dão origem a camadas alternadas de titânio e alumínio, com espessura nanométrica. Os revestimentos multicamada são caracterizados pelo seu período de modulação. O período de um filme multicamada, Λ , é definido como sendo a espessura da bicamada repetida ao longo do filme, que neste caso, corresponde à soma da espessura de 2 camadas

consecutivas, uma de titânio e outra de alumínio. Sabendo a espessura total do filme e as condições de deposição (tabela 4), é possível calcular o período através da equação:

$$\Lambda_{Ti/Al} = \frac{\text{espessura do filme (nm)}}{\text{velocidade rotação (rpm)} \times \text{tempo deposição (min)}}$$
$$\equiv \Lambda_{Ti/Al} = \frac{1000}{23 \times 11} = 4 \text{ nm}$$

O período dos filmes Ti/Al é de 4 nm, sendo que cada camada individual tem uma espessura de 2 nm, pois para o sistema Ti-Al, a razão de espessuras t_{Ti}/t_{Al} é igual à razão atômica N_{Ti}/N_{Al} , que de acordo com os resultados de EPMA é próxima de 1. Devido à reduzida espessura, não é possível, observando a secção transversal dos filmes multicamada em SEM, distinguir as camadas individuais que os compõem. Na figura 18 são apresentadas micrografias superficiais ilustrativas dos filmes depositados sobre discos de titânio SLA, antes e após tratamento térmico. Na análise de microscopia eletrônica de varrimento efetuada, não foi detetada qualquer alteração morfológica resultante do tratamento térmico realizado.

Jateamento após deposição

Uma outra alternativa equacionada foi a de se proceder à deposição do filme Ti/Al em superfícies polidas, efetuando posteriormente os tratamentos superficiais de modo a conferir a rugosidade pretendida. O filme depositado teria no entanto de ser capaz de resistir ao impacto das partículas cerâmicas duras utilizadas no processo de jateamento. A fim de se testar essa capacidade, foi efetuado o jateamento de um filme Ti/Al depositado sobre um aço polido a diamante. O jateamento teve a duração de 60 segundos, a uma pressão de 2×10^5 Pa, e com uma distância de 8 cm entre a seringa e a superfície revestida. As partículas de alumina utilizadas apresentavam uma distribuição granulométrica relativamente apertada, com um diâmetro médio da ordem de 150 μm .

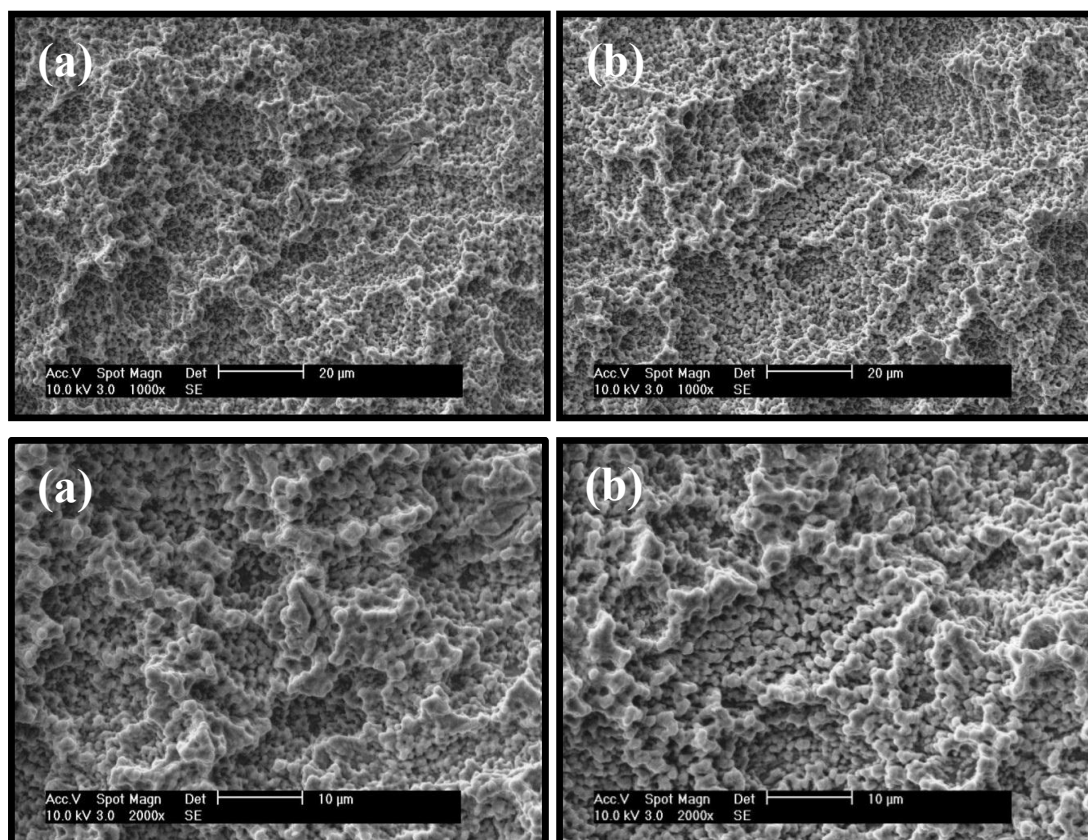


Figura 18. Micrografias SEM de um filme Ti/Al (a) pós-deposição e (b) após tratamento térmico.

Por visualização das micrografias do filme jateado (figura 19), não é possível concluir se este resistiu ao processo. Para tal, foram efetuadas análises de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) em área e pontuais (tabela 6). Este, apesar de ser um método semi-quantitativo, permite confirmar a presença de titânio do filme, e deste modo concluir se o filme resistiu ao jateamento. Como as partículas são de alumina, a presença de alumínio e oxigénio é inevitável, já a presença de titânio só pode ser atribuída ao filme, pois para evitar sobreposições foi utilizado um substrato de aço. Ao analisar por EDS diferentes áreas/locais é também possível comprovar se o revestimento é uniforme.

A análise por EDS permitiu verificar a existência de titânio, e que portanto o filme resistiu ao jateamento. No entanto, o reduzido sinal de titânio, traduzido pelos baixos teores da tabela 6, indicam que durante o jateamento o filme foi parcialmente arrancado, pelo que esta opção não será a mais adequada para aplicar no revestimento de implantes dentários.

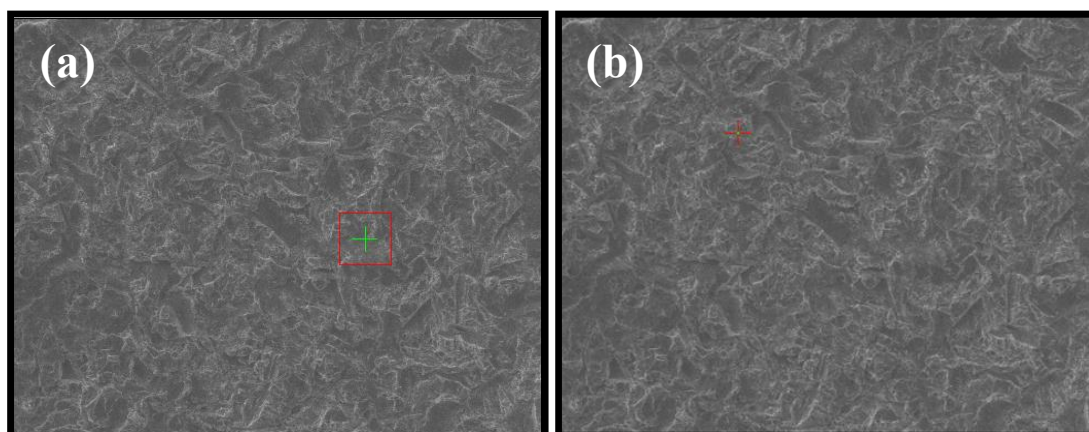


Figura 19. Micrografias SEM de um filme Ti/Al depositado sobre aço, após jateamento com partículas de alumina. Indicação (a) da área e (b) do local onde foram realizadas análises EDS.

Tabela 6. Análise EDS da área e local indicados na Figura 19.

		O	Fe	Ni	Al	Ti
Teor (% at.)	Área	41	27	8	21	3
	Pontual	42	21	5	24	8

De modo a avaliar a estrutura cristalina, foram efetuados ensaios de difração de raios X dos filmes depositados sobre substratos de aço 316L. Devido à espessura dos filmes e à reduzida densidade eletrónica do titânio e alumínio, será expectável a presença de picos de difração relativos ao substrato. A utilização de substratos de aço nestes ensaios, facilita a distinção entre os picos referentes ao substrato, identificados com a letra *S*, e os referentes ao filme de titânio e alumínio. Pelo contrário, a utilização de substratos de titânio daria origem a sobreposição de picos. Na figura 20 estão representados os difratogramas de raios X de um filme de titânio puro e de um filme Ti/Al multicamada depositados sobre aço 316L.

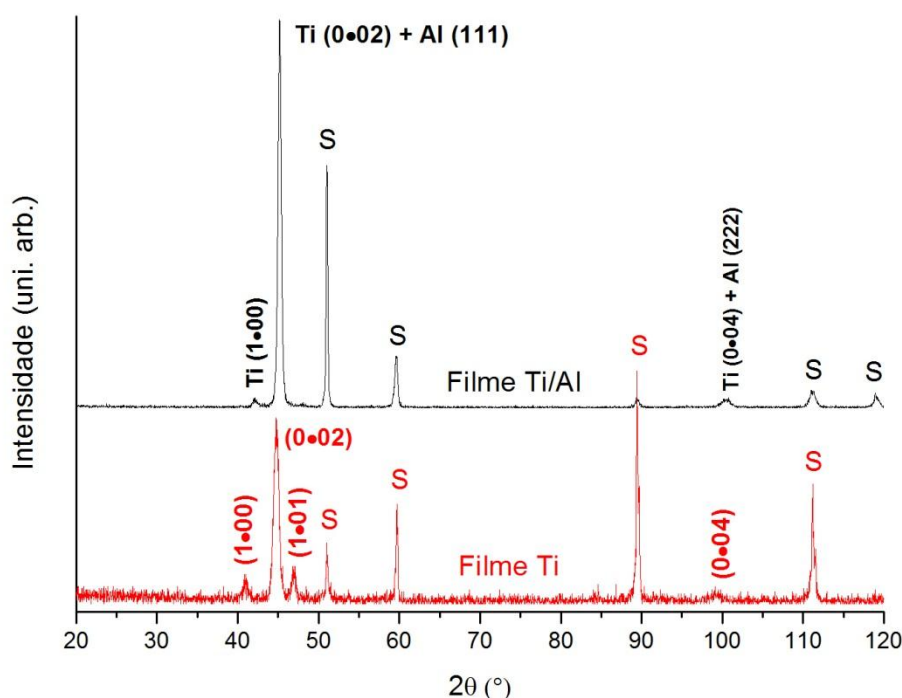


Figura 20. Difratogramas de raios X de filmes Ti e Ti/Al depositados sobre aço 316L.

No titânio maciço, e de acordo com a ficha padrão [56], o pico de difração de maior intensidade da fase α (hexagonal compacta) corresponde ao plano (1.01). No entanto, nos filmes de titânio depositados por pulverização catódica, ocorre uma orientação preferencial acentuada segundo plano (0.02) cujo pico de difração passa a ser o de maior intensidade (figura 20). Este pico surge para $2\theta \approx 45^\circ$ (radiação cobalto) e é praticamente coincidente com o pico correspondente ao plano (111) da fase Al cúbica de faces centradas [57]. Comparando os dois difratogramas da figura 20 é possível confirmar que o pico a cerca de 45° aumenta de intensidade no filme multicamada, isto devido à sobreposição de picos resultantes da difração de duas fases distintas: uma hexagonal compacta, indexada como α -Ti e outra cúbica de faces centradas, indexada como Al. No difratograma do filme multicamada é detetada a presença de um outro pico, sendo este a acumulação dos picos relativos ao plano (0.04) do titânio e (222) do alumínio, da mesma família dos planos (0.02) e (111), respetivamente. No filme multicamada, a quase inexistência de outros picos (à exceção dos do substrato) confirma a forte orientação preferencial do titânio segundo o plano (0.02) e a orientação preferencial do alumínio segundo o plano (111). Na figura 21

são comparados difratogramas de raios X relativos a filmes Ti/Al antes e após tratamento térmico.

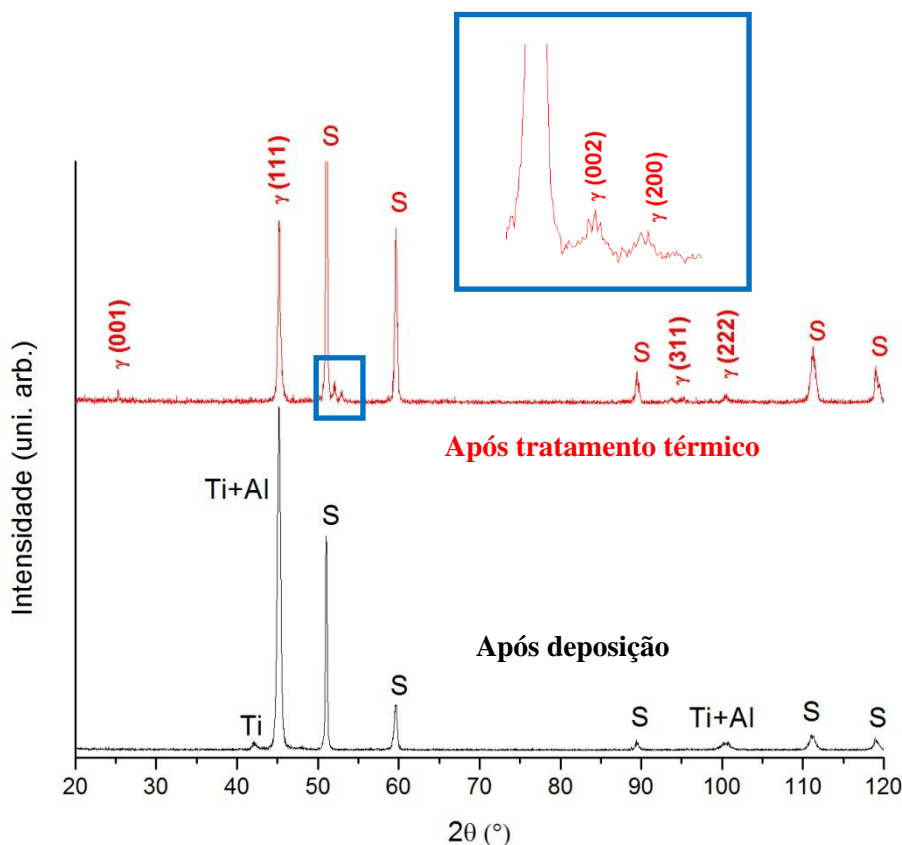


Figura 21. Difratogramas de raios X de um filme Ti/Al depositado sobre aço 316L, antes e após tratamento térmico a 600°C durante 1h.

Analisando o difratograma do filme após tratamento térmico, os picos de difração presentes são indexados aos vários planos cristalográficos da fase de equilíbrio γ -TiAl [58]. Durante o tratamento térmico, o titânio e o alumínio da multicamada reagem, e o filme evolui estruturalmente no sentido do equilíbrio. Com efeito, tal como constatado anteriormente, os filmes são aproximadamente equiatômicos, o que no diagrama de equilíbrio corresponde a um domínio monofásico γ -TiAl. De notar que a presença de óxidos não é detetada por XRD, o que significa que o volume correspondente à camada de óxido superficial resultante do tratamento térmico efetuado é inferior a 5% do volume total analisado.

3.3. Ângulo de Contacto e Potencial Zeta

O ângulo de contacto foi medido sobre duas lâminas de vidro revestidas com um filme multicamada Ti/Al, sendo que posteriormente, uma sofreu tratamento térmico. Para cada uma delas, foram efetuados 7 ensaios, sendo depois calculada a média destes. Os resultados são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Ângulo de contacto de lâminas de vidro revestidas com filmes Ti/Al e γ -TiAl.

	Superfície Ti/Al	Superfície γ -TiAl
Ângulo de contacto θ (°)	23,0	30,4

Este resultado permite concluir que ambas as superfícies são hidrófilas, pois o valor de ângulo de contacto é inferior a 65° . No que respeita à molhabilidade, as superfícies são portanto indicadas para aplicação em implantes dentários, uma vez que superfícies hidrófilas permitem uma osteointegração mais eficaz [51]. A pequena diferença registada entre as duas superfícies, pode ser devida à geometria da lâmina de vidro após tratamento térmico, pois esta ficou ligeiramente abaulada. Este facto pode levar a que a gota colocada para a medição não se espalhe tão bem, levando a um ligeiro aumento no valor de θ . Esta análise foi efetuada em superfícies planas. O mesmo filme, quando depositado em superfícies rugosas, como é o caso das superfícies SLA, deverá apresentar valores de θ inferiores aos da tabela 7, já que um aumento da rugosidade se traduz numa diminuição do ângulo de contacto de superfícies hidrófilas (aumento do ângulo de contacto no caso de superfícies hidrófobas) [59]. Deste modo, a hidrofiliabilidade dos filmes em estudo quando depositados sobre superfícies SLA está assegurada.

Potencial Zeta

O potencial zeta é um importante indicador da interação de superfícies com partículas carregadas. Valores de potencial zeta positivos, a um pH constante, indicam que a superfície tem carga positiva, e que portanto irá atrair proteínas e partículas carregadas negativamente. Um potencial zeta negativo, a pH constante, é reflexo de uma superfície carregada negativamente, tendendo a atrair partículas com carga positiva [51]. O efeito do potencial zeta a nível biológico ainda não é completamente conhecido. Alguns autores [60,

61, 62, 63] afirmam que um material com superfície carregada negativamente (potencial zeta negativo) é mais acessível à ancoragem e proliferação de osteoblastos, quando comparada com outra superfície neutra ou carregada positivamente. Outros autores [51] sublinham a importância do valor absoluto do potencial zeta em detrimento da carga deste. No entanto, de uma maneira geral, podemos afirmar que superfícies que apresentem valores de potencial zeta fora da gama de instabilidade de 30 a -30 mV, são mais adequadas para aplicações biomédicas, sendo que um potencial negativo é o mais indicado.

Na tabela 8 são apresentados os valores de potencial zeta de filmes depositados sobre discos de titânio, antes e após tratamento térmico.

Tabela 8. Valores de potencial zeta antes e após tratamento térmico.

	Superfície Ti/Al	Superfície γ -TiAl
Potencial Zeta (mV)	-11	19

Os potenciais zeta determinados caem dentro da gama de instabilidade, pelo que, com base nestes valores, as superfícies Ti/Al e γ -TiAl não seriam aconselhadas para aplicações biomédicas. No entanto, a possibilidade de contaminação (sobretudo do filme tratado termicamente) aliada a dificuldades experimentais tornaram este estudo inconclusivo. De facto, as medições com a célula fechada obrigaram à introdução de uma peça de polimetilmetacrilato especialmente concebida para o efeito. Nesta peça eram colocados dois discos revestidos com o material cujo potencial se pretendia determinar. Para evitar fugas de eletrólito, o conjunto peça/discos tinha que permanecer perfeitamente estanque durante os ensaios, o que por vezes se revelou particularmente difícil. De notar contudo, que o potencial zeta do filme multicamada é negativo, logo mais adequado à ancoragem e proliferação de osteoblastos. Já o composto γ -TiAl, por um lado é referido por M.L. Escudero et. al. [1] como tendo propriedades adequadas para utilização como biomaterial, nomeadamente em próteses ortopédicas e implantes dentários, por outro lado, não foram encontrados na literatura valores de potencial zeta deste composto intermetálico. Assim, de modo a esclarecer este ponto, seria necessário repetir os ensaios de potencial zeta dos filmes multicamada Ti/Al e dos filmes γ -TiAl, o que devido a dificuldades experimentais não foi possível no decurso deste trabalho.

3.4. Comportamento Mecânico

A dureza e o módulo de elasticidade dos filmes Ti, Ti/Al e γ -TiAl foram avaliados através de ensaios de nanoindentação. Os filmes, com cerca de 1 μm de espessura, foram depositados sobre substratos de titânio e de aço 316L polidos a diamante.

Para efeitos comparativos, são apresentados na tabela 9 os valores do módulo de elasticidade de materiais maciços comuns aos filmes e substratos em análise.

Tabela 9. Módulos de elasticidade [2,17].

	Módulo de elasticidade (GPa)
Titânio	108
Aço 316L	190-210
γ -TiAl	160-170

Para cada filme foram efetuados cerca de 50 ensaios utilizando uma carga máxima de 3 mN, de acordo com o definido previamente. O tempo de manutenção à carga máxima foi de 5 s. Durante a descarga foi feita uma manutenção de 30 s a cerca de 10% da carga máxima, de modo a permitir a correção da deriva térmica. Na figura 22 é apresentada uma curva de carga-descarga exemplificativa. Como se pode observar, a profundidade de indentação máxima é cerca de 100 nm e a profundidade de contacto da indentação é inferior a 80 nm (interseção da tangente à curva no início da descarga com o eixo das abcissas). Assim, tal como pretendido, a profundidade de indentação é inferior a 10 % da espessura dos filmes, pelo que não deve haver influência do substrato nos valores de dureza determinados por nanoindentação.

Na tabela 10 são apresentados os valores médios de dureza e módulo de elasticidade dos filmes depositados sobre substratos de aço. O *software* do equipamento de nanoindentação fornece diretamente valores de dureza e módulo de elasticidade reduzido. O módulo de elasticidade foi calculado através da equação (3) apresentada no Capítulo 2, conhecendo o módulo reduzido e sabendo que o coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade do indentador Berkovich de diamante são, respetivamente, 0,07 e 1141 GPa [64]. Para todos os materiais em análise foi considerado um coeficiente de Poisson de 0,3.

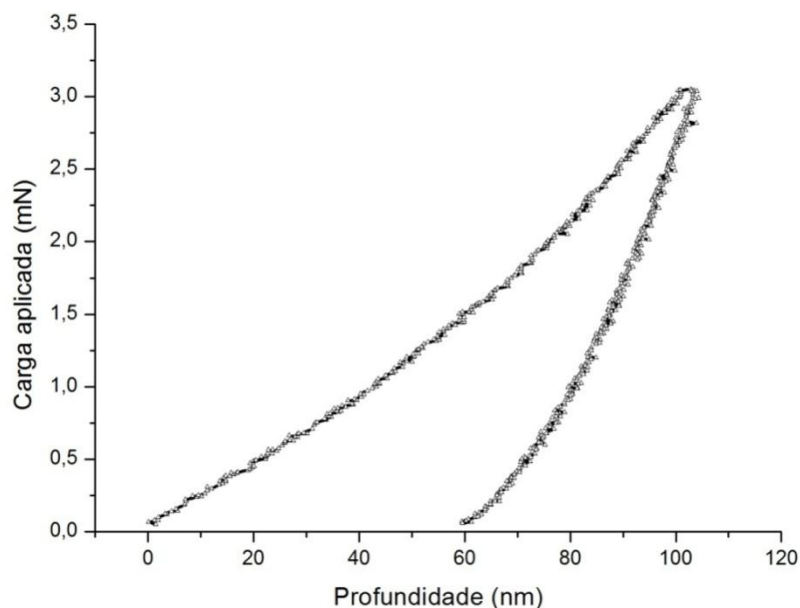


Figura 22. Curva de carga-descarga.

Tabela 10. Dureza e módulo de elasticidade dos filmes depositados sobre aço inoxidável 316L.

	Ti	Ti/Al	γ -TiAl
Dureza (GPa)	$5,3 \pm 0,4$	$8,4 \pm 0,3$	$12,3 \pm 0,7$
Módulo de elasticidade (GPa)	197 ± 8	212 ± 8	269 ± 10

Tal como esperado, o filme de titânio puro foi o que apresentou menor valor de dureza, sendo o composto intermetálico γ -TiAl o filme mais duro. Relativamente aos maciços, os filmes produzidos por pulverização catódica são mais duros. Este endurecimento é atribuído ao menor tamanho de grão resultante do processo de deposição dos filmes [45]. O valor de dureza do filme Ti/Al multicamada é significativamente superior ao previsto por uma lei de misturas. Segundo esta, dado que o filme é composto por percentagens atômicas equivalentes de titânio e alumínio, o valor de dureza (H) seria determinado através da seguinte equação:

$$H = 0,5 H_{Ti} + 0,5 H_{Al} \quad (4)$$

onde H_{Ti} e H_{Al} correspondem à dureza de filmes de titânio e alumínio, respetivamente. Uma vez que o alumínio é mais macio que o titânio, o valor de dureza previsto pela lei de misturas seria sempre inferior a 5,3 GPa. No caso de filmes multicamada, as interfaces entre as diferentes camadas são responsáveis por um aumento de dureza. Este acréscimo de dureza é tanto maior quanto menor o período da multicamada (maior número de interfaces) até se atingir um período crítico a partir do qual a dureza descrece ligeiramente [65]. Assim, a dureza dos filmes multicamada em estudo, com um período da ordem de 4 nm, é de $8,4 \pm 0,3$ GPa, muito superior à dureza do filme monolítico de titânio. Relativamente ao filme γ -TiAl, como foi referido no Capítulo 1, os compostos intermetálicos são caracterizados pela sua elevada dureza, comparativamente com os elementos metálicos que os constituem. Era portanto de esperar que este fosse o filme com maior valor de dureza.

Com vista a confirmar a não influência do substrato nos valores de dureza foram efetuadas medições num filme γ -TiAl depositado sobre titânio. O valor determinado neste caso é de $12,0 \pm 0,6$ GPa, praticamente igual ao valor apresentado na tabela 9.

Contrariamente à dureza, o módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais, pelo que não seriam esperadas diferenças significativas relativamente aos materiais maciços. Contudo, e de acordo com a literatura especializada [66], na determinação do módulo de elasticidade de filmes finos através de ensaios dinâmicos de dureza, há influência do substrato, mesmo para profundidades de indentação bastante inferiores a 10 % da espessura dos filmes. Deste modo, os valores apresentados na tabela 10 são afetados pelo substrato de aço, cujo módulo de elasticidade é superior. Assim, os módulos de elasticidade dos filmes deverão ser ligeiramente inferiores aos calculados por nanoindentação.

No que respeita às propriedades mecânicas, quer os filmes Ti/Al, quer os filmes γ -TiAl, são adequados para aplicação em implantes dentários, já que são relativamente duros e os módulos de elasticidade são baixos.

CONCLUSÕES

Filmes finos multicamada Ti/Al com composição química equiatômica foram produzidos e caracterizados antes e após tratamento térmico a 600° durante 1h. Após deposição, os filmes são constituídos por camadas alternadas de titânio e alumínio com cerca de 2 nm de espessura. Durante o tratamento térmico ocorre disrupção das camadas devido à interdifusão entre Ti e Al, seguida de reação com formação da fase intermetálica γ -TiAl.

De acordo com a morfologia superficial dos filmes, a deposição sobre discos de titânio SLA (jateados e atacados com ácido) permite reproduzir a macrorugosidade sem deturpar de modo significativo a microrugosidade associada a este tipo de superfícies. Para tal, a espessura dos filmes deve ser da ordem de 1 μ m. Em alternativa, o tratamento superficial pode ser realizado após revestimento de superfícies polidas a diamante. Neste caso, o filme tem de resistir ao tratamento superficial, em particular ao jateamento com partículas cerâmicas. Nos testes efetuados não foi possível garantir a integridade do filme que foi parcialmente arrancado durante o jateamento. Assim, não estando garantido o sucesso da segunda alternativa, a otimização das condições de deposição que assegurem a mimetização da topografia das superfícies SLA, permanece como o maior desafio ao desenvolvimento de revestimentos para implantes dentários.

Apesar dos resultados do potencial zeta não terem sido os desejados, superfícies de titânio e seus compostos/ligas são na literatura unanimemente consideradas apropriadas a aplicações biomédicas. Face a estes resultados, seriam necessários testes adicionais como por exemplo um estudo imersivo em solução de Hank. Já o ângulo de contacto e as propriedades mecânicas mostraram ser adequados para utilização em implantes dentários. Os filmes γ -TiAl são mais duros, mas ainda assim o filme Ti/Al apresenta uma dureza considerável (bastante superior à prevista por uma lei de misturas). Os filmes multicamada Ti/Al – superfície hidrófila, com um potencial zeta negativo, relativamente duros e com módulo de elasticidade baixo, parecem os mais promissores. No entanto a existência de alumínio não combinado pode levantar problemas de toxicidade, o que não sucede com o filme intermetálico γ -TiAl.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.L. Escudero, M.A. Muñoz-Morris, M.C. García-Alonso e E. Fernández-Escalante, “In vitro evaluation of a γ -TiAl intermetallic for potencial endoprothetic applications,” *Intermetallics*, vol. 12, pp. 253-260, 2004.
- [2] Xuanyong Liu, P.K. Chu e Chuanxian Ding, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,” *Materials Science and Engineering*, vol. 47, pp. 49-121, 2004.
- [3] E.W. Collings, “The physical metallurgy of titanium alloys,” *H.L. Gegel (Ed.), ASM Series in Metal Processing*, 1984.
- [4] J. Vlacic-Zischke, S.M. Hamlet, T. Friis, M.S. Tonetti e S. Ivanovski, “The influence of surface microroughness and hydrophilicity of titanium on the up-regulation of TGFb/BMP signalling in osteoblasts,” *Biomaterials*, vol. 32, n.º 3, pp. 665-671, 2011.
- [5] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle e Y. Amouriq, “Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration,” *Dental Materials*, vol. 23, pp. 844-854, 2007.
- [6] B. Kasemo e J. Lausmaa, “Biomaterial and implant surfaces: on the role of cleanliness, contamination, and preparation procedures,” *J Biomed Mater Res*, vol. 22, p. 145, 1988.
- [7] K.E. Healy e P. Ducheyne, “Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro,” *Biomaterials*, vol. 13, pp. 553-561, 1992.
- [8] D.M. Brunette, “Surface characterization of Biomaterials,” Amsterdam, Elsevier Science Publisher, 1998, p. 203.
- [9] B. Kasemo e J. Lausmaa, “The bone-biomaterials interface,” University of Toronto Press, Toronto, J.E. Davies, 1991, p. 19.
- [10] D. Buser, R.K. Schenk, S. Steinemann, J.P. Fiorellini, C.H. Fox e H. Stich, “Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A

- histomorphometric study in miniature pigs,” *J Biomed Mater Res*, vol. 25, p. 889, 1991.
- [11] M. Wong, J. Eulenberger, R. Schenk e E. Hunziker, “Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone,” *J Biomed Mater Res*, vol. 29, p. 1567, 1995.
- [12] A. Wennerberg, “On Surface Roughness and Implant Incorporation,” *Dissertation, Goteborg University, Goteborg*, p. 65, 1996.
- [13] R.K. Schenk e D. Buser, “Osseointegration: A Reality,” *Periodontology 2000*, vol. 17, n.º 1, pp. 22-35, 1998.
- [14] F. H. Froes, C. Suryanarayana e D. Eliezer, “Synthesis, properties and applications of titanium aluminides,” *Journal of Materials Science*, vol. 27, pp. 5113-5140, 1992.
- [15] A.S. Ramos, R. Calinas e M.T. Vieira, “The formation of γ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 6196-6200, 2006.
- [16] A.S. Ramos, *Comportamento mecânico e químico de filmes do sistema Ti-Al-(M)*, Dissertação de doutoramento: Coimbra, Portugal, 2002.
- [17] S.C. Huang e J.C. Chesnutt, “Gamma TiAl and its Alloys,” *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, 1995.
- [18] “The Straumann SLA Implant Surface: Clinically Proven Reduced Healing Time”.*Straumann*.
- [19] M. Long e H.J. Rack, “Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective,” *Biomaterials*, vol. 19, p. 1621, 1998.
- [20] Ann Wennerberg, “Searching for the Right Surface,” *Forum Implantologicum*, vol. 2, n.º 1, 2006.
- [21] C. Larsson et al., “Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses,” *Biomaterials*, vol. 17, n.º 6, pp. 605-616, 1996.
- [22] [Online]. Available: <http://alfaconnection.net/images/FQM010111a.gif>. [Acedido em Setembro 2012].
- [23] E.A. Vogler, “Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces,” *Advances in*

- Colloid Interface Science*, vol. 74, pp. 69-117, 1998.
- [24] G. Zhao, A.L. Raines, M. Wieland, Z. Schwartz e B.D. Boyan, "Requirement for both micron and submicron scale structure for synergistic responses of osteoblasts to substrate surface energy and topography," *Biomaterials*, vol. 28, pp. 2821-2829, 2007.
- [25] D. Li et al., "Biomechanical comparison of the sandblasted and acid-etched and the machined and acid-etched titanium surface for dental implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 60, n.º 2, pp. 325 - 332, 2002.
- [26] D.L. Cochran et al., "Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a histometric study in the canine mandible," *J Biomed Mater Res*, vol. 40, pp. 1-11, 1998.
- [27] A. Wennerberg, C. Hallgren, C. Johansson e S. Danelli, "A histomorphometric evaluation of screw-shaped implants each prepared with two surface roughness," *Clin Oral Implants Res*, vol. 9, n.º 1, pp. 11-19, 1998.
- [28] H.P. Weber, "The ITI Story of Rought Implant Surfaces," *Forum Implantologicum*, vol. 2, n.º 1, 2006.
- [29] W. Becker et al., "A prospective multicenter clinical trial comparing one- and two-stage titanium screw-shaped fixtures with one-stage plasma-sprayed solid-screw fixtures," *Clin Implant Dent Relat Res*, vol. 2, pp. 159-165, 2000.
- [30] A. Wennerberg, T. Albrektsson, B. Andersson e J. J. Krol, "Histomorphometric and removal torque study of screw-shaped titanium implants with three different surface topographies," *Clin Oral Implant Res*, vol. 6, n.º 1, pp. 24-30, 1996.
- [31] P.M. Brett et al., "Roughness response genes in osteoblasts," *Bone*, vol. 35, pp. 124-133, 2004.
- [32] A. Bagno e C. Di Bello, "Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 15, pp. 935-949, 2004.
- [33] A. Wennerberg e T. Albrektsson, "Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review," *Clin Oral Impl Res*, vol. 20, pp. 172-184, 2009.
- [34] R.M. Urban et al., "Dissemination of wear particles to the liver, spleen and abdominal lymph nodes of patients with hip or knee replacement," *J Bone Jt Surg Am*, vol. 82,

- n.º 4, pp. 457-476, 2000.
- [35] J.E. Ellingsen, "Pre-treatment of titanium implants with fluoride improves their retention in bone," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 6, n.º 12, pp. 749-753, 1995.
- [36] J.E. Ellingsen, C.B. Johansson, A. Wennerberg e A. Holmén, "Improved retention and bone-to-implant contact with fluoride modified titanium implants," *Int J Oral Maxillofac Implants*, vol. 19, n.º 5, pp. 659-666, 2004.
- [37] K. Kieswetter et al., "Surface Roughness modulates the local production of growth factors and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells," *J Biomed Mater Res*, vol. 32, pp. 55-63, 1996.
- [38] D.L. Cochran et al., "Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sand-blasted and acid-etched surface: A histometric study in the canine mandible," *J Biomed Mater Res*, vol. 40, pp. 1-11, 1998.
- [39] D. Buser et al., "Interface shear strength of titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a bio-mechanical study in the maxilla of miniature pigs," *J Biomed Mater Res*, vol. 45, pp. 75-83, 1999.
- [40] D. Buser, N. Brogini, M. Wieland, R.K. Schenk e A.J. Denzer et al., "Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface," *J Dent Res*, vol. 83, pp. 529-533, 2004.
- [41] M. Schatzle et al., "Stability change of chemically modified SLA titanium palatal implants. A randomized controlled clinical trial," *Clin Oral Impl Res*, vol. 20, pp. 489-495, 2009.
- [42] P.J. Kelly e R.D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vaccum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [43] A. Cavaleiro e M.T. Vieira, "Deposição Física em Fase de Vapor," *Textos de apoio à lecionação da disciplina de Mestrado Degradação e Proteção de Superfícies. Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra*, 1995.
- [44] L.I. Maissel e R. Gland, *Handbook of Thin Film Technology*, New York, USA: McGraw-Hill, 1970.
- [45] M.T. Vieira e A. Cavaleiro, "Deposição física em fase de vapor," *Sebenta*, 1994.

-
- [46] EPMA Course Notes, "Chapter one: Introduction to scanning electron microscopy and electron probe microanalysis," 2006.
- [47] Joseph Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis*, 3 ed., New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [48] M. Birkholz, *Thin film analysis by X-Ray scattering*, John Wiley & Sons, 2006.
- [49] [Online]. Available: <http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn>. [Acedido em Agosto 2012].
- [50] A. Krajewski, A. Piancastelli e R. Malavolti, "Albumin adhesion on ceramics and correlation with their Z-potential," *Biomaterials*, vol. 19, pp. 637-641, 1998.
- [51] Kaiyong Cai et al., "Surface functionalized titanium thin films: Zeta-potential, protein adsorption and cell proliferation," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 50, pp. 1-8, 2006.
- [52] A. Krajewski, R. Malavolti e A. Piancastelli, "Albumin adhesion on some biological and non-biological glasses and connection with their Zpotentials," *Biomaterials*, vol. 17, pp. 53-60, 1996.
- [53] ISO 14577, *Metallic Materials - Instrumented indentation tests for hardness and materials parameters*. ISO Control Secretariat, Genebra, Suíça, 2002.
- [54] M.F. Doerner e W.D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *J Mater Res*, vol. 4, n.º 1, pp. 601-609, 1986.
- [55] J.A. Thornton, "The microstructure of Sputter-deposited coatings," *Vacuum Science Technology A*, vol. 4, pp. 3059-3065, 1986.
- [56] Ficha ICDD (International Center for Diffraction Data) 44-1294.
- [57] Ficha ICDD 4-787.
- [58] Ficha ICDD 5-678.
- [59] J.J. Bikerman, "Surface Chemistry. Theory and Applications," 2 ed., New York, USA, Academic Press Inc, 1958, p. 352.
- [60] T. Suzuki et al., "Surface instability of calcium phosphate ceramics in tissue culture medium and the effect on adhesion and growth of anchorage-dependent animal cells," *J Biomed Mater Res*, vol. 34, pp. 507-517, 1997.
- [61] M. Ohgaki, T. Kizuki, M. Katsura e K. Yamashita, "Manipulation of selective cell

- adhesion and growth by surface charges of electrically polarized hydroxyapatite,” *J Biomed Mater Res*, vol. 57, pp. 366-373, 2001.
- [62] N.C. Teng et al., “A new approach to enhancement of bone formation by electrically polarized hydroxyapatite,” *J Dent Res*, vol. 80, pp. 1925-1929, 2001.
- [63] I.O. Smith, M.J. Baumann e L.R. McCabe, “Electrostatic interactions as a predictor for osteoblast attachment to biomaterials,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 70, pp. 436-441, 2004.
- [64] W.C. Oliver e G.M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation experiments,” *J Mater Res*, vol. 7, n.º 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [65] H. Geisler, K.O. Schweitz, J. Chevalier, J. Bottiger e K. Samwer, “Hardness enhancement and elastic modulus behaviour in spurred Ag/Ni multilayers with different modulation wavelenghts,” *Philosophical Magazine A*, vol. 79, pp. 485-500, 1999.
- [66] J.M. Antunes, J.V. Fernandes e M.T. Vieira, *Manual de microfabricação: Caracterização e Avaliação em Microfabricação*, Leiria: CENTIMFE - Centro Tecnológico da Indústria dos Moldes Ferramentas Especiais e Plásticos, 2008.