



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

## **Produção e Caracterização de Filmes Finos Ti-Zr para Aplicações Biomédicas**

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

**Autor**

**Sérgio Henrique de Paiva Lourenço**

**Orientador**

**Ana Sofia Figueira Ramos**

**Júri**

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

**Coimbra, Setembro, 2012**

“Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.”

(Sócrates)

---

## Agradecimentos

Numa dissertação de mestrado, apesar do processo solitário a que qualquer investigador está destinado, está presente uma reunião de vários contributos, de natureza variada. Sem esses contributos, esta investigação não teria sido possível e, por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos.

À **Doutora Ana Sofia Ramos**, orientadora da dissertação, por toda a dedicação e competência demonstradas durante todo o processo. Pela orientação, de forma simples e inteligente que me proporcionou, o meu muito obrigado.

À **Professora Doutora Maria Teresa Vieira**, pela parte de orientação inicial de forma a atingir os objetivos propostos.

Ao **Dr. João Paulo Tondela**, pela disponibilidade, amabilidade e acessibilidade demonstradas durante todo o processo de elaboração da dissertação e pelas indicações sugeridas.

À **Doutora Ana Paula Piedade** pelas correções e sugestões efetuadas.

Aos meus companheiros e colegas de Laboratório, **André Cleto, Samuel Gaspar e Eng. Jorge Nunes**, pela companhia, transmissão de conhecimentos e boa disposição.

Aos meus colegas de Mestrado e Licenciatura, **Carlos Almeida, Catarina Pinho e Sílvia Neves**, por todos estes anos de viagem em busca de formação e conhecimento.

A todos os **membros do Grupo de Materiais** do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra.

Ao **Instituto Pedro Nunes**, pela oportunidade de realizar alguns testes necessários para o sucesso desta investigação, nomeadamente ao **Eng. António Fonseca**, pela disponibilidade e paciência, sempre demonstradas.

Aos meus **pais**, por todas as oportunidades que me proporcionaram, sem eles seria completamente impossível.

À minha **irmã** e à minha **namorada**, por todo o amor demonstrado, cada uma à sua maneira.

Aos **meus melhores amigos**, sem dizer nomes, porque eles sabem quem são.

A **todos os que partilham vida comigo**, família, amigos, colegas da faculdade, do futebol, do ténis, e muitos outros de quem me estou a esquecer agora, o meu obrigado.

## Resumo

O presente trabalho visa o desenvolvimento de filmes à base de titânio e zircônio promissores para aplicações biomédicas, nomeadamente na área da Medicina Dentária. Um dos principais fatores a ter em conta é, sem dúvida, a superfície do implante que interage diretamente com os fluídos e tecidos fisiológicos. A química e morfologia superficiais podem variar, dependendo do tipo de aplicação. No que respeita aos implantes dentários, são requeridas rugosidades acentuadas, pois contribuem para uma rápida e eficaz fixação óssea. Assim, tornou-se necessário avaliar a possibilidade de revestir superfícies rugosas.

Filmes de titânio com diferentes teores de zircônio foram depositados por pulverização catódica magnetron sobre substratos de titânio e aço polidos a diamante, bem como sobre superfícies de titânio jateadas e atacadas com ácido cujas rugosidades médias são da ordem de 2  $\mu\text{m}$ . Os filmes produzidos foram caracterizados do ponto de vista da composição química, morfologia e estrutura cristalina. Particular ênfase foi atribuída à morfologia superficial, tendo em vista o revestimento adequado das superfícies rugosas. As propriedades superficiais, como a carga superficial (Potencial Zeta), e as propriedades mecânicas, como a dureza e o módulo de elasticidade, foram avaliadas em função do teor de zircônio.

O estudo efetuado permitiu comprovar a possibilidade de revestir superfícies rugosas por pulverização catódica magnetron, mantendo a macrorugosidade e não deturpando excessivamente a microrugosidade original. Para o efeito, a espessura dos filmes deve ser da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . Variando o número de pastilhas de zircônio coladas no alvo de titânio foram produzidos filmes com teores entre 14 e 20 % pd. Zr. As características de superfície, assim como as propriedades mecânicas avaliadas, são encorajadoras, confirmando o potencial dos revestimentos Ti-(Zr) para aplicação em implantes dentários.

**Palavras-chave:** Titânio SLA, Ti-Zr, Implantes dentários, Pulverização catódica, Potencial Zeta, Propriedades mecânicas.

---

## Abstract

The aim of this study is to develop titanium and zirconium based films promising for biomedical applications, particularly in the area of dentistry. One of the main factors to be considered is undoubtedly the implant surface that interacts directly with physiological fluids and tissues. The surface chemistry and morphology may vary depending on the type of application. With respect to dental implants, surfaces with pronounced roughness are required, since they contribute to a rapid and effective bone fixation. Thus, it became necessary to evaluate the possibility of coating rough surfaces.

Titanium films with various amounts of zirconium were deposited by magnetron sputtering onto diamond-polished titanium and steel substrates, as well as onto sandblasted and acid etched titanium surfaces whose average roughness is of the order of 2  $\mu\text{m}$ . The films produced were characterized in terms of chemical composition, morphology and crystal structure. Particular emphasis was attributed to the surface morphology, in order to suitably coat rough surfaces. The surface properties such as surface charge (zeta potential), and the mechanical properties, such as hardness and elastic modulus, were evaluated as a function of the zirconium content.

The study conducted allowed the feasibility of coating rough surfaces by magnetron sputtering to be attested. The original macroroughness was maintained and the microroughness was not markedly distorted. For this purpose, the thickness of the films must be close to 1  $\mu\text{m}$ . Varying the number of zirconium pieces superimposed onto the titanium target, films with Zr contents between 14 and 20 wt.% were produced. The surface characteristics, as well as the mechanical properties evaluated are encouraging, confirming the potential of Ti-(Zr) coatings for use in dental implants.

**Keywords** Titanium SLA, Ti-Zr, Dental implants, Sputtering, Zeta potential, Mechanical properties.

## Índice

Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	vi
INTRODUÇÃO .....	1
1. REvisão bibliográfica .....	4
1.1. Titânio .....	5
1.2. Ti-6Al-4V .....	6
1.3. Ti-Zr .....	7
1.4. Tratamentos de superfície .....	9
1.4.1. Jateamento .....	9
1.4.2. Ataque ácido .....	10
1.4.3. Oxidação .....	11
1.5. Topografia .....	12
2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	15
2.1. Materiais .....	15
2.1.1. Substratos .....	15
2.1.2. Alvos .....	16
2.2. Técnica de Deposição .....	16
2.2.1. Equipamento .....	18
2.2.1. Procedimento .....	19
2.3. Técnicas de Caracterização .....	20
2.3.1. Rugosimetria .....	20
2.3.2. Microsonda eletrônica .....	21
2.3.3. Microscopia eletrônica de varrimento .....	21
2.3.4. Difração de raios X .....	22
2.3.5. Potencial Zeta .....	23
2.3.6. Nanoindentação .....	24
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....	26
3.1. Composição Química, Morfologia e Estrutura .....	26
3.1.1. Filmes de titânio .....	26
3.1.2. Filmes Ti-Zr .....	29
3.1.3. Tratamento superficial após deposição .....	33
3.1.4. Influência dos parâmetros de deposição .....	34
3.2. Potencial Zeta .....	38
3.3. Caracterização Mecânica .....	40
4. Conclusões .....	43
Bibliografia .....	45

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Implantes de titânio patenteados pela Straumann [ [8] [9]].	6
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Zr [27].	8
Figura 3 - - Micrografias da superfície de titânio (a) jateada sem ataque ácido e (b) jateada e atacada com ácido.	10
Figura 4 - Interações na superfície do substrato [55].	17
Figura 5 - Equipamento de pulverização catódica.	19
Figura 6 - Esquema ilustrativo da difração de raios X	23
Figura 7 - Micrografias da secção transversal de filmes de titânio de (a) 2 e (b) 1 $\mu\text{m}$ depositados sobre titânio polido a diamante.	27
Figura 8 - Micrografias superficiais do filme de titânio de 2 $\mu\text{m}$ depositado sobre titânio polido a diamante	27
Figura 9 - Micrografias superficiais do Ti SLA ((a), c) e e)); Micrografias superficiais do filme de titânio de 2 $\mu\text{m}$ depositado sobre discos de titânio SLA (b), d) e f)).	28
Figura 10 - Micrografias superficiais do filme de titânio de 1 $\mu\text{m}$ depositado sobre discos de titânio SLA (várias ampliações).	29
Figura 11 - Difractogramas de raios X dos filmes depositados sobre aço em função do teor de zircónio.	31
Figura 12 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr de 1 $\mu\text{m}$ depositado sobre Ti SLA.	32
Figura 13 - - Micrografias do filme Ti-15Zr com indicação dos locais onde foi realizada a análise EDS.	32
Figura 14 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr depositado sobre Ti SLA ( $V_s = -70$ V).	34
Figura 15 - Micrografias do filme Ti-15Zr ( $V_s = -70$ V) com indicação dos locais onde foi realizada a análise EDS.	35
Figura 16 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr depositado sobre Ti SLA ( $V_s = -100$ V).	35
Figura 17 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr depositado sobre Ti SLA (porta-substratos de aço).	36
Figura 18 - Micrografias exemplificativas dos filmes depositados variando os prâmetros de deposição. a) $V_s = -40$ V; b) $V_s = -70$ V; c) $V_s = -100$ V; d ) porta-substratos de aço.	37
Figura 19 - Potencial zeta em função do teor de zircónio.	39
Figura 20 - Curva de carga-descarga exemplificativa.	40
Figura 21 - Dureza e módulo de Young em função do teor de zircónio	42

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Rugosidades médias, Ra e Sa, e rugosidade quadrática média. ....	16
Tabela II - Composição química de filmes Ti-Zr (% pd.).....	29
Tabela III - Composição química do filme Ti-Zr utilizando 11 pastilhas de zircónio (% pd.) .....	30
Tabela IV - Composição química do filme Ti-15Zr (Vs = -70 V) avaliada por EDS (% pd.) .....	35
Tabela V - Valores de Potencial Zeta e de pH médio das superfícies revestidas com Ti e Ti-Zr. ....	38
Tabela VI - Dureza e módulo de Young de filmes Ti-(Zr) depositados sobre aço. ....	41



## INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos têm sido amplamente utilizados em implantes, sobretudo na área da Ortopedia e Medicina Dentária. Em geral, os metais têm elevada ductilidade, condutividade elétrica, soldabilidade e maquinabilidade. No entanto, a resistência à corrosão pode constituir um problema, assim como a rigidez e densidade elevadas quando comparadas com a fisiologia dos tecidos. A libertação de íons metálicos pode também causar reações de sensibilidade, daí ser necessário um estudo aprofundado do material a utilizar tendo em conta a aplicação para a qual vai ser desenvolvido.

O titânio é um dos materiais metálicos que mais se tem destacado na área da implantologia. As principais características deste material em estado puro são a elevada biocompatibilidade e resistência à corrosão; porém, as propriedades mecânicas revelaram ser insuficientes, o que levou ao desenvolvimento das chamadas ligas de titânio. Desde a sua primeira aplicação na década de 50 do século passado, a liga Ti-6Al-4V, inicialmente utilizada para a aeronáutica, tem sido amplamente utilizada em próteses ortopédicas sujeitas a esforços mecânicos elevados [1]. Foi também a partir desta década que as interações entre os tecidos e os materiais começaram a ser compreendidas, ou seja, os conceitos de “biomaterial” e “biocompatibilidade” assumiram um papel de relevo. Muitas questões sobre a possível toxicidade da liga Ti-6Al-4V estão, atualmente, a ser colocadas, o que leva os investigadores a procurar alternativas que sejam mais facilmente aceites. As ligas de titânio-zircónio estão a ser desenvolvidas e investigadas como alternativa aos implantes convencionais, nomeadamente na área da Medicina Dentária. Ao demonstrar uma rigidez adequada e melhor integração tecidual, são uma alternativa viável às ligas de Ti-6Al-4V (alfa + beta) ou até mesmo ao Ti comercialmente puro (Cp). As ligas Ti-Zr apresentam elevada resistência mecânica, módulo de elasticidade baixo e elevada resistência à corrosão (melhor que Ti-6Al-4V), sendo previsível num futuro próximo o seu uso em larga escala na área da implantologia. A influência do teor de zircónio nas propriedades destas ligas ainda não foi estabelecida, pelo que esta constitui uma área de investigação promissora e atual. Contudo, o titânio e o zircónio em elevado estado de pureza são extremamente caros e difíceis de processar, o que torna o estudo de ligas Ti-Zr, sob a forma de maciço, pouco viável.

O presente trabalho tem por objetivo a produção e caracterização de revestimentos finos (filmes) de titânio-zircónio, para aplicações biomédicas que necessitem de um bom desempenho mecânico aliados a uma elevada osteointegração. Assim, é utilizada a técnica de pulverização catódica magnetron, permitindo o estudo de filmes de titânio com diferentes teores de zircónio, de uma forma económica e rápida, não sendo necessárias grandes quantidades de material, visto que a espessura dos filmes é inferior a 5  $\mu\text{m}$ .

A possibilidade de usar esta técnica para produzir filmes, com propriedades apelativas, em superfícies rugosas, muito utilizadas em implantes dentários, nomeadamente na superfície SLA<sup>1</sup> (Sand-blasted, Large-grit, Acid-etched) patenteada pela Straumann<sup>2</sup>, também vai ser avaliada.

O trabalho de investigação decorreu no Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, cujos membros possuem uma vasta experiência na modificação de superfícies por pulverização catódica.

Filmes de titânio com diferentes teores de zircónio (0, 15 e 20 % pd.) foram depositados sobre vários substratos - aço inox 316L e Ti Cp, polidos a diamante, e Ti jateado e atacado com ácido (fornecido pela Straumann). As composições químicas mais promissoras poderão ser biologicamente testadas, quer sob a forma de maciço, quer sob a forma de revestimento. Enquanto revestimento foram adotadas diferentes estratégias: i) deposição sobre superfícies polidas e posteriormente sujeitas a tratamento superficial, ii) deposição sobre superfícies rugosas utilizadas em implantes comerciais. A produção de filmes em superfícies com elevada rugosidade é efetuada ajustando os parâmetros/condições de deposição.

Numa primeira fase os filmes Ti-(Zr) foram caracterizados no que respeita à sua composição química, morfologia e estrutura cristalina. A avaliação do potencial zeta foi utilizada de modo a testar a viabilidade dos filmes em aplicações biomédicas. O comportamento mecânico foi estudado tendo em vista biomateriais sujeitos a esforços mecânicos, como sucede no caso dos implantes dentários.

---

<sup>1</sup> Do inglês, sandblasted, large grit and acid etched

<sup>2</sup> A Straumann é uma companhia líder na implantologia, restauração e regeneração tecidual oral.

A presente dissertação é composta por 3 capítulos, seguidos das principais conclusões decorrentes do trabalho de investigação realizado. No primeiro capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica abordando, de forma sucinta, pontos fulcrais na área da implantologia, nomeadamente em Medicina Dentária, desde os materiais até aos tratamentos de superfície utilizados por forma a melhorar a osteointegração e as propriedades mecânicas dos implantes. No segundo capítulo são descritos, de modo resumido, os materiais, as técnicas de caracterização e os equipamentos experimentais utilizados. A apresentação dos resultados e a discussão dos mesmos constam do terceiro capítulo, o qual está organizado em 3 subcapítulos: composição química, morfologia e estrutura cristalina; potencial zeta; comportamento mecânico.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de várias, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser utilizados por qualquer período de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do organismo, com o objetivo de manter e/ou alterar a qualidade de vida do paciente [2]. Considerando o comportamento dos biomateriais no organismo, estes podem ser classificados como bioinertes, bioativos e biodegradáveis [3]. O bom desempenho dos materiais numa aplicação específica no hospedeiro, ou seja, a biocompatibilidade depende, sobretudo, da harmonia do biomaterial com o organismo. Geralmente a compatibilidade dos materiais com o meio biológico é dividida em dois tipos: a biocompatibilidade superficial, em estreita relação com as propriedades físicas, químicas e biológicas, incluindo topografia e resistência à corrosão; a biocompatibilidade estrutural, dependente da forma e das propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade, dureza e resistência à tração. A adequação de um material para uma determinada aplicação biológica dependerá, de forma direta, do equilíbrio destes dois tipos de biocompatibilidade, não esquecendo, contudo, a importância das características de resposta do indivíduo (condições sistêmicas e locais) e dos procedimentos cirúrgicos.

No início do século XX foram muitos os avanços na área da implantologia, onde os metais claramente se destacaram, nomeadamente na reabilitação de partes ósseas, de muitas lesões provenientes dos combatentes da Primeira Guerra Mundial. No entanto, o uso de materiais artificiais utilizados no organismo (olhos, orelhas, narizes, entre outros) remonta à época da civilização Egípcia, onde eram utilizados em múmias, embora deixassem de lado qualquer preocupação de “biocompatibilidade”. Assim, só com avanços das técnicas cirúrgicas e métodos de esterilização, em conjunto com alguns conhecimentos de biocompatibilidade, foi conseguida a criação de verdadeiros biomateriais usados para restaurar e/ou substituir parte da estrutura e função de tecidos ou órgãos traumatizados ou degenerados. Atualmente o titânio é um dos materiais metálicos mais utilizado na área da implantologia.

## 1.1. Titânio

O titânio é um metal de transição leve, tri ou tetravalente de cor branca e aparência prateada, sólido à temperatura ambiente, com uma excelente resistência à corrosão e boa resistência mecânica. Este metal forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar, que lhe confere a referida resistência à corrosão e biocompatibilidade. É um material alotrópico, exibindo a baixa temperatura uma forma hexagonal compacta (hcp), também chamada fase alfa ( $\alpha$ ), e uma fase cúbica de corpo centrado (ccc), de alta temperatura, também chamada fase beta ( $\beta$ ). Este metal é difícil de obter num estado de elevada pureza, daí ser muito valorizado economicamente [4].

Nas últimas décadas os implantes de titânio, em estado puro ou formando ligas com outros metais, têm merecido especial atenção devido às suas características de compatibilidade com o organismo. Na área da Medicina Dentária, o titânio é utilizado sobretudo no estado puro, ao contrário do que acontece na ortopedia, onde se continua a utilizar em grande escala, e com resultados clínicos de sucesso, a liga Ti-6Al-4V. A combinação ideal das propriedades físicas e químicas, geralmente não é encontrada em metais puros. No entanto, em implantologia oral, são vários os metais utilizados num estado de elevada pureza. Por exemplo, o ouro e a platina para restaurações, o mercúrio líquido para fazer a amálgama, a prata e o cobre eletrodepositados para preparar aparelhos ortodônticos e, como referido, titânio Cp (comercialmente puro) para produzir implantes dentários. O tântalo e o chumbo também já foram materiais contemplados na Medicina Dentária, porém atualmente não são utilizados na produção de implantes.

Saulalcic et al. [5], comprovaram que os implantes constituídos por Ti Cp apresentavam uma maior percentagem de contacto osso – implante (BIC<sup>3</sup>), indicando uma osteointegração mais eficaz e regeneração óssea mais rápida, em relação aos da liga Ti-6Al-4V. O grau de pureza do Ti é um fator a ter em consideração. Apesar de outras formas já terem sido usadas, como implantes “cilíndricos”, em “lâmina”, em “rede” ou em “agulha”, os implantes dentários são atualmente, de maneira geral, produzidos em forma de “rosca” com diâmetro e comprimento variável (figura 1). Um implante deve ter um diâmetro adequado, de forma a minimizar os riscos cirúrgicos e o número de intervenções necessárias (procedimentos regeneradores com “enxertos”), sem que se comprometam os resultados biológicos, estéticos e funcionais, sendo resistente o suficiente para suportar as

---

<sup>3</sup> Do inglês, Bone – Implant Contact

forças de mastigação a que são sujeitos [6]. É então requerido que o titânio tenha boas propriedades mecânicas. O Ti Cp de grau 4 (maior teor de impurezas) é o mais utilizado, em detrimento do Ti de grau 1 que não exibe a resistência mecânica requerida [6, 7].



Figura 1 - Implantes de titânio patenteados pela Straumann [ 8] [9].

## 1.2. Ti-6Al-4V

A liga Ti-6Al-4V é o material de eleição na ortopedia, muito utilizado em implantes ortopédicos com resultados clínicos bastante satisfatórios [10, 11], mesmo levantando algumas questões a respeito da sua possível, e atualmente muito discutida, toxicidade [12].

Na implantologia oral esta liga já foi utilizada, porém os resultados clínicos não foram satisfatórios. Se por um lado o Ti-6Al-4V possui propriedades mecânicas superiores às do Ti Cp, podendo assim reduzir-se o diâmetro dos implantes sem grandes riscos de falha mecânica, por outro, a osteointegração provou ser insuficiente, ditando o insucesso deste material no campo da Medicina Dentária [5]. Este insucesso deve-se a vários fatores, entre eles a ineficácia do tratamento superficial, geralmente utilizado, em estruturas que não sejam monofásicas. Para a liga Ti-6Al-4V bifásica (alfa + beta), o jateamento com partículas de alumina e o ataque ácido utilizados não são apropriados. O tratamento com ácido provoca um enriquecimento na fase beta à superfície, não permitindo obter uma boa percentagem de contacto osso-implante (BIC) [5]. No estudo realizado por Saulacic et al. [5] após 2, 4 e 8 semanas, foram encontradas células gigantes

multinucleadas, responsáveis pela reação inflamatória, em grande quantidade, o que irá provocar um déficit na osteointegração. Alguns autores justificam este facto com a presença de pequenas partículas de metal livres ou a presença de iões [13, 14]. Por outro lado, o estudo de Velasco-Ortega et al. [15], utilizando Ti-6Al-4V, após jateamento com partículas de óxido de alumínio e passivação com ácido nítrico, não demonstrou qualquer toxicidade nem genotoxicidade, porém é algo contraditório com os resultados referidos acima e não parece suficiente para a liga Ti-6Al-4V ser considerada viável para aplicações em implantologia oral que necessitem de estimulação de osteoblastos.

### 1.3. Ti-Zr

Em alternativa ao titânio e suas ligas, novos materiais estão a ser desenvolvidos visando uma melhor osteointegração aliada a propriedades mecânicas adequadas. A liga Ti-Zr constitui uma alternativa ao Ti Cp, pois permite melhorar o desempenho mecânico do implante, mantendo a boa osteointegração [16, 17, 18].

Dotada de uma elevada resistência à tração e à fadiga, a liga Ti-Zr possui melhores propriedades mecânicas que o Ti Cp [17, 19], para além de uma melhor maquinabilidade, até determinado teor em zircónio [12]. De acordo com o diagrama de fases da figura 2, o titânio e o zircónio são completamente imiscíveis um no outro. O teor de Zr recentemente relatado como ideal está compreendido entre 13 e 15 % em peso (% pd.) [20], exibindo uma estrutura monofásica com dureza significativamente superior ao Ti Cp e uma percentagem de BIC semelhante para superfícies com o mesmo tratamento de superfície [21]. When-Fu Ho et al. [22] investigaram teores de Zr num intervalo de 10-40 % pd e observaram um aumento dos valores de dureza da liga, para percentagens de Zr mais elevadas. Este aumento de dureza pode ser explicado devido à presença de Zr em solução sólida, que provoca um endurecimento da fase alfa [23]. Contudo concentrações de Zr para além dos 20 % pd. não são aconselháveis devido à difícil maquinabilidade e à pouca durabilidade das ferramentas [24].

Assim, as ligas Ti-Zr mostram ser uma opção válida na produção de implantes, nomeadamente na área da Medicina Dentária, apresentando maior resistência mecânica e semelhante osteointegração, comparativamente aos implantes de Ti mais utilizados. A percentagem de adesão inicial e proliferação de células osteogénicas é maior para ligas Ti-

Zr do que para Ti Cp, com a mesma viabilidade e distribuição celular em ambas as superfícies [25], porém a percentagem de BIC após 4 e 8 semanas é semelhante [26].

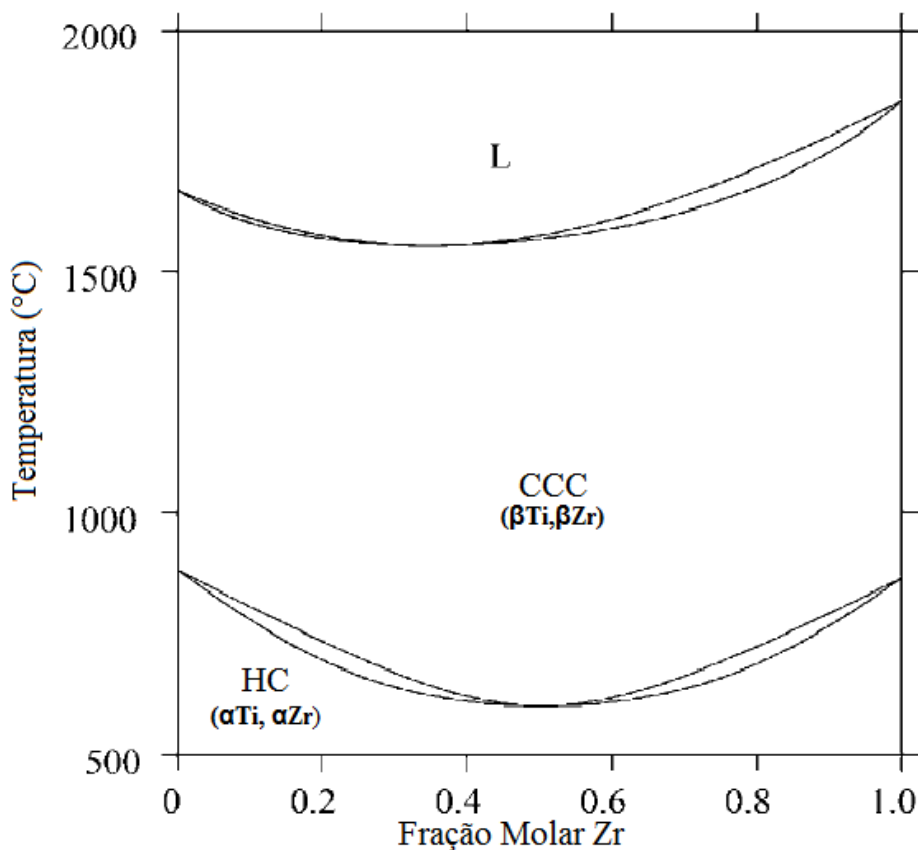


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Zr [27].

A superfície dos implantes Ti-Zr está coberta por uma camada de óxido, mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , quimicamente inerte, podendo ser sujeita ainda a tratamentos de oxidação adicionais [28].

É possível concluir que as ligas Ti-Zr demonstram muitas potencialidades em implantologia, nomeadamente na Medicina Dentária, devido à possibilidade de se conseguirem fabricar implantes com diâmetro mais reduzido, facilitando assim o processo de cicatrização sem necessidade de colocação de enxertos ósseos, com maior resistência mecânica. Assim o Ti Cp, já com vários resultados clínicos comprovados e, amplamente utilizado nos últimos anos, não é o único material a ter em conta, podendo os implantes de diâmetro reduzido constituir uma alternativa em situações de menor disponibilidade óssea e com iguais resultados clínicos.



## 1.4. Tratamentos de superfície

As interações dos biomateriais com fluídos e tecidos fisiológicos, após implantação, dependem não só do tipo de material utilizado, mas também das propriedades de superfície – topografia e química. Com efeito, desde os primórdios da implantologia, a superfície é um dos fatores mais importantes a ter em conta para que a integração óssea seja a desejada [29] e de modo a permitir estabilidade durante o processo de cicatrização óssea, levando a uma integração mais rápida. A camada superficial será a primeira a interagir com o meio envolvente, pelo que vários investigadores têm focado o seu estudo nos tratamentos de superfície, visando melhorar a bioatividade e biocompatibilidade dos implantes. O processo de osteointegração compreende uma formação inicial de uma rede de fibrina e estabilização do coágulo, seguida da migração e diferenciação dos osteoblastos, com formação de osteóide e subsequente mineralização e maturação óssea. A possível formação de tecido fibroso em torno do implante provoca um défice na fixação biomecânica, levando ao insucesso a médio longo prazo – fibroencapsulação [30]. Dos vários ensaios que permitem uma avaliação eficaz da resposta do osso quando em contacto com um implante, os mais comumente encontrados na literatura são a histomorfometria (BIC), testes de binário de remoção (RTV<sup>4</sup>-Removal torque value) e testes que quantificam a aderência do tecido ósseo à superfície, sem influência da macroforma do implante [31].

São vários os processos apresentados para alteração da superfície de implantes, quer sejam aditivos, em que é adicionado material permitindo a existência de saliências na superfície – perfil côncavo, quer sejam subtrativos, onde material é retirado de modo a fabricar “crateras” ou poros na superfície – perfil convexo. De entre os subtrativos, destacam-se o polimento, jateamento e ataque ácido. Dos aditivos salientam-se, o revestimento com hidroxiapatite ou outros fosfatos de cálcio, projeção plasma de titânio e oxidação [12].

### 1.4.1. Jateamento

O jateamento dos implantes de Ti Cp ou de Ti-Zr, é realizado por partículas cerâmicas, geralmente de alumina ou titânia (óxido de titânio), com diferentes granulometrias e aplicando tempos e pressões variáveis. As partículas de alumina, após jateamento, são extremamente difíceis de remover, mesmo com processos de lavagem

---

<sup>4</sup> Do inglês Removal Torque Value

avançados (ultrassons, passivação ácida e esterilização [30], pelo que poderão causar problemas após implantação e interferir com o processo de osteointegração. No entanto, Le Guéhennec et al. [30] e Wennerberg et al. [32] não encontraram diferenças significativas nos valores de percentagem de BIC nos implantes jateados com partículas de alumina e com titânia, com a mesma distribuição de tamanho de partículas.

### 1.4.2. Ataque ácido

O ataque ácido pode ser utilizado em superfícies polidas ou rugosas e é utilizado para promover a formação de microrugosidade, microporos de diâmetro compreendido entre 0,5 e 2  $\mu\text{m}$  [33, 34], que vai promover a adesão de células osteopromotoras e a formação mais rápida de tecido ósseo [35]. Podem ser utilizados vários tipos de ácidos - HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF - de maneira simples ou combinada. O tratamento duplo com imersão em HCl seguido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi o que provou ser o mais vantajoso [36].

Diversos autores demonstraram que o tratamento com ácido é o fator preponderante para promover a osteointegração [37]. Na figura 3 são apresentadas micrografias ilustrativas de superfícies jateadas, com e sem ataque ácido.

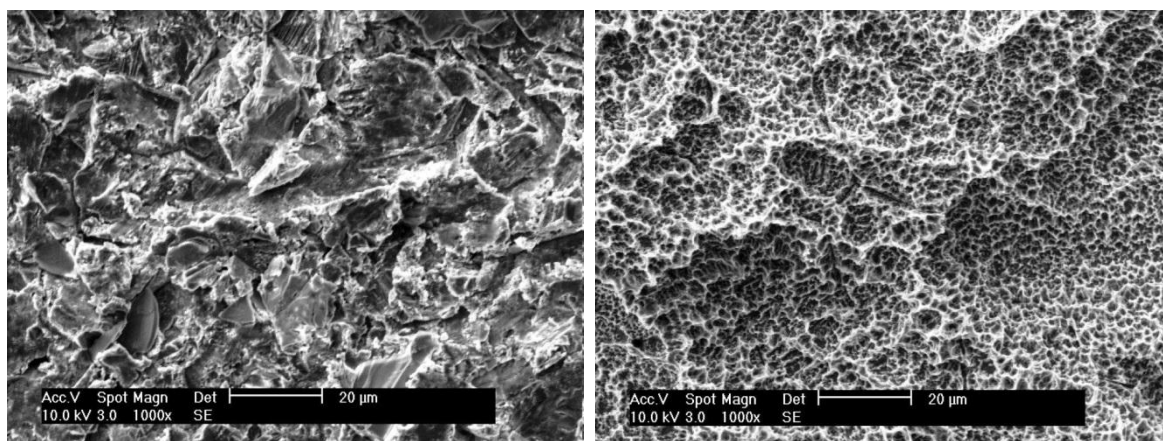


Figura 3 - - Micrografias da superfície de titânio (a) jateada sem ataque ácido e (b) jateada e atacada com ácido.

O ataque ácido quando combinado com o jateamento de partículas cerâmicas dá origem a resultados significativamente mais desejáveis, visto que a macrorugosidade

resultante deste processo tem a função de reter os osteoblastos, para além de potenciar as funções dos mesmos [38, 39, 40].

### 1.4.3. Oxidação

Os materiais para serem utilizados como biomateriais, mais particularmente como implantes, terão de resistir às adversidades do meio em que vão ser inseridos, sendo a resistência à corrosão um fator preponderante para a estabilidade e integridade do implante, a longo prazo.

Os implantes de titânio puro ou com zircónio têm uma camada protetora de óxido, característica desses metais, que lhes confere uma boa resistência à corrosão. Atualmente, muitos implantes são preparados com uma camada de óxido mais espessa, geralmente obtida por tratamento térmico ou utilizando uma célula galvânica com eletrólitos adequados. Após a passagem de corrente através da célula galvânica, o óxido superficial vai crescer a partir do nativo, aumentando assim a sua espessura de alguns nanómetros para 1 mm ou mais [41]. A criação da camada de óxido altera a química da superfície, tornando-a mais adequada à aplicação pretendida. Choi et al. [41] referem que existe uma correlação positiva entre o aumento da camada de óxido e a osteointegração do implante. No mesmo estudo é também referido que a tensão ótima está compreendida entre 500-550 V, o que provoca o aumento do binário de remoção (RTV) e da percentagem do BIC. De acordo com Sul et al. [42] a espessura ótima está compreendida no intervalo 0,6-1 mm.

Os implantes com maior aceitação são, na sua grande maioria, oxidados, independentemente do tratamento de superfície a que previamente são sujeitos. A oxidação demonstra ser vantajosa, principalmente em implantes sujeitos a cargas durante o processo de cicatrização.

A influência da molhabilidade das superfícies também tem sido estudada por diversos autores [43]. A superfície SLA patenteada pela Straumann é hidrófoba, tem ângulo de contato próximo de 150°. Por outro lado, a SLAactive, também patenteada pela Straumann, tem um ângulo de contato próximo de 0°, ou seja, é hidrófila [43]. A grande diferença entre estas duas superfícies está no facto da superfície SLAactive ser tratada numa atmosfera protegida com azoto e mantida imersa numa solução salina (NaCl) [43,

44]. Este processo cria então uma superfície extremamente hidrófila e limpa, sem alterações significativas dos valores de Ra. Os resultados de um estudo feito com porcos da índia mostram um aumento da percentagem do BIC nas primeiras 4 semanas sem, contudo, haver diferenças após 8 semanas, em comparação com o SLA convencional [12]. Assim, é possível afirmar que esta nova superfície é mais vantajosa na fixação do implante nos estágios iniciais da osteointegração. No entanto, outros estudos afirmam que as diferenças não são significativas o suficiente para ser utilizada a superfície SLAactive em detrimento da SLA clássica [45].

### 1.5. Topografia

Presentemente existe um consenso generalizado sobre a importância da criação de rugosidade nos implantes, que leva ao desejado aumento da integração óssea e osteocondução. Um grande número de autores também correlaciona positivamente a topografia com a percentagem de contato osso-implante (BIC).

Vários estudos têm sido desenvolvidos com vista a encontrar o perfil topográfico ideal [30], isto é, o que estimula uma melhor osteointegração e formação de tecido ósseo mais rápida, permitindo assim diminuir o tempo de recuperação do paciente implantado e a probabilidade de falha, a longo prazo, do implante. Diferentes artigos relatam diversas rugosidades, todas elas com reações pós-cirúrgicas diferentes, assim como diferentes taxas de osteointegração e fixação biomecânica [46, 47]. A rugosidade pode ser dividida em dois níveis, macro e microrugosidade. Hansson e Norton [48] sugerem que os microporos presentes nas superfícies deverão ter cerca de 1,5  $\mu\text{m}$  de profundidade e 4  $\mu\text{m}$  de diâmetro, ao passo que a macrorugosidade está compreendida no intervalo de 100-10  $\mu\text{m}$ , dependendo do tratamento de superfície [30]. Cooper [49] concluiu que o aumento da rugosidade na superfície dos implantes de titânio Cp provoca uma melhoria na integração óssea, no que diz respeito à quantidade de osso formado na interface implante-osso e na osteocondução.

A análise topográfica, geralmente é feita através de perfilómetros (2D), mecânicos ou laser, ou através de uma análise em 3D, sendo utilizados microscópios confocais laser ou microscópios óticos de “focagem infinita”. Assim, vários autores relatam diferentes parâmetros para caracterizar a superfície, sendo os mais importantes, a rugosidade média, Ra ou Sa, consoante a análise seja feita em 2D ou 3D, respetivamente.

No entanto, existe alguma discrepância entre os valores apresentados, não existindo qualquer normalização dos procedimentos de medida [12]. O que para uns é rugoso, para outros é moderado. Neste aspeto é urgente uma normalização de procedimentos de medida e de leitura de valores.

Com base no estudo de Albrektsson e Wennerberg, superfícies com Sa menor que 0,5  $\mu\text{m}$  são consideradas lisas, sendo as com valores de Sa compreendidos entre 0,5-1  $\mu\text{m}$  pouco rugosas, com Sa 1-2  $\mu\text{m}$  moderadamente rugosas e para valores de Sa superiores a 2  $\mu\text{m}$  já se consideram superfícies muito rugosas [12].

Para além de Ra e Sa, existem outros parâmetros importantes na análise topográfica como Rz e Rq (Sz e Sq em 3D), porém em termos de comparação, os valores Ra e Sa são os mais encontrados na literatura, sendo em muitos casos os únicos tidos em linha de conta [12], mesmo com métodos de avaliação diferentes. O valor de Ra traduz a média aritmética dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição, Rq a raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil também conhecido por Rrms e, Rz traduz o desvio máximo entre “picos” e “vales”, no percurso de medição. Em análise 3D, Sa é o equivalente a Ra em 2D, sendo a média aritmética dos desvios de rugosidade contidos no mesmo plano.

Na revisão de Wennerberg e Albrektsson [12] é feita uma análise pormenorizada de mais de uma centena de estudos. As superfícies jateadas e posteriormente tratadas com ácido surgem como as mais promissoras. Contudo, como já foi referido, os valores de Ra/Sa relatados nos vários estudos apresentam uma grande discrepância, impossibilitando assim, qualquer comparação e determinação do valor de rugosidade mais adequado. Vários tipos de implantes de titânio foram analisados por Le Ghéhneneec et al. [30], variando sobretudo a topografia da superfície: titânio polido, Ti-6Al-4V polido, Ti Cp com tratamento por projeção plasma e Ti Cp tratado com jateamento e ataque ácido (SLA). De igual modo, a superfície que apresentou melhores índices de osteointegração foi a SLA (jateada com partículas de alumina e posteriormente atacada com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o que está de acordo com a restante literatura que a indica como uma das melhores superfícies para implantes dentários [37, 50]

A influência da topografia e química da superfície, para estágios iniciais, ainda não estão claramente compreendidos, assim como o papel da nanorugosidade. Os estudos realizados por Mendes et al. [51] demonstraram a influência da presença de nanocristais de

cálcio na regeneração óssea, em implantes de Ti Cp e de Ti-6Al-4V, com e sem revestimento. Concluiu-se que estas estruturas têm um efeito positivo no processo de formação óssea, o que vai de encontro ao estudo de Meireles et al [52], onde se modificaram as superfícies de cilindros eletropolidos e implantes jateados com partículas de fosfato de cálcio e óxido de titânio, resultando num aumento da osteointegração para os implantes modificados, quer seja com fosfato de cálcio ou com óxido de titânio. Até ao momento, existem poucos estudos sobre a influência de partículas nanométricas no mecanismo de integração do implante com o osso. No entanto, os poucos que existem indicam que estas partículas têm impacto sobre a regeneração óssea, mais evidente em estágios mais precoces. O efeito do tamanho e distribuição das nanopartículas ou nanoporos superficiais é ainda desconhecido.

O revestimento dos implantes através da deposição de um filme fino por pulverização catódica, pode constituir uma alternativa à criação de nanorugosidade na superfície dos implantes.

## 2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.1. Materiais

A técnica de pulverização catódica, que será descrita detalhadamente mais à frente, foi utilizada para revestir o material, genericamente designado por substrato. O alvo é de onde se retira o material a depositar, ou seja, é a nossa fonte de átomos que posteriormente vão compor o revestimento ou filme fino.

#### 2.1.1. Substratos

Foram utilizados vários tipos de substrato:

- i) Substratos de Ti comercialmente puro, Cp, de grau 4, polidos desde a lixa de 500 até à lixa de 2400 na escala de Mesh, suspensão de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , sucessivamente e, acabamento com suspensão de sílica coloidal (OP-S).
- ii) Substratos de aço inoxidável 316L polidos desde a lixa de 500 até 4000 na escala de Mesh, sendo acabados em suspensão de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .
- iii) Substratos de Ti Cp, com superfície jateada e atacada com ácido (SLA), fornecidos pela Straumann, seguindo o procedimento patenteado pela marca.
- iv) Substratos de silício, utilizados em todas as deposições para medição da espessura do filme.

A rugosidade dos substratos foi determinada após serem feitas 8 medições em cada amostra (tabela 1), 4 transversal e 4 longitudinalmente, num equipamento com cabeça laser.

O Ti Cp utilizado neste trabalho e o aço 316L foram adquiridos à Goodfellow em varão (16 mm de diâmetro) e posteriormente cortados em discos com cerca de 1 mm de espessura. O Ti Cp SLA foi gentilmente cedido pela Straumann em forma de discos de 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

Tabela I - Rugosidades médias, Ra e Sa, e rugosidade quadrática média.

Substrato	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rq ( $\mu\text{m}$ )	Sa ( $\mu\text{m}$ )
Ti Cp	0,05	0,11	—
Aço 316L	0,04	0,09	—
Ti SLA	1,90	2,4	2,92

Todos os substratos foram limpos em banhos de ultrassons, sucessivamente em acetona e álcool, e posteriormente secos em corrente de ar quente. Nos substratos de silício foi colocada uma gota de nitreto de boro de modo a permitir a medição da espessura do filme.

### 2.1.2. Alvos

Na deposição dos filmes finos foi utilizado um alvo de titânio puro com pastilhas de zircônio, em número variável, coladas na zona de maior erosão do alvo, de modo a obter a composição química pretendida. O alvo de Ti, com grau de pureza de 99,99%, tem 150 mm de largura, 150 mm de comprimento e 4 mm de espessura. As pastilhas de zircônio utilizadas são redondas com 4 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, aproximadamente.

## 2.2. Técnica de Deposição

Neste trabalho foi utilizada a técnica de pulverização catódica, também conhecida por “sputtering”, para fabricar os filmes finos Ti-(Zr), sobre os diferentes substratos. Esta técnica de deposição física em fase de vapor, é um dos métodos mais utilizados para a deposição de filmes, devido à sua relativa simplicidade e grande versatilidade.

Grove e Plucker em 1852 [53] observaram pela primeira vez, o fenómeno de pulverização num tubo de gás durante uma descarga elétrica. Nesta experiência, foi descoberto que durante uma descarga elétrica entre dois eletrodos condutores, no interior de um tubo com gás a pressão reduzida, a superfície do cátodo (alvo) era pulverizada por iões e o material de que era constituído ia sendo depositado na superfície do ânodo (substrato) e nas paredes do tubo, constituindo assim um revestimento fino. Nessa altura, a



pulverização foi considerada como um fenômeno indesejável, uma vez que, o cátodo e a grelha aceleradora no tubo de gás, eram destruídos, sendo utilizada pela primeira vez em 1877 no revestimento de espelhos [54].

O processo de pulverização catódica compreende três etapas: criação de uma fase gasosa, transporte dos átomos a depositar para o substrato (cátodo-ânodo) e deposição e crescimento do filme no substrato. Assim, a deposição é realizada numa câmara de alto vácuo na qual está presente um gás inerte a baixas pressões, geralmente argônio. Por aplicação de um campo elétrico os átomos de Ar são ionizados, dando origem a iões  $\text{Ar}^+$ , constituindo o chamado plasma incandescente. De seguida é aplicada uma diferença de potencial de algumas centenas de volts entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato). Os iões de  $\text{Ar}^+$  são acelerados e chocam com o alvo, funcionando como “arrancadores” de matéria colidindo como “bolas de bilhar”. Desta colisão resulta a libertação de várias partículas, átomos de material que constitui o alvo, átomos carregados e eletrões secundários que quando acelerados posteriormente podem dar origem a novos iões  $\text{Ar}^+$ . Os átomos neutros arrancados são posteriormente depositados no substrato colocado num suporte em frente ao alvo (figura 4).

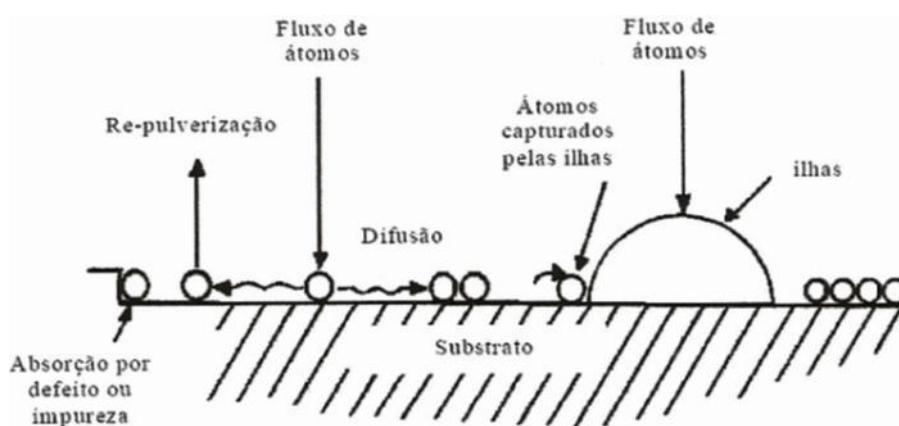


Figura 4 - Interações na superfície do substrato [55].

Pressões baixas são exigidas de modo a facilitar o percurso dos átomos arrancados do alvo para o substrato, para uma deposição e adesão convenientes. Contudo a pressão do gás de trabalho terá que ser relativamente alta para permitir o bombardeamento iónico e manutenção do plasma. Esta pressão poderá ser minimizada com a presença do magnetrão (pulverização catódica magnetrão) que forma um campo magnético orientado paralelamente ao alvo, obrigando os eletrões secundários, emitidos aquando do arranque

dos átomos, a adquirirem trajetórias helicoidais fechadas junto ao alvo, aumentando assim a probabilidade da ocorrência do choque com o Ar, e consequente ionização. A principal desvantagem do modo magnetron é a desigual erosão do alvo, devido à concentração do plasma na zona que engloba a trajetória dos elétrons, desgastando-se, preferencialmente, na zona onde se faz sentir a influência do campo magnético, o que encarece significativamente o processo se o alvo não for recuperável ou reciclável.

A utilização de pressões de trabalho muito baixas permite sintetizar materiais com elevada pureza. Na maior parte dos casos após revestimento a morfologia superficial do substrato é praticamente reproduzida. De notar que a técnica de pulverização catódica é ambientalmente benigna, não sendo utilizados quaisquer produtos ou soluções tóxicas, nem produzidos efluentes nocivos.

### **2.2.1. Equipamento**

Os filmes de titânio com zircónio foram depositados sobre os respetivos substratos por pulverização catódica magnetron. Foi utilizado o equipamento semi-industrial da empresa alemã Hartec (figura 5), constituído por um sistema de vácuo, uma câmara de deposição, um canhão de iões, sensores de monitorização do processo e fontes de potência. O vácuo é conseguido em dois estágios, utilizando-se uma bomba primária e uma bomba secundária. O arrefecimento do cátodo durante a deposição é conseguido através da circulação de água entre o alvo e o magnetron.

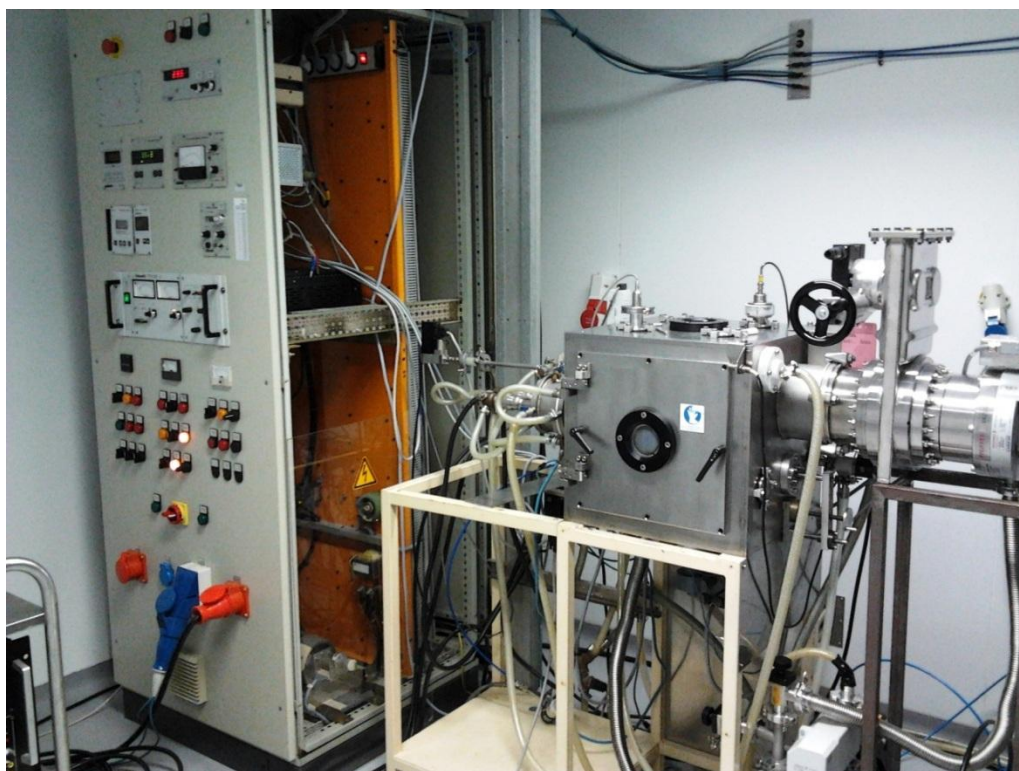


Figura 5 - Equipamento de pulverização catódica.

### 2.2.1. Procedimento

Os substratos são colocados no interior da câmara de modo a que a distância entre o alvo e o substrato seja, aproximadamente 65 mm. Antes de iniciar a limpeza dos substratos e a deposição propriamente dita a câmara de deposição é evacuada até uma pressão inferior a  $5 \times 10^{-4}$  Pa.

Como já foi referido, todos os substratos foram sujeitos a limpeza em ultrassons em banhos de acetona e álcool sucessivamente, sendo de seguida colados no porta-substratos de cobre que será colocado dentro da câmara de deposição. A limpeza dos substratos é feita recorrendo ao canhão de iões. Esta limpeza consistiu num aquecimento por bombardeamento eletrónico, seguido de uma decapagem iónica, provocada por iões  $\text{Ar}^+$ .

Foram realizadas várias deposições em modo não reativo, a uma pressão de  $3 \times 10^{-1}$  Pa e aplicando uma potência de 1500 W no alvo (150 x 150 mm), fazendo variar o tempo de deposição (diferentes espessuras) e/ou o número de pastilhas Zr (diferentes teores de zircónio). Inicialmente foi utilizada uma polarização do substrato de -40 V, mas posteriormente este parâmetro foi variado na tentativa de melhor revestir o Ti SLA.

## 2.3. Técnicas de Caracterização

Para avaliar a qualidade e funcionalidade dos revestimentos produzidos, foram utilizadas várias técnicas de caracterização: perfilometria, microscopia ótica 3D, microsonda eletrônica (EPMA<sup>5</sup>), microscopia eletrônica de varrimento (SEM<sup>6</sup>), difração de raios X (XDR<sup>7</sup>), potencial zeta e nanoindentação. Tendo em conta que um dos objetivos principais deste trabalho é produzir um filme que mimetize a topografia do substrato, microscopia eletrônica de varrimento assume particular relevância, não esquecendo a importância da composição química do filme e a possibilidade de utilizar a pulverização catódica como técnica preditiva com o intuito de desenvolver ligas promissoras para utilizar em implantes maciços.

### 2.3.1. Rugosimetria

A caracterização topográfica 2D e 3D dos substratos é efetuada através da avaliação dos parâmetros de rugosidade. A rugosimetria também foi utilizada para avaliar a espessura dos revestimentos.

#### Espessura

Na avaliação da espessura dos filmes foi utilizado um rugosímetro Perthen S4P com cabeça laser. Este procedimento é muito utilizado devido à sua relativa precisão, simplicidade e rapidez de operação. A cabeça laser desloca-se na superfície em análise, por um comprimento previamente estabelecido, registando a altura a que se encontra em cada instante. A determinação da espessura é possível, medindo a dimensão de um degrau criado propositadamente. O degrau resulta da colocação prévia de uma gota de nitrato de boro sobre um substrato de silício. Após deposição a gota é removida, e o degrau resultante é medido por perfilometria.

#### Topografia

Os vários substratos utilizados neste trabalho foram sujeitos a uma análise topográfica, visando a determinação de Ra/Sa, parâmetros de importância extrema e relatados na literatura como fundamentais na osteointegração de implantes [12]. Na análise

---

<sup>5</sup> Do inglês Electron Probe Microanalysis

<sup>6</sup> Do inglês Scanning Electron Microscopy

<sup>7</sup> Do inglês X-ray Diffraction

topográfica 2D, foi utilizado o rugosímetro Perthen S4P já referido, e foram medidos os seguintes parâmetros: Ra (rugosidade média) e Rq (rugosidade quadrática média). Na análise topográfica 3D, também muito utilizada na literatura [56], utilizou-se um microscópio ótico de focagem infinita, Alicona Infinite Focus. Ao contrário de outras técnicas de análise 3D, este instrumento possui um alcance vertical elevado e permite avaliar não só a rugosidade, mas também a forma. Neste caso o parâmetro Sa (equivalente a Ra, mas em 3D) foi objeto de análise. Porém em superfícies polidas, a análise não é fiável, devido à elevada refletância.

### **2.3.2. Microsonda eletrónica**

A composição química dos filmes em estudo foi avaliada por microsonda eletrónica. Esta técnica permite determinar a composição química qualitativa e quantitativa em volumes muito pequenos, permitindo o cálculo de concentrações de quase todos os elementos da tabela periódica. A precisão analítica é muito elevada, fazendo desta ferramenta uma das mais utilizadas na avaliação da composição química de materiais nos mais variados ramos da ciência [57].

O princípio de funcionamento consiste na emissão de raios X após um feixe de elétrons acelerado incidir na amostra, permitindo assim uma análise focalizada qualitativa e quantitativa, visto que a energia dos raios X emitidos é característica de cada elemento. Este equipamento permite uma análise química não destrutiva, de forma fácil e direta. A análise qualitativa é feita através do posicionamento dos picos e pela sua identificação, ao passo que a análise quantitativa é baseada na intensidade das riscas dos elementos presentes na amostra e comparação com amostras padrão, de composição química conhecida.

Neste estudo foi utilizado o equipamento CAMECA, modelo Camebax SX50, equipado com dois espectrómetros por dispersão angular de comprimento de onda. A tensão de aceleração utilizada foi de 15 kV e as correntes de feixe da ordem de 40 nA.

### **2.3.3. Microscopia eletrónica de varrimento**

A morfologia dos filmes foi observada através da utilização do microscópio eletrónico de varrimento. Este aparelho permite, não só visualizar as características topográficas/morfológicas dos filmes, mas também, detectar a presença de defeitos.

Amostras que não apresentem boa condutividade elétrica superficial, têm de ser revestidas com um material condutor, caso contrário a observação da imagem será impossível [58].

O SEM<sup>8</sup> é constituído por uma fonte de iluminação (feixe de eletrões); um sistema condensador, que permite variar a intensidade de iluminação; uma lente objetiva, que fornece uma primeira ampliação do objeto; e um sistema que forma e projeta a imagem final.

Da interação entre o feixe de eletrões acelerado e a superfície da amostra resultam eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, eletrões Auger, fótons de radiação X característica, entre outros. Os eletrões secundários fornecem indicação sobre a topografia, ao passo que o contraste da imagem resulta da interação dos eletrões retrodifundidos como consequência das diferenças de composição química. A análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS<sup>9</sup>) da radiação X característica permite fornecer informação semiquantitativa sobre a composição química.

O estudo dos substratos, antes e após revestimento, foi efetuado num microscópio eletrónico de varrimento JEOL JSM-5310 equipado com sistema EDS, utilizando uma tensão de aceleração do feixe eletrónico de 10 kV. Algumas amostras foram analisadas num microscópio de alta resolução emissão de campo ou cátodo frio FEI Quanta 400FEG ESEM.

#### 2.3.4. Difração de raios X

A difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização estrutural de materiais. É uma técnica não destrutiva, utilizada em diversos ramos do conhecimento, que permite fornecer informação não só sobre as fases presentes numa dada amostra, mas também sobre os parâmetros de rede, tamanho das cristalites e existência de textura.

Os raios X com comprimento de onda conhecido, ao atingirem o material sofrem vários tipos de interações, mas apenas uma parte da radiação incidente é difundida pelos átomos do material, resultando assim, num fenómeno de difração, que pode ser traduzido pela lei de Bragg [59]:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin\theta \quad (1)$$

<sup>8</sup> Do inglês Scanning Electron Microscopy

<sup>9</sup> Do inglês Energy Dispersive Spectroscopy

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada,  $d_{(hkl)}$  é a distância entre os planos (hkl),  $\theta$  é o ângulo de difração do feixe de raios X e  $n$  é um número inteiro que define a ordem de reflexão. Na figura 6 é apresentado um esquema ilustrativo da difração de raios (Lei de Bragg) [60].

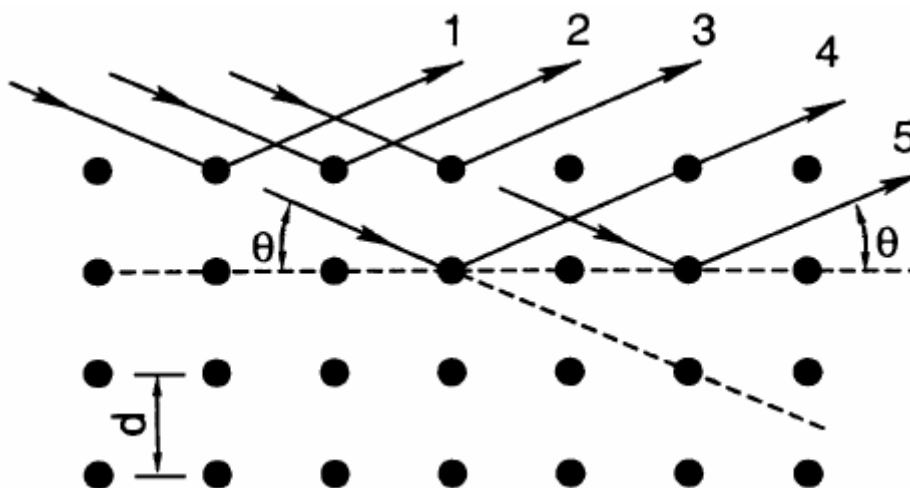


Figura 6 - Esquema ilustrativo da difração de raios X

Na prática conhece-se o comprimento de onda da radiação utilizada, geralmente cobre ou cobalto, e o ângulo para o qual ocorre a difração, o que nos permite calcular, pela equação de Bragg as distâncias interplanares que, por sua vez, permitem a identificação e indexação das fases presentes, por comparação com fichas padrão.

Os ensaios de raios X foram realizados num difratômetro PHILIPS modelo X'Pert com goniômetro PW 3020/00, sob uma tensão de 40 kV e uma corrente de 35 mA de intensidade. Como anti-cátodo foi utilizado cobalto (comprimentos de onda  $k_{\alpha 1} = 0,178896$  nm e  $k_{\alpha 2} = 0,179285$  nm). De um modo geral, os ensaios foram efetuados em modo convencional num intervalo de difração  $20 < 2\theta < 120^\circ$  com um passo de  $0,03^\circ$  e um tempo de aquisição de 1s por canal.

### 2.3.5. Potencial Zeta

Quase todos os materiais adquirem carga elétrica superficial quando estão em contato com um líquido, ou com fluídos orgânicos, como é o caso dos implantes. O potencial zeta avalia essa carga, assumindo, por esta razão, particular relevância nos estudos da química superficial.

Quando os materiais são imersos numa solução de eletrólito, podem ocorrer várias interações, tais como a dissociação e a adsorção de iões da solução. O tipo e concentração do eletrólito utilizados influenciam os valores de potencial zeta, visto que este depende da valência dos iões e da sua concentração.

A diferença de potencial na interface sólido/líquido é denominada por potencial zeta, gerado quando um eletrólito é forçado, por pressão hidráulica, a fluir pela superfície da amostra sólida numa corrente de fluxo contínua. Este valor pode ser calculado pela medição do “potencial de fluxo” ou da “corrente de fluxo”.

O equipamento usado foi o SuRPass, da Anton Paar, e a medição efetuada com a “célula fechada” que avalia a corrente e permite o cálculo do potencial zeta através da equação de Helmholtz – Smoluchowski [61]:

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

onde  $\zeta$  é o potencial zeta,  $\frac{dU}{dp}$  corresponde ao declive da “corrente de fluxo” versus pressão,  $\eta$  viscosidade do eletrólito,  $\varepsilon_0$  permissividade do vácuo,  $\varepsilon$  constante dielétrica do eletrólito, L comprimento do canal e A é a secção transversal do canal. O eletrodo utilizado foi uma solução aquosa de KCl 1mM, com valor de pH  $\cong 7$ .

### 2.3.6. Nanoindentação

Tradicionalmente, o ensaio de dureza consiste na aplicação de uma carga na superfície de um material segundo a direção normal à mesma. Para tal é utilizado um indentador de um material duro, normalmente diamante. A dureza é definida como a razão entre a carga máxima aplicada e a área da indentação residual [62]:

$$Dureza = \frac{P}{A} = \frac{P_{max}}{24,5h_c^2} \quad (3)$$

onde, P é a carga aplicada e A a área projetada (área de contacto ideal). Neste caso, a área é função da profundidade de contacto da indentação,  $h_c$ . Dependendo da gama de valores da carga máxima, existem ensaios de macro-, micro- e ultramicrodureza. Mais recentemente surgiu o ensaio de nanoindentação que permite a utilização de cargas máximas inferiores a 1 mN. Para determinação da dureza de revestimentos ou filmes finos



torna-se necessário utilizar cargas reduzidas de modo a evitar a influência do substrato, pelo que por vezes é necessário o recurso à técnica de nanoindentação.

Os ensaios de ultramicrodureza e nanoindentação são sensíveis à profundidade de indentação – ensaios dinâmicos de dureza - permitindo o traçado da curva carga-descarga, que representa a evolução da carga aplicada com a profundidade de indentação durante o ensaio. Esta curva é constituída por uma fase de carga seguida de uma fase de descarga. Entre estas fases é frequente proceder-se a um estágio de manutenção à carga máxima cuja finalidade é estabilizar a deformação induzida durante a carga. Na descarga também é comum a realização de um estágio de manutenção à carga mínima (ou a uma carga próxima desta) de modo a corrigir a deriva térmica do equipamento [63].

A partir dos ensaios dinâmicos de dureza é possível determinar através do método de Olivier e Pharr [64], não só a dureza, mas também o módulo de elasticidade reduzido. Posteriormente o módulo de elasticidade é calculado a partir do módulo reduzido,  $E_r$ , utilizando a seguinte equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (4)$$

onde,  $E$  e  $\nu$  são, respetivamente, o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do material em estudo, representando  $E_i$  e  $\nu_i$  as correspondentes constantes elásticas do material do indentador. O coeficiente de Poisson da maioria dos materiais situa-se entre 0,25 e 0,3, enquanto o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do diamante (indentador Vickers, Berkovich ou cónico) são 1140 GPa e 0,07, respetivamente [63].

Neste trabalho, o comportamento mecânico dos filmes finos foi avaliado por nanoindentação utilizando um equipamento da Micro Materials com um indentador de diamante Berkovich (geometria piramidal triangular). A carga máxima utilizada foi de 3 mN e foram feitas cerca de 50 medições por amostra. A carga máxima foi selecionada por forma a que a profundidade máxima de indentação não excedesse um décimo da espessura do filme, de modo a garantir que não havia influência do substrato [63].

### **3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

Filmes com diferentes teores de zircónio foram depositados sobre vários substratos por pulverização catódica magnetrão, variando alguns parâmetros, como o tempo e a temperatura de deposição, ou a polarização do substrato.

#### **3.1. Composição Química, Morfologia e Estrutura**

##### **3.1.1. Filmes de titânio**

Numa primeira fase, foram depositados filmes de titânio puro sobre vários substratos, com o intuito de revestir superfícies polidas a diamante, mas também superfícies jateadas e atacadas com ácido (SLA). Para tal, foram produzidos filmes com 1 e 2  $\mu\text{m}$  de espessura, variando o tempo de deposição.

A análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permitiu observar a morfologia da secção transversal e da superfície dos filmes de titânio. Nas micrografias superficiais, a topografia dos substratos é igualmente evidenciada. Observando a figura 7, é visível o crescimento colunar do filme, previsto pelo modelo de Thornton para condições de deposição idênticas às utilizadas neste trabalho [65]. Através da análise da secção transversal dos filmes depositados sobre titânio polido a diamante (figura 7), é ainda possível confirmar os valores de espessura determinados por perfilometria.

Estas deposições visam igualmente o revestimento das superfícies SLA, extremamente rugosas quando comparadas com as polidas a diamante, de modo a atestar a capacidade da técnica de pulverização catódica nesta situação. Para efeitos comparativos, nas figuras 8 e 9 são apresentadas micrografias superficiais de filmes depositados sobre substratos polidos a diamante e sobre substratos jateados e atacados com ácido, respetivamente. A superfície dos filmes depositados sobre titânio polido a diamante, de aspeto homogéneo, é constituída por pequenos aglomerados de dimensão submicrométrica, sendo visível alguma porosidade. Já no caso da superfície SLA facilmente se constata que o revestimento de 2  $\mu\text{m}$  de espessura altera a topografia original (figura 9). O filme

deposita-se preferencialmente a partir dos microporos existentes formando aglomerados de forma esférica. Na figura 10 são apresentadas micrografias do filme de 1  $\mu\text{m}$  depositado sobre discos de titânio SLA. A redução de espessura permitiu uma mimetização mais aproximada da superfície SLA original. Assim, espessuras da ordem de 1  $\mu\text{m}$  foram consideradas as mais adequadas para o revestimento das superfícies SLA.

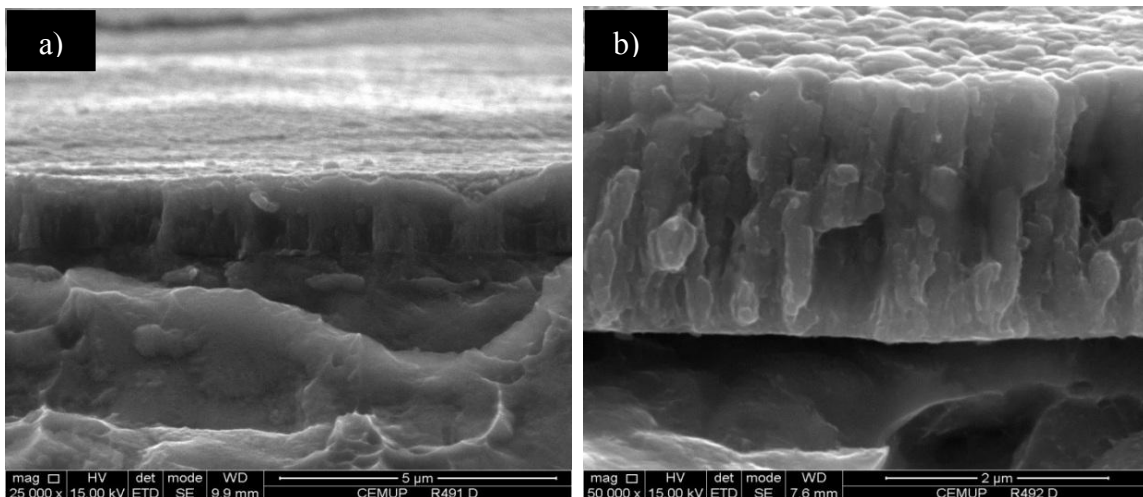


Figura 7 - Micrografias da secção transversal de filmes de titânio de (a) 2 e (b) 1  $\mu\text{m}$  depositados sobre titânio polido a diamante.

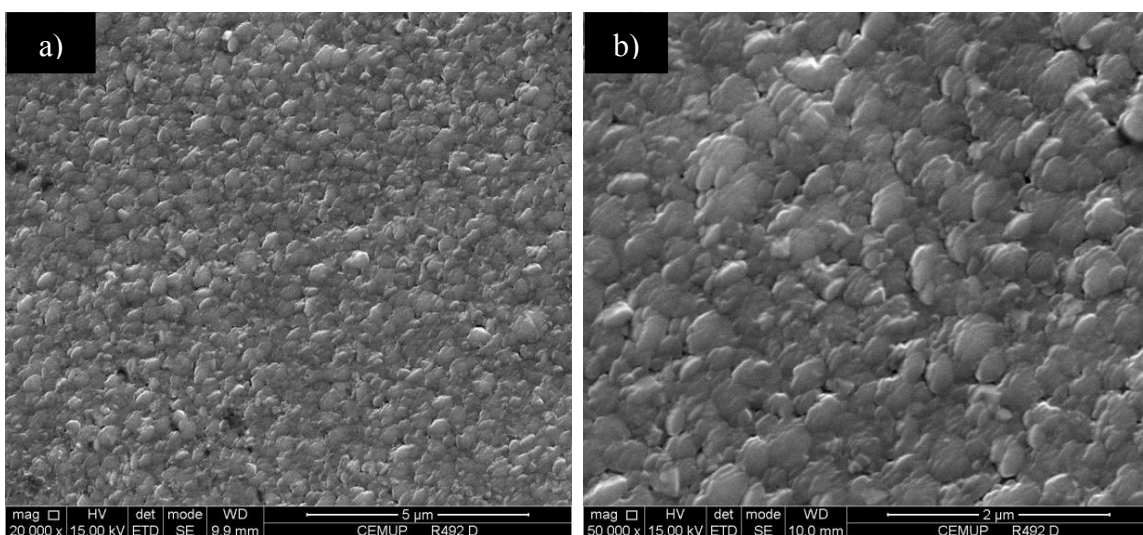
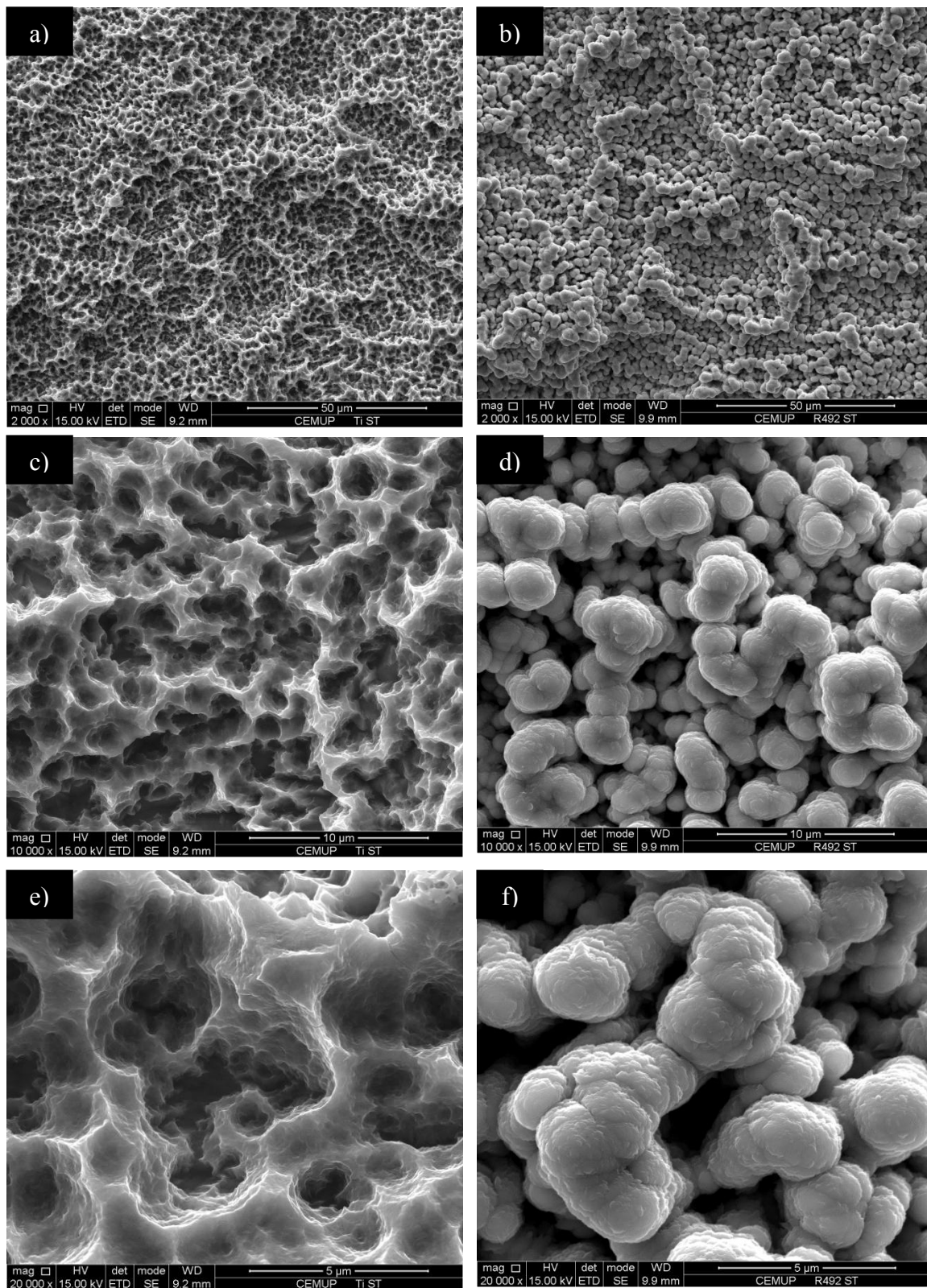


Figura 8 - Micrografias superficiais do filme de titânio de 2  $\mu\text{m}$  depositado sobre titânio polido a diamante



**Figura 9 - Micrografias superficiais do Ti SLA ((a), (c) e (e)); Micrografias superficiais do filme de titânio de 2 μm depositado sobre discos de titânio SLA (b), (d) e (f)).**

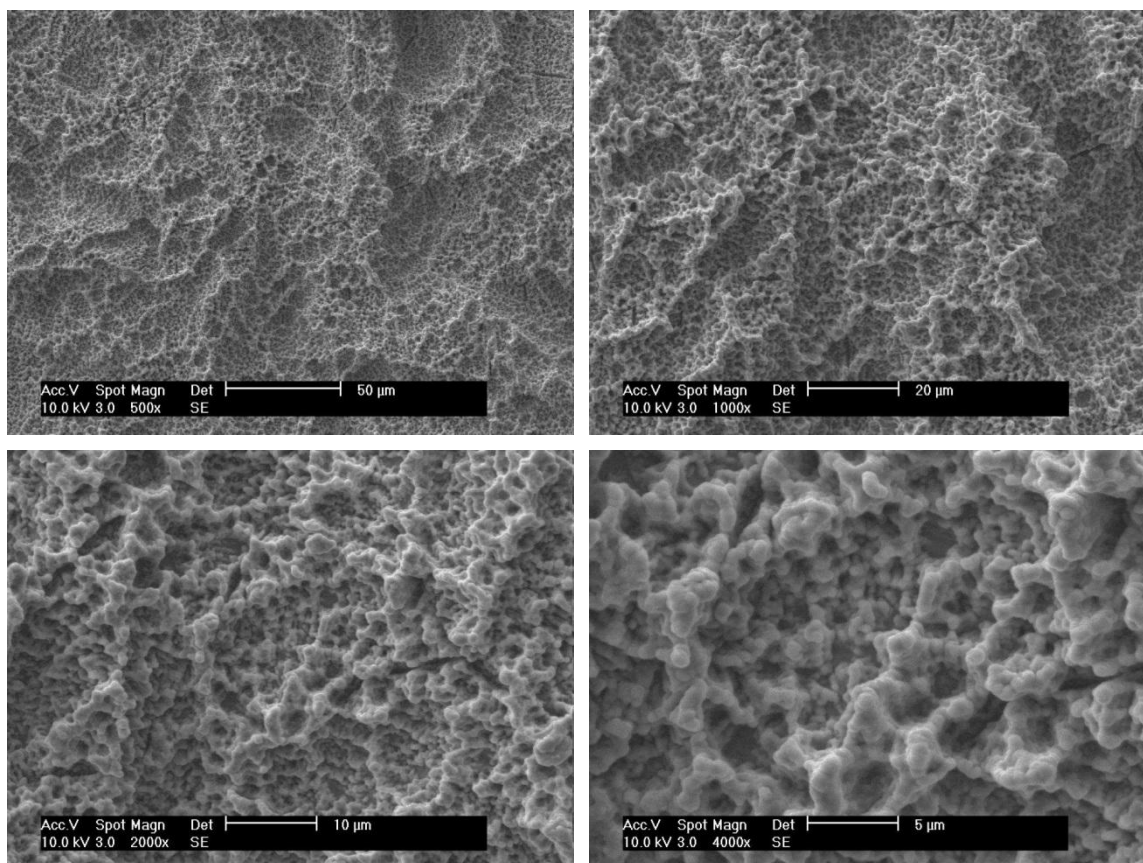


Figura 10 - Micrografias superficiais do filme de titânio de 1μm depositado sobre discos de titânio SLA (várias ampliações).

### 3.1.2. Filmes Ti-Zr

Filmes com diferentes teores de zircônio, função do número de pastilhas de zircônio coladas no alvo de titânio, foram depositados sobre discos de titânio (grau 4) e de aço inoxidável 316L, polidos a diamante, com Ra's próximos de 0,04 μm. A composição química destes filmes foi avaliada por microsonda eletrônica (EPMA). Uma vez que na análise por EPMA, espessuras da ordem de 1 μm não são suficientes para evitar a influência do substrato, foram produzidos filmes nas mesmas condições, mas ligeiramente mais espessos. Os resultados de composição química constam da tabela II.

Tabela II - Composição química de filmes Ti-Zr (% pd.).

	O	Ti	Zr
<b>Ti-20Zr (14 pastilhas Zr)</b>	2,0 ± 0,11	78,9 ± 0,51	20,4 ± 0,25
<b>Ti-14Zr (10 pastilhas Zr)</b>	1,6 ± 0,10	85,5 ± 1,15	13,7 ± 0,21

A metodologia adotada para introdução de zircônio nos filmes de titânio revelou-se eficaz. Com efeito, aumentando o número de pastilhas (cerca de 80) é possível atingir composições químicas aproximadamente equiatômicas, consideradas não adequadas para a aplicação pretendida neste trabalho. O objetivo de produzir filmes com percentagens de zircônio entre 15 e 20 % pd. foi atingido. Os resultados de microsonda da tabela II são bastante próximos dos valores esperados, sendo que o filme Ti-14Zr ficou com um ligeiro déficit em Zr, podendo ser facilmente corrigido com a colocação de mais uma pastilha deste material na zona de maior erosão do alvo de titânio. Assim, foi conseguida a composição química dos filmes Ti-Zr cujo potencial zeta e comportamento mecânico foi posteriormente avaliado - Ti-15Zr (tabela III).

**Tabela III - Composição química do filme Ti-Zr utilizando 11 pastilhas de zircônio (% pd.)**

	<b>O</b>	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>
<b>Ti-15Zr (11 pastilhas Zr)</b>	2,0 ± 0,18	86,0 ± 0,48	14,7 ± 0,12

Para avaliar a estrutura cristalina dos filmes foram realizados ensaios de difração de raios X aos filmes depositados sobre aço inoxidável 316L, de modo a mais facilmente distinguir os picos relativos ao filme e ao substrato. Os picos correspondentes ao aço inoxidável são identificados com “S” na figura 11. Os restantes picos correspondem à fase  $\alpha$ , hexagonal compacta, de baixa temperatura, não havendo qualquer indício da fase  $\beta$  de alta temperatura, pois a temperatura de deposição é bastante inferior à temperatura de transição  $\alpha - \beta$ .

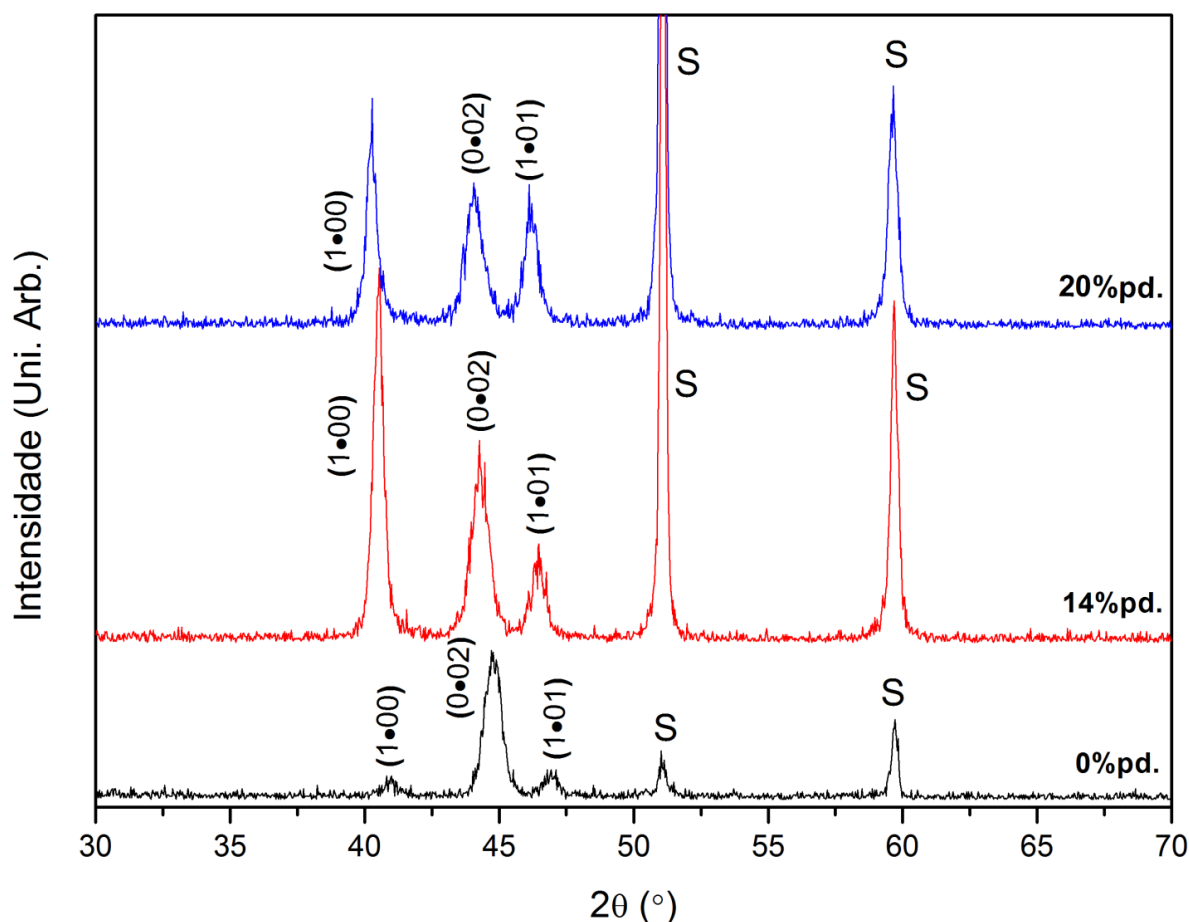


Figura 11 - Difractogramas de raios X dos filmes depositados sobre aço em função do teor de zircônio.

No titânio maciço, e de acordo com a ficha padrão, o plano (1.01) é o de maior intensidade [22]; porém, quando depositado por pulverização catódica o titânio apresenta frequentemente uma orientação preferencial segundo o plano (0.02), como se observa na figura 11 – 0 % pd. Zr [66]. Com a introdução de zircônio os filmes apresentam uma orientação preferencial segundo plano (1.00), cujo pico se torna o mais intenso. O sistema Ti-Zr (figura 2, capítulo 1) apresenta imiscibilidade total, tanto para fase  $\beta$ , de alta temperatura, como para a fase  $\alpha$ , de baixa temperatura [67], não havendo formação de novas fases. Devido ao maior raio atômico do zircônio (0,162 nm), em comparação com o do titânio (0,147 nm), a introdução deste metal na rede do titânio provoca uma distorção da rede, que resulta num aumento das distâncias interplanares, o que de acordo com a equação de Bragg (equação 1, capítulo 2) se traduz numa diminuição dos ângulos de difração. De facto, como se pode verificar nos difractogramas de raios X, com a introdução de zircônio os picos de difração são deslocados para a esquerda no sentido dos menores ângulos. Este

desvio é tanto mais acentuado, quanto maior o teor de zircônio na solução sólida substitucional.

A morfologia superficial dos filmes Ti-15Zr depositados sobre Ti SLA é idêntica à dos filmes de titânio (figura 9 *versus* figura 12), ou seja, aparentemente após deposição é possível manter a macro e microrugosidade superficial. De modo a atestar a capacidade de revestimento da superfície rugosa SLA, foram efetuadas análises de espectroscopia de dispersão de energia utilizando o sistema EDS acoplado ao SEM. Para tal, foram feitas análises pontuais nos picos e vales mais profundos como indicado na figura 12.

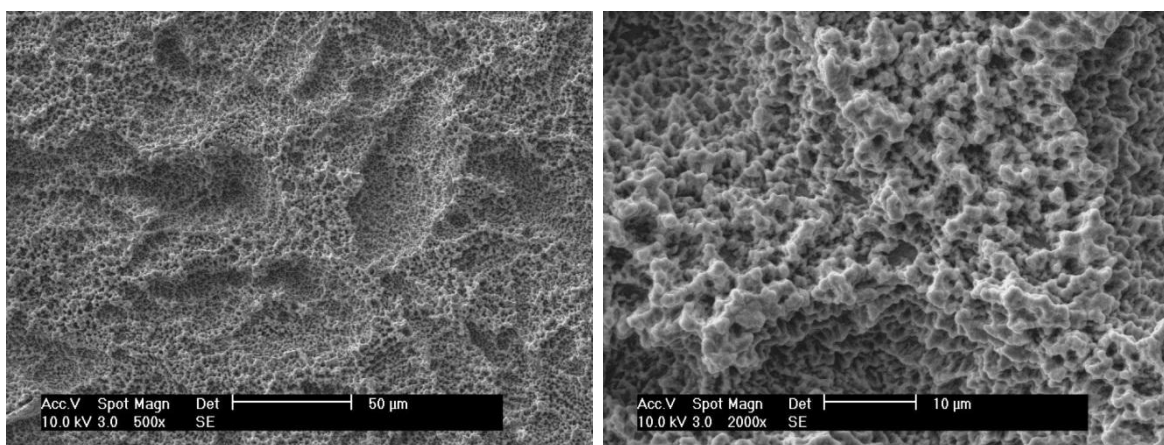


Figura 12 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr de 1 µm depositado sobre Ti SLA.

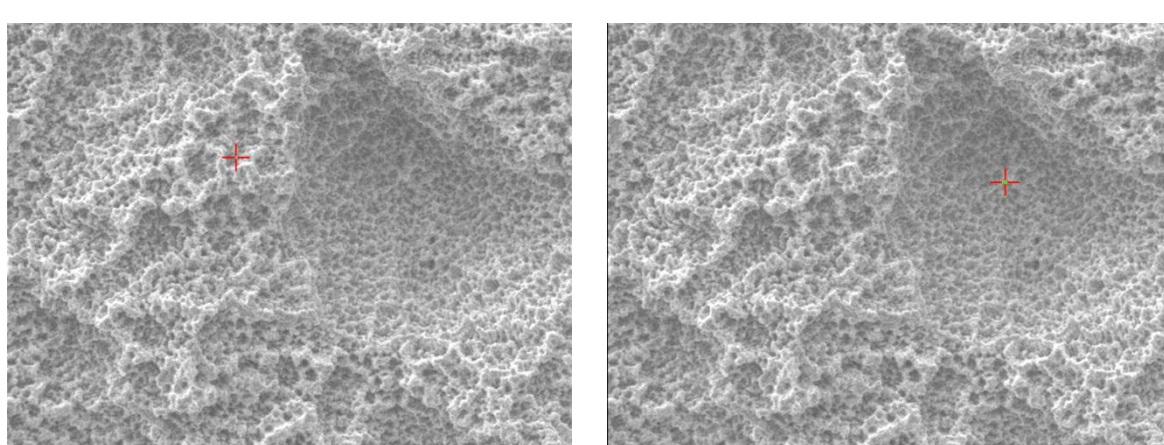


Figura 13 - - Micrografias do filme Ti-15Zr com indicação dos locais onde foi realizada a análise EDS.



De acordo com os resultados EDS foi possível detectar a presença de zircônio, mesmo nos vales mais profundos (cerca de 6 % pd.), o que indica que, não sendo perfeito, o filme reveste a totalidade da superfície. Nos picos, como é de esperar, a quantidade de zircônio encontrada é maior e, próxima da determinada por EPMA. De notar que as quantidades de titânio, sobretudo nos vales, podem estar sobrevalorizadas, visto que o revestimento é fino, pelo que há influência do substrato nos valores de composição química determinados por EDS. Como o substrato é de titânio, a quantidade relativa deste metal é maior do que a quantidade real presente no filme, sobretudo nos vales onde o substrato vai ter maior influência.

O revestimento da superfície SLA, mesmo com 1 $\mu$ m de espessura, não é o ideal. Com vista a melhorar o revestimento desta superfície, é possível variar os parâmetros de deposição, nomeadamente a temperatura de deposição e a polarização do substrato. Em alternativa, os filmes poderão ser depositados por pulverização catódica sobre substratos polidos a diamante, como aliás é prática comum, e posteriormente proceder ao tratamento de superfície desejado. Estas possibilidades serão analisadas de seguida.

### **3.1.3. Tratamento superficial após deposição**

Uma das possibilidades para o sucesso do revestimento proposto neste trabalho consiste na deposição de filmes Ti-Zr (15% pd. Zr) sobre uma superfície polida a diamante, onde é garantida a qualidade do revestimento, para posterior tratamento superficial. Assim, no caso de uma superfície SLA, o filme produzido terá de resistir ao jateamento com partículas de alumina e ao ataque ácido. O mais complicado será conseguir passar no “teste” de resistência ao impacto das partículas cerâmicas projetadas durante o jateamento, visto que o ataque ácido não provoca grandes deformações mecânicas e é eficaz também nas superfícies Ti-Zr [37]. Discos de titânio revestidos com filmes Ti-15Zr produzidos utilizando diferentes parâmetros de deposição foram enviados para a Straumann, na Suíça, para serem tratados de acordo com o procedimento patenteado pela marca. As amostras tratadas ainda não foram disponibilizadas para análise por SEM/EDS, de modo a confirmar a viabilidade desta opção.

### 3.1.4. Influência dos parâmetros de deposição

Na tentativa de otimizar a qualidade dos filmes Ti-Zr depositados sobre superfícies SLA, a polarização e a temperatura de deposição foram alteradas. A polarização dos substratos,  $V_s$ , promove o bombardeamento do filme em crescimento, conferindo maior energia aos adátomos, logo maior mobilidade, evitando que estes “congelem” ao atingir a superfície dos substratos. Assim, o revestimento de superfícies rugosas deverá ser mais eficaz para maiores valores absolutos de  $V_s$ . Nesse sentido, na figura 14 são apresentadas micrografias SEM do filme Ti-15Zr, com a polarização alterada de -40 V (figura 12) para -70 V. Para compensar o decréscimo de espessura resultante do aumento do bombardeamento do filme em crescimento, o tempo de deposição foi ligeiramente incrementado.

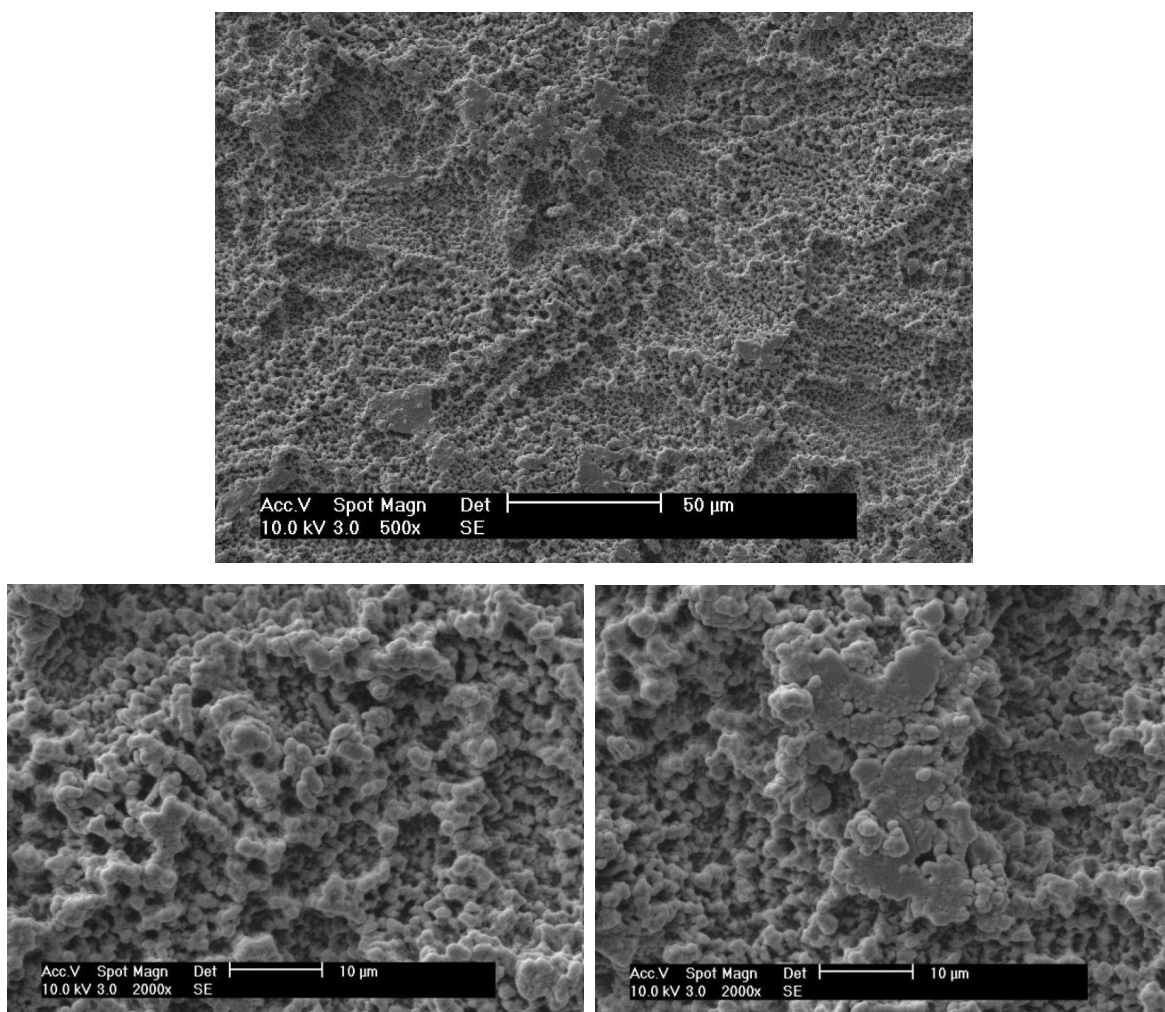
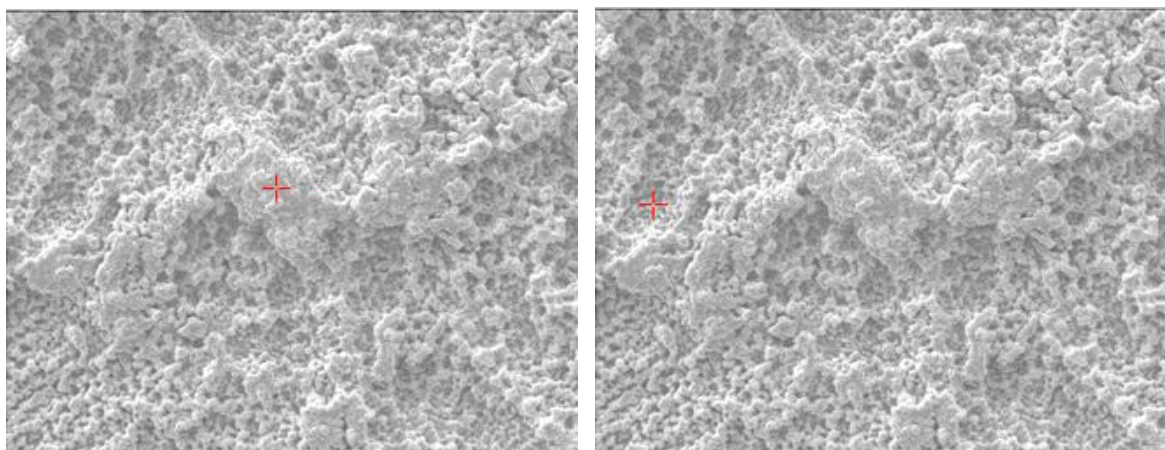


Figura 14 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr depositado sobre Ti SLA ( $V_s = -70$  V).



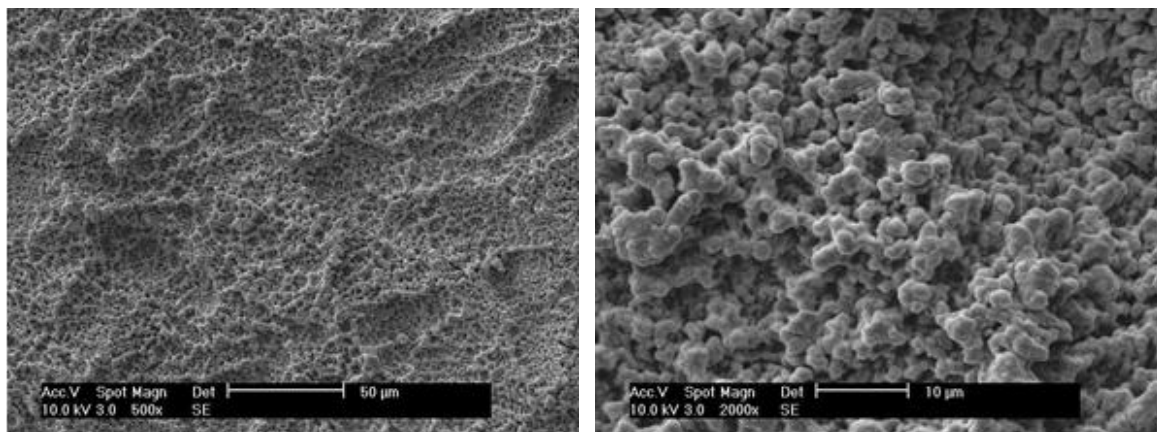
**Figura 15 - Micrografias do filme Ti-15Zr ( $V_s = -70$  V) com indicação dos locais onde foi realizada a análise EDS.**

O aumento da polarização do substrato para  $-70$  V não parece produzir o efeito desejado. Analisando as imagens SEM da figura 14 observam-se uns aglomerados, que posteriormente foram analisados por EDS (figura 15 e tabela IV). Em termos de composição química, nenhuma diferença significativa é notada.

**Tabela IV - Composição química do filme Ti-15Zr ( $V_s = -70$  V) avaliada por EDS (% pd.).**

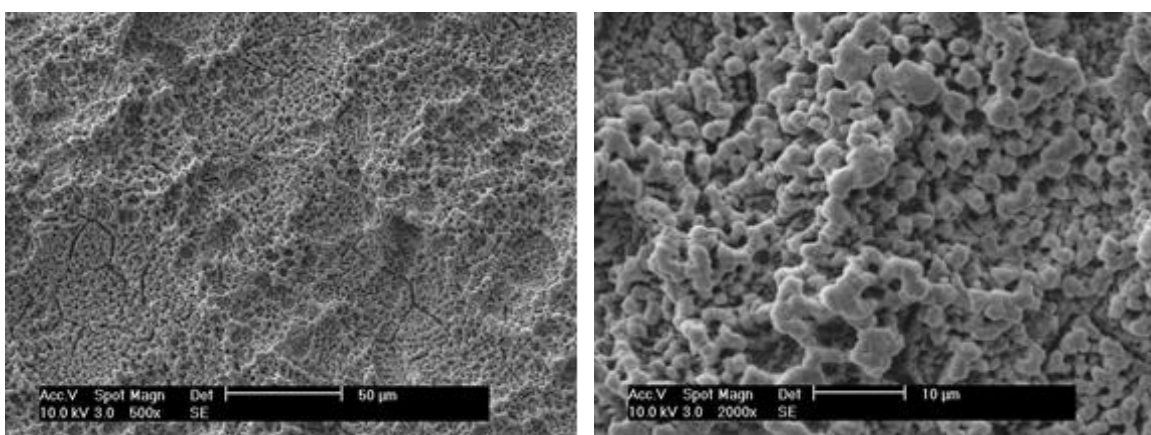
	O	Ti	Zr
<b>Ponto 1 (aglomerado)</b>	8	75	17
<b>Ponto 2</b>	11	72	17

Face aos resultados apresentados, foi ainda testada uma polarização do substrato de  $-100$  V. De acordo com as micrografias da figura 16, parece haver melhorias em relação à tentativa com  $-70$  V, porém, a polarização inicial de  $-40$  V permanece como a mais adequada.



**Figura 16 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr depositado sobre Ti SLA ( $V_s = -100$  V).**

Na figura 17 são apresentadas micrografias SEM do filme Ti-15Zr depositado com porta-substratos de aço. Como se pode constatar, o aumento da temperatura de deposição não só não teve o efeito pretendido, como são observadas fissuras. No entanto, a origem destas fissuras não parece estar associada ao aumento da temperatura de deposição visto que também foram encontradas fissuras em discos SLA não revestidos. A clarificação deste ponto carece de um estudo mais aprofundado, que foge do âmbito deste trabalho.



**Figura 17 - Micrografias superficiais do filme Ti-15Zr depositado sobre Ti SLA (porta-substratos de aço).**

Na figura 18 são apresentadas micrografias exemplificativas das tentativas efetuadas alterando as condições de deposição dos filmes Ti-15Zr tendo por comparação as condições iniciais (figura 18 (a)) – polarização do substrato -40 V e porta-substratos de cobre. De notar que todos os filmes têm uma espessura de cerca de 1 µm. O filme que melhor mimetiza a superfície SLA foi produzido utilizando um porta-substratos de cobre, aplicando uma polarização de -40 V aos substratos. Os picos e vales da superfície SLA são revestidos na totalidade, porém a topografia inicial (SLA sem revestimento) é ligeiramente alterada, sobretudo no que respeita à microrugosidade resultante do ataque ácido. De salientar que a porosidade nano ou submicrométrica (figura 8), associada à morfologia superficial característica dos filmes depositados por pulverização catódica, pode ser benéfica para aplicações biomédicas.

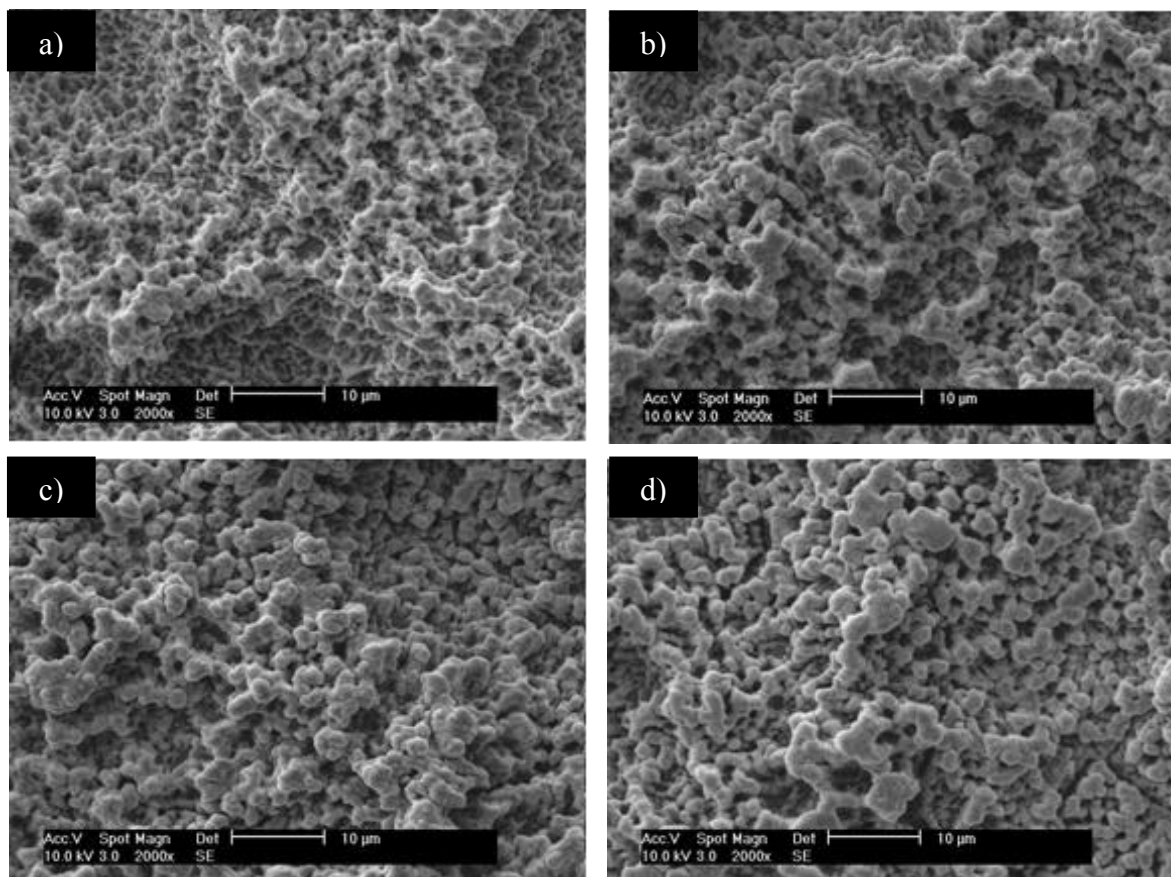


Figura 18 - Micrografias exemplificativas dos filmes depositados variando os parâmetros de deposição. a)  $V_s = -40$  V; b)  $V_s = -70$  V; c)  $V_s = -100$  V; d) porta-substratos de aço.

### 3.2. Potencial Zeta

A energia livre e a carga superficial revelam grande importância na avaliação das interações entre um biomaterial e o meio envolvente [68]. De facto, a proliferação e distribuição celular são fortemente influenciadas pela adsorção de proteínas, que por sua vez depende de características da superfície, como a carga superficial [69]. Um dos métodos utilizados para avaliar a reatividade da superfície consiste na determinação do valor de potencial zeta.

Os valores de potencial zeta das superfícies de titânio polidas e revestidas com filmes Ti-(Zr) e do filme mais rico em zircónio depositado sobre um substrato de aço constam da tabela 5. Para o efeito foi utilizado um eletrólito de KCl, a 1 mM e pH próximo de 7. Os valores apresentados correspondem à média de 8 passagens do eletrólito, 4 em cada direção. Estes ensaios não foram realizados em superfícies SLA, pois a elevada rugosidade destas poderia dificultar a passagem do eletrólito e influenciar as medições.

**Tabela V - Valores de Potencial Zeta e de pH médio das superfícies revestidas com Ti e Ti-Zr.**

Filme	Potencial Zeta (mV)	pH médio
<b>Ti</b>	$-72 \pm 3,0$	6,8
<b>Ti-15Zr</b>	$-31 \pm 0,8$	6,9
<b>Ti-20Zr</b>	$-58 \pm 2,9$	6,8
<b>Ti-15Zr SS</b>	$-33 \pm 5,5$	6,7

Os resultados apresentados são todos negativos, o que para a maioria dos autores atesta a viabilidade dos materiais em estudo para aplicação em implantes, pois a osteointegração é facilitada [70]. De salientar que os valores determinados se encontram fora do intervalo de instabilidade -30 a 30 mV, o que é também um bom indicador.

O substrato não parece influenciar a carga superficial das amostras revestidas. De facto, os potenciais zeta determinados para filmes Ti-15Zr, depositados sobre aço e sobre titânio são idênticos. Tal como o substrato, também a variação das condições de deposição, nomeadamente da polarização do substrato e da temperatura de deposição, não alterou de forma significativa a carga superficial.

De acordo com os resultados da tabela 5 e analisando o gráfico da figura 19, é possível afirmar que a introdução de 15% pd. de zircônio resultou num potencial zeta menos negativo, enquanto que ao aumentar o teor para 20 % pd. Zr a tendência é invertida para valores mais favoráveis. No entanto, a seleção do teor de zircônio mais promissor para aplicações futuras, requer a realização de um estudo mais aprofundado, com um maior número de medições do potencial zeta.

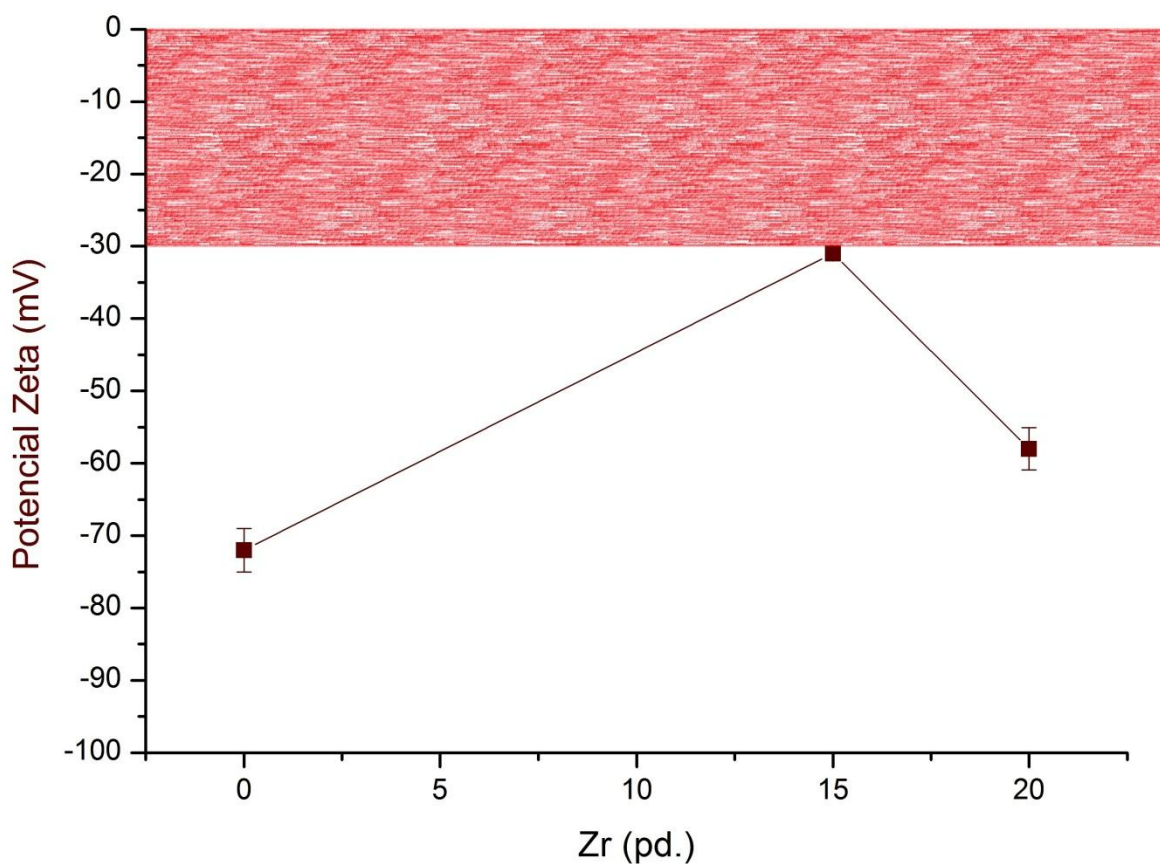


Figura 19 - Potencial zeta em função do teor de zircônio.

### 3.3. Caracterização Mecânica

Neste subcapítulo são abordadas algumas das propriedades mecânicas dos filmes, nomeadamente, a dureza e o módulo de Young ou elasticidade. Para o efeito, foram realizados ensaios de nanoindentação, aplicando uma carga máxima de 3 mN, de modo a evitar a influência do substrato. Na figura 19 é apresentado um exemplo da curva de carga-descarga de um dos ensaios de nanoindentação realizados neste estudo.

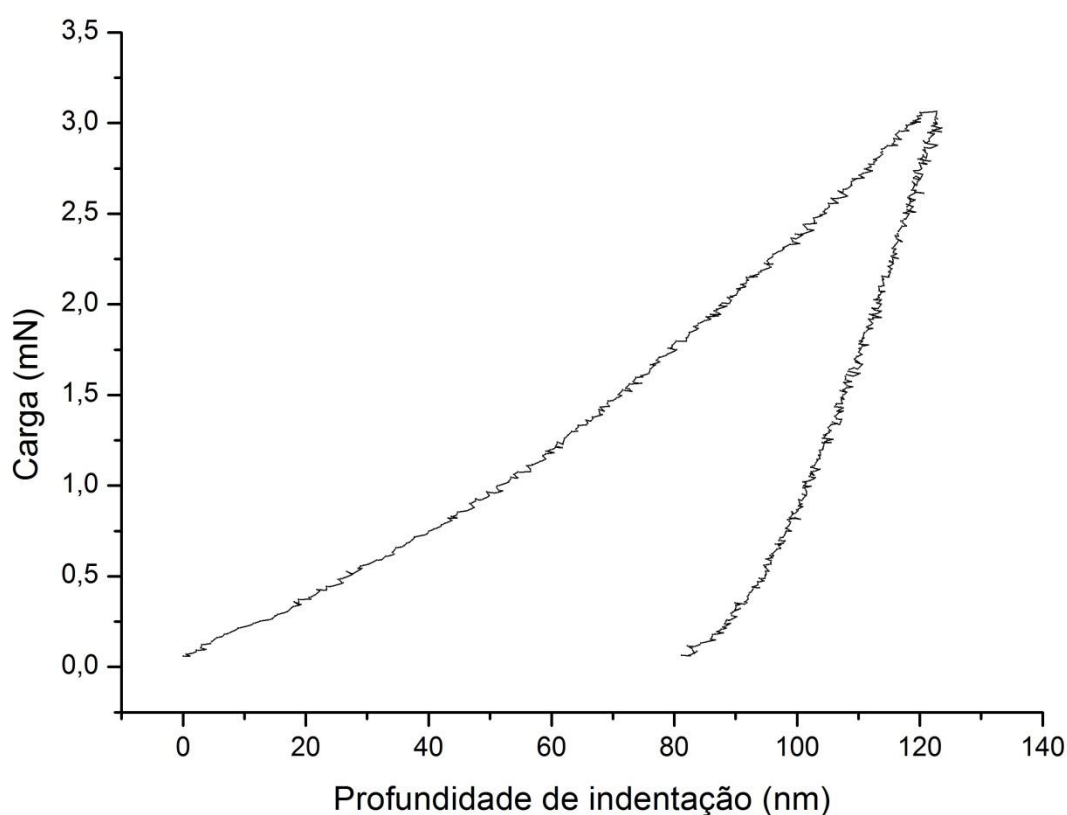


Figura 20 - Curva de carga-descarga exemplificativa.

Os valores de dureza e módulo de Young do Ti Cp em maciço, são 1,8 GPa [22] e 108 GPa, respetivamente [71]. Com base nos estudos de Wen-Fu et al. [22], a adição de 10 % pd. de zircónio ao titânio fez aumentar a dureza de 1,8 GPa para 2,6 GPa [22]. Assim, a introdução de Zr nos filmes deverá também resultar num aumento do valor de dureza. Este endurecimento, que poderá ser benéfico para algumas aplicações biomédicas, resulta da presença de Zr em solução sólida como constatado na análise estrutural. De notar também que a dureza de revestimentos é sempre superior à do mesmo material em



maciço, devido à diminuição do tamanho de grão (equação de Hall-Petch) e à presença de defeitos nos filmes produzidos por pulverização catódica [55]. Já o módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais, pelo que o mesmo material sob a forma de maciço e sob a forma de filme deverá apresentar valores de módulo idênticos.

Os resultados dos ensaios de nanoindentação dos filmes de titânio puro e com zircónio são apresentados na tabela VI e na figura 20. Estes filmes foram depositados sobre substratos de aço ( $E = 190\text{-}210$  GPa). Para cada filme foram efetuados cerca de 50 ensaios, sendo o desvio padrão associado aos valores de dureza bastante inferior a 10%, como requerido para este tipo de ensaio.

**Tabela VI - Dureza e módulo de Young de filmes Ti-(Zr) depositados sobre aço.**

	<b>Profundidade de contacto da indentação (nm)</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>
<b>Ti</b>	120	$5,3 \pm 0,41$	$179 \pm 9$
<b>Ti-15Zr</b>	113	$5,9 \pm 0,20$	$189 \pm 6$
<b>Ti-20Zr</b>	105	$6,6 \pm 0,28$	$172 \pm 8$

A adição de Zr provoca um incremento no valor de dureza, mantendo relativamente constante o valor do módulo de Young. Este incremento é tanto maior quanto maior o teor de zircónio em solução sólida. O filme Ti-20Zr é o que apresenta o valor mais elevado de dureza, 6,6 GPa. De notar também, que em todos os casos a profundidade de contacto da indentação é aproximadamente 10 % da espessura do filme, ou seja, a avaliação de dureza é feita de modo a integrar o maior volume de material possível sem que ocorra integração do substrato. De facto, para o filme Ti-20Zr depositado sobre um substrato de titânio foi determinado um valor de dureza de  $6,4 \pm 0,30$  GPa, idêntico ao que consta da tabela VI. No entanto, o módulo de Young desceu para  $156 \pm 7$  GPa, ou seja, os valores do módulo de Young parecem depender do substrato. No caso dos filmes depositados sobre aço os valores são mais próximos do módulo de Young do aço austenítico, enquanto que ao utilizar um substrato de titânio (módulo de Young inferior ao do aço) o valor medido decresce. Com efeito, de acordo com resultados de simulação numérica, no caso da determinação do módulo de elasticidade de filmes através de ensaios dinâmicos de dureza há influência do substrato, mesmo para profundidades de indentação

da ordem de 5% da espessura do filme [63]. Assim, os valores de módulo de Young determinados neste estudo estão ligeiramente sobrevalorizados devido à influência do substrato de aço, pelo que se pode concluir que os filmes possuem módulo de elasticidade baixo, tal como pretendido para aplicação em implantes dentários.

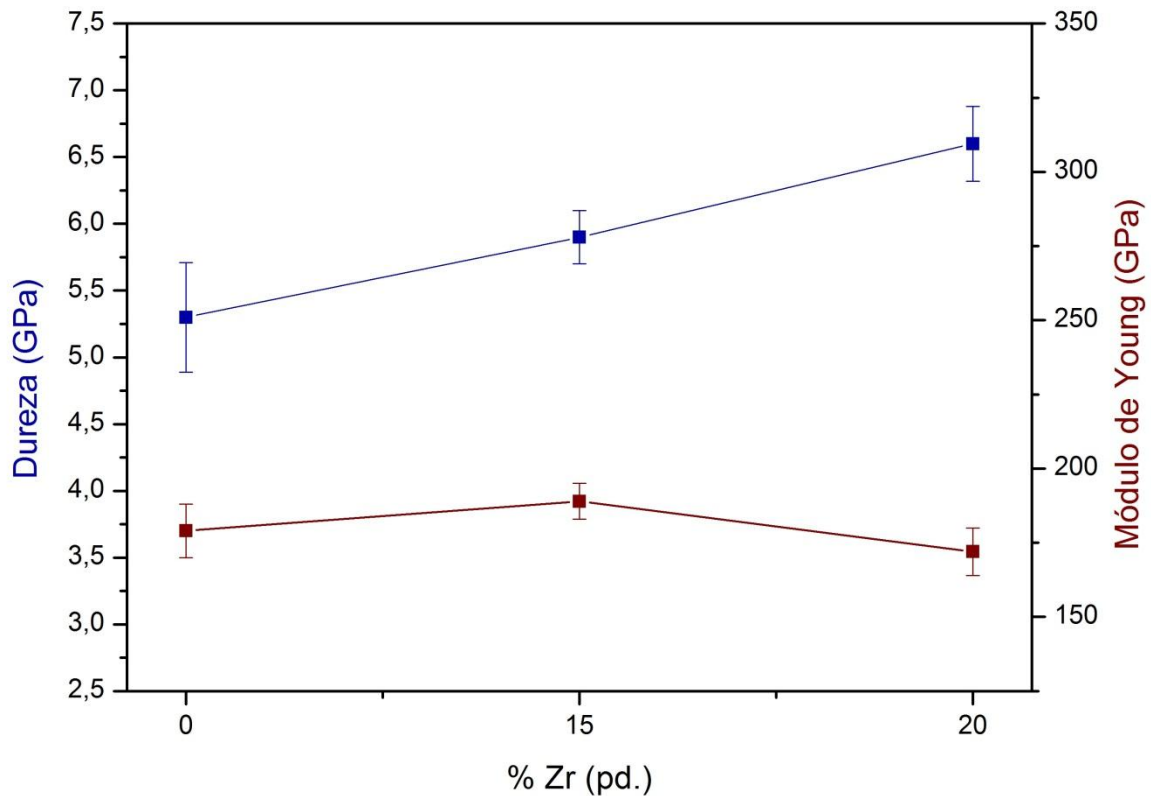


Figura 21 - Dureza e módulo de Young em função do teor de zircônio

## 4. CONCLUSÕES

Filmes Ti-(Zr) foram depositados por pulverização catódica magnetrão sobre superfícies polidas a diamante e superfícies jateadas e atacadas com ácido (SLA), com vista ao desenvolvimento de revestimentos promissores para aplicações biomédicas. A utilização da pulverização catódica como técnica preditiva na otimização da composição química de ligas Ti-Zr foi igualmente contemplada.

A produção de filmes finos com diferentes teores de zircónio foi conseguida de forma relativamente simples, reprodutível e económica, quando comparada com os estudos da liga Ti-Zr em maciço, extremamente dispendiosos devido ao enorme custo da matéria prima e dificuldade de processabilidade. De modo a melhorar a qualidade dos revestimentos, as condições de deposição podem ser alteradas. A caracterização dos filmes Ti-(Zr) permitiu retirar as seguintes ilações:

- É possível revestir, com filmes de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, a superfície SLA, patenteada pela Straumann, sem deturpar a micro e macrorugosidade.
- A sub-microrugosidade superficial associada aos filmes produzidos por pulverização catódica pode também ser benéfica.
- Variando o número de pastilhas de zircónio coladas na zona de maior erosão do alvo de titânio é possível controlar a composição química dos filmes.
- O zircónio (até 20 % pd.) substitui o titânio na rede cristalina, provocando um aumento das distâncias interplanares.
- De acordo com os valores de potencial zeta, as superfícies Ti-xZr estudadas (com x = 0, 15 ou 20 % pd.) são adequadas para aplicações biomédicas.
- Os filmes Ti-Zr, como esperado, são tanto mais duros quanto maior o teor de zircónio em solução sólida.
- O módulo de elasticidade dos filmes é relativamente baixo, tal como desejado em aplicações biomédicas, particularmente em implantes dentários.

Neste trabalho, foram produzidos e caracterizados filmes Ti-Zr para aplicações biomédicas. Os resultados promissores alcançados nesta primeira abordagem, abrem

perspectivas no sentido de no futuro prosseguir a investigação, nomeadamente com a realização de testes *in vitro* e *in vivo*.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Mello, “Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de Titânio para implantes ortopédicos,” Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2004.
- [2] A. C. Guastaldi, “Um importante biomaterial,” Grupo de Biomateriais. Instituto de Química de Araraquara: UNESP, 2001, pp. 1-7.
- [3] L. Hench e G. Hastings, *Handbook of biomaterials properties*, London: Chapman and Hall, 1998.
- [4] A. M. Russel e K. L. Lee, *Structure-Property relations in nonferrous metals*, USA: John Wiley & Sons, 2005.
- [5] N. Saulacic, D. D. Bosshardt, M. M. Bornstein e S. Berner, “Bone apposition to a titanium-zirconium alloy implant, as compared to two other titanium-containing implants,” *European Cells and Materials*, vol. 23, pp. 273-288, 2012.
- [6] B. Zinsli, T. Sägger, E. Mericske e R. Mericske-Stern, “Clinical evaluation of small-diameter ITI implants: a prospective study,” *Int J Oral Maxillofac Implants*, vol. 19, pp. 92-99, 2004.
- [7] B. Rangert, P. H. Krogh, B. Langer e N. Van Roekel, “Bending overload and implant fracture: a retrospective analysis,” *Int J Oral Maxillofac Implants*, vol. 10, pp. 326-334, 1995.
- [8] R. Hafner, “Starget - Magazine for costumers and partners of Straumann,” 2005.
- [9] T. Albrektsson e A. Wennerberg, “Part 2 - Focusing on clinical knowledge of different surfaces,” *Int J Prosthodont*, vol. 17, pp. 544-564, 2004.
- [10] J. Bauer et al., “Effect of argon purity on mechanical properties, microstructure and fracture mode of commercially pure (cp) Ti and Ti-6Al-4V alloys for ceramometal dental prostheses,” *Biomed Mater*, vol. 4, 2009.
- [11] W. Head et al., “Titanium as the material of choice for cementless femoral components in total hip arthroplasty,” *Clin Orthop Rel Res*, vol. 311, pp. 85-90, 1995.
- [12] A. Wennerberg e T. Albrektsson, “Effects of titanium surface topography on bone: systematic review,” *Clin. Oral Impl. Res.*, vol. 20, pp. 172-184, 2009.
- [13] C. B. Johansson, C. H. Han, A. Wennerberg e T. Albrektsson, “A quantitative comparison of machined commercially pure titanium and titanium-aluminum-vanadium implants in rabbit bone,” *Int J Oral Maxillofac Implants*, vol. 13, pp. 315-321, 1998.
- [14] C. H. Han, C. B. Johansson, A. Wennerberg e T. Albrektsson, “Quantitative and qualitative investigations of surface enlarged titanium and titanium alloy implants,” *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 9, pp. 1-10, 1998.
- [15] Velasco-Ortega et al., “In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology,” *Mutat. Res.*, vol. 702, pp. 17-23, 2010.

- [16] B. Al-Nawas et al., "A double-blind randomized controlled trial (RCT) of titanium-13zirconium versus titanium grade IV small-diameter bone level implants in edentulous mandibles - Results from a 1 - year observation period," *Clin. Implants Dent. Relat. Res.*, p. in press, 2011.
- [17] S. Barter, P. Stone e U. Bragger, "A pilot study to evaluate the success and survival rate of titanium-zirconium implants in partially edentulous patients: results after 24 months of follow-up," *Clin. Oral Implants Res.*, p. in press, 2011.
- [18] M. Chiapasco, P. Casentini, M. Zaniboni e E. Corsi, "Titanium-zirconium alloy narrow-diameter implants (Straumann Roxolid) for the rehabilitation of horizontally deficient edentulous ridges: prospective study on 18 consecutive patients," *Clin. Oral Implants Res.*, p. In press, 2011.
- [19] E. Kobayashi, M. Shigeru e H. Doi, "Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials," *J Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, pp. 943-950, 1995.
- [20] N. Bernhard et al., "The binary TiZr alloy - a new developed Ti alloy for use in dental implants," *Forum Implantologicum*, vol. 5, pp. 30-39, 2009.
- [21] J. Gottlow et al., "Evaluation of a new titanium-zirconium dental implant: A biomechanical and histological comparative study in the mini pig," *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, p. in press, 2010.
- [22] When-Fu Ho et al., "Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys," *J Mater Sci.: Mater. Med.*, vol. 19, pp. 3179-3186, 2008.
- [23] A. G. Guy, em *Introduction to Materials Science*, New York, McGraw-Hill, 1972, p. 225.
- [24] M. Kikuchi et al., *J. Biomed. Mater. Res. B*, vol. 77, p. 34, 2005.
- [25] S. Sista et al., "The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro," *J. Biomed. Mater Res.*, vol. 97A, pp. 27-36, 2011.
- [26] D. Thome et al., "Tissue integration of a new titanium-zirconium dental implant: A comparative histologic and radiographic study in the canine," *J. Periodontol.*, vol. 82, pp. 1453-1461, 2011.
- [27] R. Arroyave, T. W. Eagar e L. Kaufman, "Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system," *Journal of alloys and compounds*, vol. 351, pp. 158-170, 2003.
- [28] X. Chen et al., "Effect of surface roughness of Ti, Zr and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 101, pp. 378-387, 2008.
- [29] T. Albrektsson, P. Brånemark, A. Hansson e J. Lindström, "Osseointegrated titanium implants," *Acta Orthopaedica Scandinavica*, vol. 52, pp. 155-170, 1981.
- [30] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle e Y. Amouriq, "Surface treatments titanium of titanium dental implants for rapid osseointegration," *Dental Materials*, vol. 23, pp. 844-854, 2007.
- [31] J. E. Ellingsen, "The development of a bone regeneration promoting implant surface," *Applied Osseointegration Research*, vol. 5, 2006.
- [32] A. Wennerberg, T. Albrektsson, B. Andersson e J. J. Kro, "Histomorphometric and removal torque study of screw-shaped titanium implants with three different

- surface topographies,” *Clin. Oral Implant Res.*, vol. 6, pp. 24-30, 1996.
- [33] C. Massaro et al., “Comparative investigation of the surface of commercial titanium dental implants. Part 1: chemical composition,” *J. Mater. Mater. Med.*, vol. 13, pp. 535-548, 2002.
- [34] O. Zinger et al., “Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography,” *Biomaterials*, vol. 25, pp. 2695-2711, 2004.
- [35] M. Wong et al., “Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, pp. 1567-1575, 1995.
- [36] J. Gintaras, M. Saprioniene, A. Wennerberg e T. Baltrukonis, “Titanium dental implant surface micromorphology optimization,” *J. of Oral Implantology*, vol. 33, pp. 177-185, 2007.
- [37] D. Li et al., “Biomechanical comparison of the sandblasted and acid-etched and machined and acid-etched titanium surface for dental implants,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 60, pp. 325-332, 2002.
- [38] J. Martin et al., “Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like cells,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, pp. 389-401, 1995.
- [39] D. Boyan et al., “Titanium surface roughness alters responsiveness of MG63 osteoblast-like cells to 1 alpha, 25-(OH)2D3,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 39, pp. 77-85, 1998.
- [40] D. Buser et al., “Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants: A histomorphometric study in miniature pigs,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 25, pp. 889-902, 1991.
- [41] J. Choi et al., “Biological responses of anodized titanium implants under different current voltages,” *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 33, pp. 889-897, 2006.
- [42] T. Sul et al., “Resonance frequency and removal torque analysis of implants with turned and anodized surface oxides,” *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 13, pp. 252-259, 2002.
- [43] D. Buser et al., “Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface,” *J Dent. Res.*, vol. 83, pp. 529-533, 2004.
- [44] S. G. Steinemann e J. Simpson, “Osteophilic implants,” institut. Straumann A.G., Switzerland, 2004.
- [45] J. Vlacic-Zischke et al., “The influence of surface microroughness and hydrophilicity of titanium on the up-regulation of TGFβ/BMP signalling osteoblasts,” *Biomaterials*, vol. 32, pp. 665-671, 2011.
- [46] A. Wennerberg, C. Hallgren, C. Johansson e S. Danel, “A histomorphometric evaluation of screw-shaped implants each prepared with two surface roughness,” *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 40, pp. 11-19, 1998.
- [47] D. Cochran, R. K. Schenk, A. Lussi, F. L. Higginbottom e D. Buser, “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.
- [48] S. Hansson e M. Norton, “The relation between surface roughness and interfacial

- shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model,” *J. Biomech.*, vol. 32, pp. 829-836, 1999.
- [49] L. F. Cooper, “A role for surface topography in creating and maintaining bone at titanium endosseous implants,” *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 84, pp. 522-534, 2000.
- [50] K. Gotfredsen e U. Karlsson, “A prospective study of fixed partial prostheses supported by implants with machined and TiO<sub>2</sub>-blasted surface,” *J. Prosthodont.*, vol. 10, pp. 2-7, 2001.
- [51] V. Mendes et al., “The effect of discrete calcium phosphate nanocrystals on bone-bonding to titanium surfaces,” *Biomaterials*, vol. 28, pp. 4748-4755, 2007.
- [52] L. Meirelles et al., “Effect of hydroxyapatite and titania nanostructures on early in vivo bone response,” *Clin. Implant Dentistry Res.*, vol. 10, pp. 245-254, 2008.
- [53] A. G. Rolo e M. Gomes, “Pulverização Catódica em Magnetrão por Radiofrequência,” Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga, 2003.
- [54] D. Satas e A. A. Tracton, *Coatings technology Handbook*. Second edition - Revised and expanded, New York, Basel, USA: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [55] M. T. Vieira e A. Cavaleiro, “Deposição física em fase de vapor,” Sebenta, 1994.
- [56] A. Wennerberg, “Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surface,” *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 15, pp. 331-344, 2000.
- [57] EPMA course notes, Chapter one: an introduction to scanning electron microscopy and electron probe microanalysis, 2006.
- [58] C. P. Sá, *Curso de introdução à microscopia electrónica de varrimento e microscopia por raios X*, Centro de Materiais da Universidade do Porto, 1993.
- [59] A. Guinier, *Theorie et technique de la radiocristallographie*, Paris: Dunod, 1956.
- [60] W. D. Callister, *Material science and engineering - An introduction*, 7th edition: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [61] H. Buksek, T. Luxbacher e I. Petrinic, “Zeta potential of polymeric materials using two differently designed measuring cells of an electrokinetic analyser,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 57, pp. 700-706, 2010.
- [62] J. V. Fernandes, N. A. Sakharova, M. C. Oliveira e J. M. Antunes, “Análise inversa em nanoindentação,” *Mecânica experimental*, vol. 18, pp. 11-22, 2010.
- [63] J. M. Antunes e J. V. Fernandes, “Avaliação de propriedades mecânicas por nanoindentação,” em *Manual de microfabricação, Vol. C1 Caracterização e avaliação em microfabricação*, Marinha Grande, Centife, 2008, pp. 24-61.
- [64] W. C. Oliver e G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *Journal Materials Res.*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [65] J. A. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings,” *Journal Vacuum Science technology*, vol. 4, pp. 3059-3065. A, 1986.
- [66] A. S. Ramos, “Comportamento mecânico e químico de filmes do sistema Ti-Al-(M),” Dissertação de doutoramento, Coimbra, Portugal, 2002.
- [67] J. L. Murray, “Binary alloy phase diagrams,” em *Alloy Phase Diagrams*, H. Backer (ASM International, Materials Park, OH), 1987, p. 340.



- 
- [68] M. P. Ferraz et al., "Effect of chemical composition on hydrophobicity and zeta potential of plasma sprayed HA/CaO-P205 glass coatings," *Biomaterials*, vol. 22, pp. 3105-3112, 2001.
- [69] M. Lapin, R. Warocquier-Clérout, C. Legris, M. Degrange e M. Luizard, "Correlation between roughnes and wettability, cell adhesion and cell migration," *J Biomed Mater Res*, vol. 36, pp. 99-108, 1997.
- [70] Ralf Smeets et al., "A new biphasic osteoconductive calcium composite material with a negative Zeta potential for bone augmengtation," *Head & Face Medicine*, vol. 5, 2009.
- [71] R. Boyer, G. Welsch e E. W. Collings, "Titanium Alloys," em *Materials properties handbook*, ASM International, Materials Park, OH, 1994.