

Introdução

Até as últimas três décadas, não tínhamos soluções previsíveis para as indagações dos nossos pacientes a respeito de implantes dentários. O melhor tratamento para o edentado total era a indicação da dentadura convencional. Para o edentado parcial (figura 1.1) oferecíamos próteses parciais removíveis, pontes fixas (figura 1.2) ou, mais recentemente, as próteses adesivas.

Quando há perda de um dente, a falta de estímulo resulta na diminuição do trabeculado ósseo na área; perda óssea em largura e, depois, em altura. O remanescente ósseo é um critério que influencia no planejamento do tratamento por implante, podendo até contra-indicar a técnica, dependendo do grau de reabsorção óssea, situação que não influencia diretamente o tratamento por ponte fixa.

Entretanto o implante dentário (figura 1.3) colocado no osso não serve apenas como pilar para a prótese, mas também como um dos melhores procedimentos preventivos da odontologia, pois pressões e trações podem ser aplicadas ao osso em torno do implante. Como resultado, a diminuição do trabeculado que se seguiu à extração dentária é revertida aumentando o trabecular e a densidade; quando o implante dentário é inserido e passa a exercer função, esta já se torna uma grande vantagem da técnica.

Outras vantagens são: a recuperação protética de um dente ou grupo de dentes sem comprometer a saúde do dente adjacente; a recuperação protética de extremo livre e a maior facilidade de higienização estas são situações que a ponte fixa enfrenta grande limitação.

Em comparação com os métodos tradicionais de substituição de dentes, a prótese por implante oferece longevidade superior. Pesquisas de dez anos de sobrevivência de próteses fixas apoiadas em dentes naturais indicam a cárie como a causa mais freqüente de substituição, com índices de sobrevivência que chegam aos 75%. A maior vantagem é que a prótese não pode cariar na área implantada. Dez anos de sobrevivência podem atingir, dessa maneira, 80% ou mais dos aparelhos BARBOZA, E. P. (2003) ¹.

Oitenta por cento dos pacientes com prótese suportada por implante julgaram que sua saúde psicológica, como um todo, havia melhorado em comparação com a época em que usavam prótese tradicional e sentiam a prótese suportada por implante como parte integrante do seu corpo.

Entretanto a prótese por implante, em geral, oferece mais previsibilidade que a ponte fixa. Desta forma, o profissional e o público leigo estão se conscientizando dessa

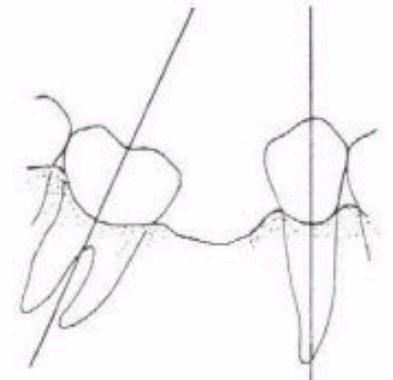


Figura 1.1 - Edentado parcial

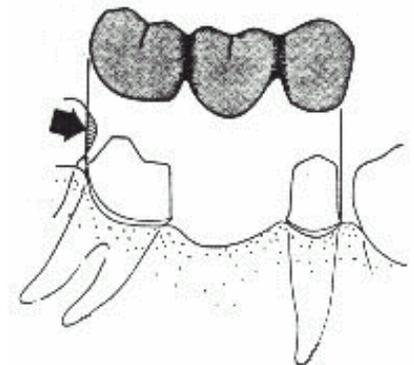


Figura 1.2 – Prótese por ponte fixa

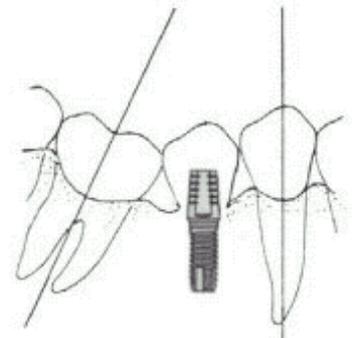


Figura 1.3 - Prótese por implante

disciplina odontológica. Entre 1983 e 1987 ocorreu um aumento de dez vezes no número de dentistas que passaram a utilizar implantes. Quase todas as publicações odontológicas ou leigas fazem agora anúncios sobre implantes. A Implantodontia, por fim, foi aceita pela odontologia oficial. A tendência atual para a expansão do emprego de implantes continuará, até que toda a prática reabilitadora empregue essa modalidade, como suporte de próteses removíveis ou fixas.

Hoje, a literatura internacional nos oferece artigos sobre implantodontia com altos índices de previsibilidade nos tratamentos feitos com implantes. Novos conceitos de avaliação de sucesso têm sido propostos para termos parâmetros seguros de medição. A literatura também reflete a aceitação por parte do maior beneficiado, o paciente, demonstrando alto nível de satisfação com a melhora do desempenho mastigatório e estético.

Hoje, uma pessoa com 65 anos de idade pode viver mais 16,7 anos. Trabalhos científicos têm mostrado que os idosos desta geração querem manter seus dentes na boca mais do que no passado, ou ter alternativas mais retentivas do que próteses totais convencionais.

Os implantes melhoram a retenção das próteses, permitindo que se faça enchimentos necessários nos flanges, conseqüentemente corrigindo perdas horizontais de osso, sem prejuízo da retenção. A manutenção dos músculos da mastigação e expressão facial também é uma vantagem associada às próteses totais apoiadas em implantes.

No edentulismo parcial, a implantodontia tem oferecido dados confiáveis especialmente nos casos de unitários onde a taxa de sucesso está próxima de 100%. Só nos Estados Unidos 12.000.000 de pessoas são afetadas pelo edentulismo parcial. Somando este número com os edentados totais, a taxa de edentulismo sobe para 30.000.000 pessoas. Portanto, 17% da população americana sofre com a ausência de dentes na boca. A faixa etária crítica da perda dentária está na população entre 35 a 54 anos de idade. As estatísticas brasileiras não devem ser muito melhores que estas. Alguns autores acentuam que um dos critérios principais utilizados para se identificar um idoso bem sucedido é pela manutenção de sua saúde bucal, trazendo-lhe benefícios biológicos e sociais.

No Brasil, à semelhança de outros países, a população está envelhecendo rapidamente. A população idosa, considerada como aquela com indivíduos com mais de 60 anos, compõe hoje o segmento populacional que mais cresce em termos proporcionais.

O aumento do uso do titânio como biomaterial na fabricação de implantes odontológicos está associado as suas propriedades como: baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e excelente osseo-integração quando comparado com outros biomateriais. Para BRANEMARK e al.²(1985), o fenômeno da osseo-integração se desenvolve a partir da nova formação óssea em íntimo contato com o implante em função. Para conseguí-la, foram desenvolvidas algumas normas que envolvem ações desde a escolha do material até a colocação e preservação da prótese. Com base nos resultados dos trabalhos de Branemark e dos conceitos apresentados por (ALBREKTSSON³, 1984; AMEEN⁴ 1996), pode-se concluir que a ósseo-integração e o êxito do implante dependem do material empregado, do projeto, do processo de fabricação (condições de usinagem, acabamento superficial), tipo do osso que o recebe, da técnica cirúrgica, da elaboração da prótese sobre os implantes, das condições de carregamento impostas durante a mastigação e da manutenção deste sistema protético.

Quando à interface, o implante em função pode apresentar **fibro-integração** ou **ósseo-integração**. O termo **fibro-integração**, também denominado retenção fibro-óssea, foi definido pela AAID (American Academy of Implant Dentistry) em 1986 como sendo o contato tecido-implante, interposição de tecido sadio e a existência de tecido colágeno denso entre o implante e o osso. Já o termo **ósseo-integração** refere-se ao contato físico existente entre o osso vivo e ordenado e o implante, sem interposição do tecido conjuntivo, quando o implante é submetido à carga funcional. Esta última é a interface viável para o carregamento protético.

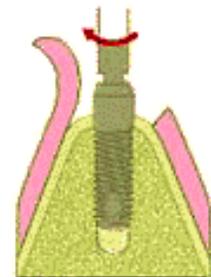
O termo **biointegração** consiste na união bioquímica do tecido vivo à superfície de um implante a qual é independente de qualquer mecanismo de união mecânica, e que se torna identificável ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observamos, no entanto, que sempre nas interfaces osseointegráveis ou biointegráveis terão a participação ativa, tanto mecânica - por intermédio do projeto do implante - quanto biológica, através de adesão, por intermédio de união íntima entre a superfície dos implantes e as glicoproteínas ou proteoglicanos e células. Teremos, portanto, sempre uma biofixação envolvendo o osso e a superfície do implante em função.

Os mecanismos bioadesivos estão associados à ligação das células e suas proteínas à superfície do implante; tais mecanismos dependem da resposta do hospedeiro, da biocompatibilidade do material e das características superficiais do dispositivo.

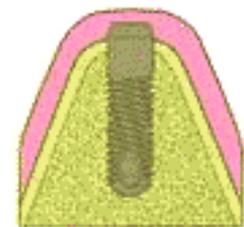
Segundo RATNER⁵ (1993) Biocompatibilidade é definida como a capacidade que tem o material de aproveitar



Preparo do orifício no osso



Colocação do implante



Espera de integração

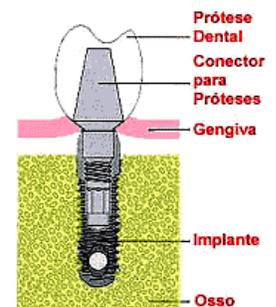


Figura 1.4 Tratamento por implantodontia

as proteínas e células do meio biológico onde é colocado, de forma a satisfazer a meta específica de seu desempenho. Esta definição sugere o papel central das proteínas interfaciais e o processo de reconhecimento celular, enquanto salienta também o papel ativo do biomaterial, chamando atenção para a propriedade intrínseca de sua superfície no comando da resposta biológica.

Os conceitos apresentados indicam que o êxito do emprego dos implantes osseointegráveis não depende apenas da habilidade do cirurgião para realizar o ato cirúrgico, mas a colocação do implante e sua permanência em função dependem dos procedimentos tomados desde a fase da escolha do material, execução do projeto, passando pela etapa da fabricação do implante e continuando com a profilaxia durante o período em que a prótese está em função.

Além da seleção adequada do material a ser utilizado na fabricação dos implantes odontológicos, deve-se observar a qualidade do seu acabamento superficial, a qual é avaliada pelas combinações de suas propriedades tribológicas, físicas, químicas, mecânicas e microestruturais. A deficiência do acabamento do implante pode comprometer o êxito da cirurgia, principalmente quando há formação de camada de óxido de titânio com espessura e composição inadequadas. O processo de usinagem e os tratamentos subsequentes determinam as características da superfície dos implantes, em especial a estrutura eletrônica, cristalinidade, composição química, propriedades mecânicas e químicas.

A análise dos parâmetros da superfície dos implantes é importante, uma vez que as moléculas de proteínas interagem com os óxidos da superfície do implante e esta interação depende destes parâmetros. As variações da rugosidade em nível macroscópico ou microscópico propiciam áreas de contato diferentes com as células e biomoléculas e também são responsáveis pela intensidade e tipos de ligações biológicas individuais.

A principal desvantagem do implante é o tempo ideal que se deve aguardar para colocação da prótese definitiva que é de 4 a 9 meses. A literatura preconiza o repouso absoluto do implante ósseo-integrável durante a fase de cicatrização. O maior desafio da implantodontia é diminuir este tempo. As pesquisas continuam com este objetivo; dentre elas as que propõem otimizar as superfícies dos sistemas de implantes.

É de fundamental importância compreender que a superfície do material é a chave da biocompatibilidade em um sistema de implantes e, para que as modificações da superfície dos implantes de titânio sejam otimizadas, todo o processo de tratamento deve ser conhecido pelo fabricante.

Esta dissertação tem como objetivo analisar os diferentes processos subtrativos utilizados no tratamento da superfície de implantes ósseo-integráveis de titânio

comercialmente puro, através das propriedades físicas e químicas superficiais de cilindros de titânio tratados através destes processos.

2

Revisão Bibliográfica

Segundo MISCH (1999)⁶, o tratamento da superfície influencia em 40% para o sucesso da cirurgia, ficando o restante por conta da técnica cirúrgica empregada, processo de cicatrização e da carga aplicada sobre o implante após a regeneração óssea do local implantado.

ALBREKTSSON, T.; JACOBSON, M. (1997)⁷ descreveram a interface osso-implante (figura 2.1) concluindo que, após um ano de implantação, a interface seria composta pelas seguintes estruturas: corpo do implante Ti 99,9%, superfície do implante óxido do metal TiO_2 (10^2 \AA^o), proteoglicanas (10^2 \AA^o), tecido conjuntivo fibroso (10^6 \AA^o), osso desorganizado e osso harversiano.

A composição química e a estrutura da camada superficial de óxido podem ser, na maioria das vezes, alteradas por técnicas de tratamento superficial do metal KELLER et al, (1990 e 1994)^{8,9}.

2.1

Titânio como biomaterial

A introdução à implantodontia inclui invariavelmente uma introdução ao titânio. Hoje, muitos desenhos de implantes odontológicos são fabricados a partir de titânio puro ou de suas ligas.

A seguir, analisaremos sucintamente as características físico-químicas do titânio, as características da camada de óxido superficial e sua relação com o meio biológico, de forma a compreender melhor o desempenho do titânio como biomaterial de escolha na fabricação de implantes odontológicos.

O uso de metais para fabricação de implantes cirúrgicos data de tempos remotos, mas foi só a partir da década de 30 que os avanços na tecnologia levaram ao desenvolvimento e uso de implantes metálicos em cirurgia. O sucesso em longo prazo dos implantes requer características fundamentais do material, como: biocompatibilidade, dureza, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e resistência à fratura.

O titânio existe como um elemento puro, registrado na tabela periódica com o número atômico 22 e um peso atômico de 47.9 (figura 2.2) representando o nono elemento mais abundante na natureza e o quarto elemento metálico estrutural mais abundante na camada externa da terra (figura 2.3).

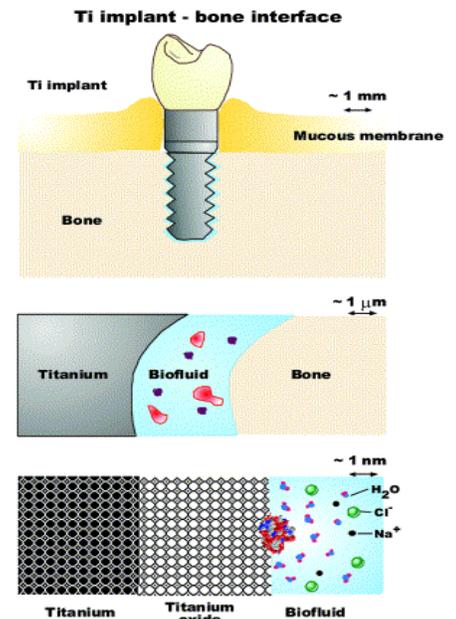


Figura 2.1 - Interface osso-implante

O Ti é um material reativo e em seu estado natural se apresenta em forma de um composto químico; uma consequência importante dessa reatividade é que o titânio está coberto de uma camada de óxido¹⁰. As grandes reservas desse material encontram-se no Canadá, Austrália e Estados Unidos da América do Norte; do total de titânio extraído, a maior parte é transformada em pigmentos de dióxido de titânio para uso em tintas e apenas de 5% a 10% são utilizados na sua forma metálica^{11,12}. O Brasil tem este mineral, mas não produz o metal, tendo que importa-lo.

O Ti utilizado para a confecção de implantes cirúrgicos é um material inorgânico constituído por um único elemento, ou seja, composto de, basicamente, um tipo de átomo que se organiza em arranjos muito densos chamados de cristalinos (figura 2.3) e formam, assim, um material policristalino e penetrável, com frequência lentamente somente por difusão de átomos isolados, não permitindo a passagem de qualquer molécula por menor que seja¹⁰.

O titânio é um metal tão forte quanto o aço e aproximadamente 50% mais leve. Pode queimar-se ao ar e é único metal que provoca esta reação na presença de nitrogênio. O titânio puro sofre uma mudança cristalográfica quando aquecido a 882°C. Esse tipo de transformação ocorre em muitos materiais e produz propriedades significativamente diferentes das de seu estado original. O elemento titânio dissolve alguns outros materiais para formar ligas de titânio, entre os quais: a prata, o alumínio, o arsênico, o cobre, o ferro, o gálio, o urânio, o vanádio e o zinco. A adição de quantidades em traços dos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio e ferro podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas do titânio puro. A maioria dos produtos de titânio comercialmente puro contém traços de alguns desses elementos^{13,11}.

Praticamente quase todos os sistemas de implantes odontológicos fabricados hoje são confeccionados de titânio comercialmente puro (Ti cp) ou de uma de suas ligas. As ligas de titânio que interessam à odontologia se apresentam em três fases distintas: alfa (α), beta (β) e alfa-beta (α - β), obtidas, por sua vez, quando o titânio puro é aquecido, misturado a elementos tais como alumínio (Al) e vanádio (V) em concentrações determinadas e então resfriado. Esses tratamentos produzem verdadeiras soluções sólidas e os elementos incorporados atuam como estabilizadores da condição de fase¹¹.

O alumínio tem sido designado como estabilizador da condição da fase alfa (α), além de aumentar a resistência e diminuir o peso da liga; já o vanádio é incluído na liga de titânio a temperaturas variadas nas quais a transformação alfa-beta ocorre; nessas variações ambas as formas alfa e beta podem existir. A combinação de ligas, especialmente

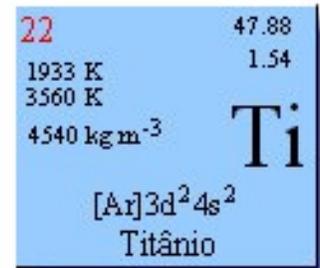


Figura 2.2 – Propriedades químicas do Titânio

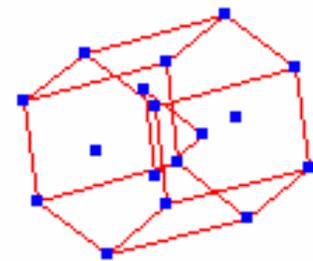


Figura 2.3 - Rede cristalina do Ti hexagonal de corpo centrado, HCC.

alfa-beta, pode ser tratada termicamente para aumentar sua resistência¹¹.

Na prática as ligas mais comumente utilizadas para fabricação de implantes odontológicos são de verdade alfa-beta; dessas, a mais comum contém 6% de alumínio e 4% de vanádio e é conhecida como Ti_6Al_4V . Após um tratamento térmico, as ligas passam a possuir muitas propriedades físicas e mecânicas favoráveis que fazem delas bons materiais para implantes. Elas são leves, fortes e altamente resistentes à fadiga e corrosão, embora sejam mais duras que o osso. Seu módulo de elasticidade é de 16.5 que é mais próximo ao da elasticidade do osso, correspondente a 16.4, à exceção do titânio comercialmente puro (Ti cp) que possui módulo de elasticidade de 15.0 (figura 2.4). Essa propriedade permite uma distribuição maior das forças na interface crítica osso/implante, porque o osso e o implante flexionarão de modo similar¹².

O titânio comercialmente puro (Ti cp) é utilizado atualmente com alto índice de sucesso, num grande número de sistemas de implantes e tem revelado propriedades mecânicas adequadas. A complexidade de sua metalurgia, incluindo sua forma de oxidação, faz dele um material mais apropriado para implantação em tecidos vivos do que suas ligas^{14, 10}.

Nos Estados Unidos da América produção comercial do titânio é controlada pela American Society for Testing Materials (ASTM), que estabelece normas e especifica padrões que cobrem requisitos químicos, mecânicos e metalúrgicos para os quatro graus de titânio comercialmente puro (Ti cp) e para as ligas de titânio utilizados na fabricação de implantes¹³.

Para a fabricação de implantes odontológicos, a ASTM¹³ exige dos fabricantes o fornecimento de titânio com características específicas como, por exemplo, forma de apresentação (barras tratadas termicamente, lâminas tratadas a baixas temperaturas, forma de cilindros etc.). Com relação ao acabamento, o titânio deverá ser livre de alterações externas e imperfeições internas de modo que não interfiram com o propósito ao qual o material é destinado. A composição química do titânio é inerente à fabricação da esponja de titânio, e os elementos residuais presentes no metal em, pequenas quantidades, são inerentes ao processo de fabricação e não incluídas de forma intencional. A especificação padrão para o titânio comercialmente puro (Ti cp), segundo a designação F 67 da ASTM¹³, estabelece a seguinte composição química com os valores máximos para os seguintes elementos:

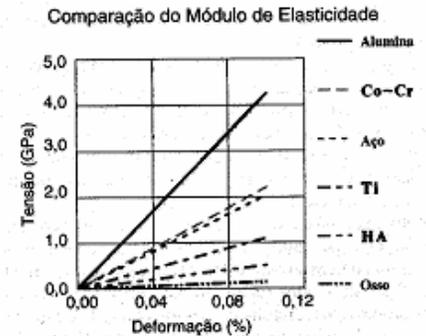


Figura 2.4 - Curvas de tensão-deformação.

Para vários materiais usados como dispositivos para implantes comparados ao osso. As inclinações representam o módulo de elasticidade.

GRAU/ ELEMENTOS	1	2	3	4
Nitrogênio	0.03%	0.03%	0.05%	0.05%
Carbono	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
Hidrogênio	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%
Ferro	0.020%	0.030%	0.030%	0.050%
Oxigênio	0.18%	0.25%	0.35%	0.40%
Titânio (*)	99,07%	98,91%	98,78%	98,54%

(*) Valor mínimo.

A análise química deve ser completa para todos os elementos citados; par os elementos não-citados ou residuais não é necessária, desde que não ultrapassem o nível de concentração máxima de 0.1% para cada um deles e um total de 0.4% e o restante deve estar constituído de titânio.

Registra-se que o comprador pode requerer do fornecedor a análise de elementos residuais específicos não-listados na especificação¹³. Além dos requisitos exigidos, o fabricante deverá fornecer um certificado de que o material foi fabricado e testado de acordo com as especificações, junto com um relatório dos resultados dos testes.

O custo de produção do titânio é duas vezes maior que o do aço inoxidável ou alumínio, e seu uso como material para fundição é perigoso, porque emana vapor e oxida rapidamente a elevadas temperaturas. Por essa razão, quase sempre é utilizado em forma trabalhada ou usinada.

Sobre as propriedades físicas do titânio sem elementos de liga, as observações, estão contidas no **Apêndice A** deste trabalho.

2.2

Tipos de tratamentos superficiais

A usinagem dos implantes provoca uma aspereza na superfície, distinta da superfície lisa ou polida COOPER, L. F. (2000)¹⁵. O método de usinagem tem seu valor como determinante da formação da superfície não tratada; porém a maioria dos fabricantes utiliza, posteriormente, métodos para tratar estas superfícies, adiante abordados neste capítulo.

Para o fabricante de implantes, a escolha do tipo de tratamento superficial a ser empregado pode ficar limitada aos equipamentos de usinagem existentes, laboratórios disponíveis e ao grau de desenvolvimento tecnológico alcançado.

Os implantes ósseo-integráveis no que se refere à superfície podem ser classificados em três grandes formas a seguir especificadas.



Figura 2.5 - Rútilo

- Na primeira não se emprega qualquer tratamento após a usinagem com o objetivo de alterar a morfologia; o implante é usado na condição como usinado sofrendo apenas etapas de limpeza que devem ser realizadas para remoção de cavacos de usinagem e retirada do óleo de corte. Estas etapas de limpezas podem ser executadas por sucessivas imersões dos implantes em soluções alcalinas com agitação por meio de ultra-som, intercalando-se as imersões em água corrente.

- A segunda forma objetiva melhorar a superfície após usinagem, modificando-a por adição de material, tais como recobrimentos por titânio - num processo de aspersão térmica conhecido como plasma “spray” (“titânio plasma spray”, TPS) - ou por deposição de substâncias bioativas (HA, fosfato tricálcio e biovidro), dentre elas se destacam os fosfatos de cálcio que possuem composição similar ao constituinte mineral do tecido ósseo, segundo DE GROOT (1998)¹⁶.

A modificação da superfície dos implantes por meio de recobrimentos biocerâmicos tem mostrado uma formação de apatita biológica, como resultado da dissolução, precipitação e reações de troca iônica no desenvolvimento fisiológico de tecido ósseo FERRAZ et al. (1999)¹⁷; MATSUURA et al. (2000)¹⁸.

A hidroxiapatita / $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ / HA é um fosfato de cálcio cerâmico que tem apresentado vantagens e desvantagens, quando depositado na superfície do implante de Ti, pois apesar do comprovado favorecimento da ósseo-integração nos estágios iniciais do processo, um progressivo enfraquecimento nas ligações na interface implante recobrimento pode levar à dissolução do recobrimento ou deslocamento do mesmo, com o passar tempo YAN and DAVIES (1998)¹⁹.

Segundo PADRO DA SILVA (1999)²⁰, alguns trabalhos relatam que camadas mais finas de HA possuem maior resistência mecânica quando comparadas a camadas espessas. Entretanto, a maioria dos fabricantes de implantes prefere espessuras da ordem de 50 μm .

- Quanto a terceira forma, objeto de um enfoque mais detalhado ocorre que posterior a usinagem, com o objetivo de melhorar a superfície usa-se a modificação superficial por subtração de material, podendo ser por abrasão, erosão ou por combinação das duas técnicas (Abrasão + Erosão)

Abrasão - jateamento com partículas abrasivas como a Al_2O_3 , a TiO_2 , o NaCl ou até com $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

No tratamento abrasivo é possível se obter superfícies dos implantes com diferentes propriedades, as quais dependem do tipo de material usado no jateamento,

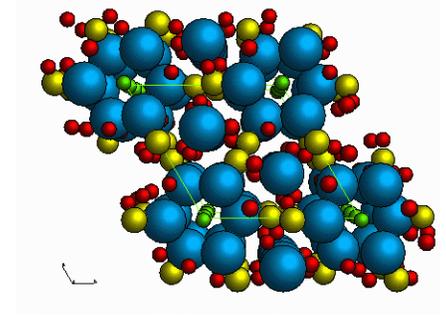


Figura 2.6 - Hidroxiapatita
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HA

granulometria das microesferas, da pressão utilizada e o tempo de jateamento.

O jateamento abrasivo não somente remove contaminantes da superfície, mas também modifica as propriedades da superfície dos implantes. Por outro lado, o emprego de partículas abrasivas com composição química diferente da do implante, pode alterar sua composição química superficial e afetar sua biocompatibilidade DINIZ (2001)²¹.

A Al_2O_3 (alumina) é utilizada como material para jateamentos abrasivos; escolha baseada em menores custos, sempre deixa resíduos contaminantes na superfície do implante, considerados de remoção praticamente impossível SALGADO et al. (1998)²². Sendo este o principal motivo que hoje leva empresas a substituir a Al_2O_3 por TiO_2 .

Erosão - ataque com ácidos por imersão (HCl/ H_2SO_4 , HF/ HNO_3 e HNO_3).

No tratamento erosivo é possível obter superfícies dos implantes com diferentes propriedades, as quais dependem do tipo de ácido, tempo e temperatura de ataque.

Alguns tratamentos químicos superficiais são utilizados especificamente para remoção de contaminantes oriundos do processo de usinagem dos implantes, ou da clínica para a cirurgia. Geralmente Al_2O_3 estes métodos englobam ataques com soluções a base de ácidos fluorídricos (HF), ácidos sulfúricos (H_2SO_4), ácidos nítricos (HNO_3), ácidos fosfóricos (H_3PO_4), ácidos orgânicos, oxidação anódica com correntes elétricas em meios ácidos e técnicas de nitretação da superfície de titânio.

Um tratamento químico superficial em duas etapas, sobre titânio de pureza comercial é proposto por WEN et al.(1998)²³, qual seja uma primeira etapa com solução à base de ácido clorídrico e ácido sulfúrico, e uma segunda etapa com solução à base de hidróxido de sódio. Os resultados mostram que os tratamentos em duas etapas foram capazes de gerar superfícies de óxido de titânio com microporosidades que aparentemente induziam à formação mais rápida de uma aderente camada de fosfato de cálcio sobre as superfícies testadas “*in vitro*”, num processo para deposição de cálcio em solução aquosa supersaturada sobre as mesmas.

Combinada (abrasão + erosão) uma proposta combinada de duas técnicas subtrativas.

No tratamento combinado é possível obter superfícies dos implantes com diferentes propriedades, as quais dependem da combinação das duas técnicas que juntas, formam uma superfície distinta.

2.3

Propriedades físico-químicas da superfície dos implantes

Com base nos conceitos existentes na Ciência dos Materiais, é possível variar a capacidade de ósseo-integração dos implantes endósseos mediante a modificação das suas propriedades sobre as superfícies. Esta atividade é detectada inicialmente pela caracterização metalúrgica da superfície do implante (ELIAS et al.^{24,25},1999). Empregando-se as técnicas metalográficas é possível identificar as diferenças mais importantes entre as superfícies dos implantes comerciais sem revestimento, as quais estão relacionadas com a área, topografia, composição química, energia livre superficial, nível de encruamento, presença de compostos metálicos e não metálicos, existência de impurezas advindas da fabricação ou manuseio, tipo de óxidos e espessura da camada de óxido.

2.3.1

Pureza da superfície dos implantes

Dos óxidos formado sobre a superfície de Ti cp (TiO, Ti₂O₃ e TiO₂), o óxido divalente TiO₂ é o naturalmente formado; do ponto de vista termodinâmico é o mais estável²⁶. A constituição da superfície do implante tem sido relatada como sendo formada principalmente de dióxido de titânio TiO₂ pela oxidação instantânea da superfície limpa de Ti cp^{27,10,28}. Quanto à espessura da camada de óxido nas superfícies de titânio e a presença de contaminantes dependem, em grande parte, das condições de fabricação e tratamentos preparatórios das superfícies²⁹, sendo que, na fabricação de implantes, a velocidade, a pressão de instrumentação, a temperatura superficial, a exposição ao ar, os lubrificantes e as substâncias resfriadoras utilizadas influenciam a natureza das superfícies^{10,28}.

Provavelmente a fonte mais comum de depósitos contaminantes orgânicos e inorgânicos nas superfícies de implantes são originados dos procedimentos de limpeza e esterilização. Através da revisão da literatura, observamos que processos convencionais de esterilização através de calor úmido (autoclave), calor seco (estufa), gás de óxido de etileno, esterilização através de pérolas de vidro e imersão em soluções, todos deixam resíduos sobre a superfície²⁹. É prudente enfatizar que, nos estágios críticos da preparação de implantes, antes da sua colocação no meio biológico, são utilizados procedimentos que, na realidade, são potencialmente mortíferos para bactérias nos processos de limpeza anteriormente citados. Os vetores de morte biológica

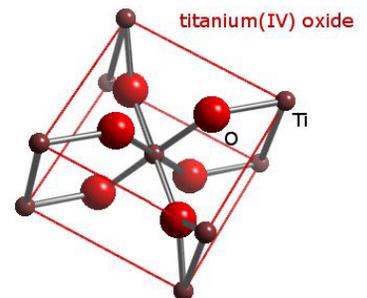


Figura 2.7 – Óxido de titânio; TiO₂

são deixados nas superfícies do implante aumentando, dessa forma, a problemática dos resíduos já existentes nas superfícies. Para alguns autores, o procedimento de limpeza e esterilização de superfícies de implantes através de Descarga Incandescente em Radiofrequência (RFGD), representa uma exceção devido às excelentes qualidades para limpeza, esterilização e obtenção de superfícies altamente reativas²⁹.

É claramente desvantajosa a escolha de um método de esterilização como, por exemplo, o calor úmido (autoclave) que poderia promover corrosão e danificar as bordas afiadas dos dispositivos a serem implantados, o que seria crítico para o desempenho dos mesmos. Nesse aspecto, alguns autores²⁹ consideram benéfico o uso de RFGD como uma técnica de limpeza e esterilização, mais eficaz devido a sua capacidade de “remover” os depósitos ao contrário das técnicas de autoclavagem, calor seco e umidades esterilizadoras através de gás.

O titânio, por ter uma superfície com alta energia após a sua usinagem, adsorve moléculas de O₂, as quais após cerca de 10 nanossegundos se dissociam e formam a primeira monocamada de oxigênio que se transforma em óxidos de titânio em alguns milissegundos. Assim, dificilmente haverá contato entre o corpo hospedeiro e o titânio puro, mas certamente com a camada de óxido de titânio. Logo, para a biocompatibilidade dos implantes de Ti com pureza comercial, as propriedades dos óxidos (tipos de óxidos e espessura da camada) são tão importantes quanto as do metal.

Kasemo (1997)¹⁰ afirmou que a interface metal-osso seria representada pelas camadas de óxido de titânio condroitinsulfatase e colágeno; o corpo do metal seria coberto por uma camada densa de óxido com espessura de aproximadamente 100 Å.

A composição química da superfície determina a estabilidade e a reatividade do implante, sendo a superfície ideal aquela constituída unicamente por TiO₂ para evitar que as ligações das biomoléculas sejam heterogêneas. A presença de impurezas na superfície, repete-se, compromete estas ligações.

A importância do acabamento da superfície dos implantes está associada à remoção de todas as impurezas superficiais, dando condições à formação de uma camada de TiO₂ de boa qualidade CAVALCANTI (1996)³⁰.

O acabamento da superfície depende do controle de qualidade a que foi submetido durante o processo fabricação, principalmente na usinagem deficiente, onde se formam cavacos; como consequência, durante o rosqueamento do implante no alvéolo cirúrgico poderá ocorrer o seu desprendimento. Outro momento crítico é durante o tratamento da superfície, quando há o risco do material a ela se prender. Existem problemas, também quanto a

manipulação para embalagem pela presença de material orgânico na superfície de implantes colhidos no mercado CAVALCANTI (1996)³⁰.

Há normas de fabricação que citam algumas operações necessárias para a remoção de graxas, óleos, resíduos de usinagem e descontaminação. Dentre elas: ASTM F86-91 Standards Practice for Surface Preparation and Marking of Metallic Surgical Implants, ASTM F67-89 Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications e ASTM B600-74 Standard Recommended Practice for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy Surfaces. Nestas normas, a importância da garantia de uma boa limpeza da superfície dos implantes está associada à remoção de todas as impurezas superficiais, para dar condições de formação de uma camada de óxidos de titânio com espessura e composição, que induza a interação entre o organismo e o implante. Às vezes os banhos de desengraxe possuem atividade agressiva ao titânio e modificam suas características superficiais, em especial a sua rugosidade, composição do óxido de titânio da camada externa e a energia livre superficial. ELIAS et al.^{24, 25} (1999).

2.3.2

Energia livre superficial

O arranjo dos átomos na superfície externa dos metais é diferente da disposição atômica no volume interno. Esta variação eleva o nível de energia livre na superfície, tornando-a com maior tendência para adsorver átomos e moléculas estranhas. Quanto maior a energia por unidade de superfície do metal maior é a possibilidade de ocorrerem reações entre o hospedeiro e a superfície do material além de aumentarem as possibilidades de ocorrerem modificações na composição do revestimento original.

BAIER et al.(1988)³¹ foram os primeiros a considerarem o efeito da energia superficial do titânio na bioatividade. Outros pesquisadores (HARTMAN³², 1989 e BAGNALL⁵,1983) investigaram a influência da composição e da energia livre superficial de outros sistemas de implantes. BAIER et al. (1988)³¹, verificaram que a espessura da camada de proteínas que se forma na superfície dos implantes após 10 dias de implantação depende do estado de energia livre superficial. Observações histológicas feitas em implantes com alta energia de superfície indicaram que eles possuem camadas de proteínas com maior espessura do que os com baixa energia, revelando com isso que a atividade celular varia de acordo com a energia livre superficial da amostra. Em testes “*in vivo*”, quando os implantes com baixa energia livre de superfície foram mecanicamente separados

da cápsula tecidual, e inspecionados imediatamente ao microscópio, verificou-se a prevalência do tecido mole na superfície do implante. BAIER et al.(1988)³¹, ao examinarem os tecidos do hospedeiro em contato com implantes com baixa energia livre de superfície, verificaram que as células permaneceram com o seu aspecto globular, quase esférico, e não adquiriram aderência, permitindo ser facilmente separadas umas das outras. O aspecto globular destas células permitiu identificá-las histologicamente como fibroblastos; este aspecto globular está associado a um pobre crescimento celular em meio de cultura, não estando relacionado à atividade normal dos fibroblastos no processo de cicatrização.

Para o estudo e a análise de biocompatibilidade dos materiais e análise do nível de ósseo-integração, precisa-se dos conhecimentos, e informações quantitativas e qualitativas do nível de energia livre superficial dos implantes. Tais níveis influenciam na atração, repulsão e interações que ocorrem entre a superfície do biomaterial e as proteínas, as células e as bactérias. A forma mais empregada para se obter informações acerca da energia livre superficial dos sólidos é por meio da medição do ângulo de contato com líquido - **goniometria**. Na área de biomateriais, a regra geral é que materiais com tensão superficial entre 20 e 30 dinas/cm² exibem uma baixa bioadesão e os materiais com valores de tensão superficial superiores a esta faixa apresentam melhor resultado BRUNETTE (1988)³³. BAIER e MEYER (1988)³¹ relacionaram a tensão superficial crítica dos implantes com a biocompatibilidade. Segundo estes autores, materiais com alta energia livre superficial adsorvem mais facilmente macromoléculas, desenvolvem maior número de sítios favoráveis para ocorrer a ligação, e formam camadas favoráveis para a ligação das células.

A situação de equilíbrio entre tensão superficial líquido-vapor (γ_{LV}) de uma gota líquida e a tensão na interface de um sólido e esta gota (γ_{SL}), manifesta-se através de um ângulo de contato (θ) da gota com esta superfície e que pode ser utilizado para caracterizar a energia da superfície (γ_{SV}). A relação básica que descreve a situação do balanço de energia é dada por:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$$

A energia da superfície, a qual é diretamente relacionada com sua molhabilidade, é um parâmetro usualmente correlacionado com suas interações biológicas. Infelizmente, γ_{SV} não pode ser diretamente obtido desde que a equação possui dois termos desconhecidos, γ_{SL} e γ_{SV} . Assim, o valor de γ_{SV} é usualmente aproximado pelo método Zisman para obtenção da tensão crítica superficial.

2.3.3

Morfologia e área efetiva

WENNENBERG et al.(1995)³⁴ comparando implantes com superfície usinada e jateada constataram que a força necessária para desrosquear implantes rosqueáveis, implantados em coelhos, é menor quando os implantes possuem a superfície na condição apenas usinada. Verificaram também que a fixação é maior quando a superfície do implante possui rugosidade entre 0,9 e 1,3mm, obtida com jateamento com partículas de TiO₂ ou Al₂O₃ e, não existe diferença significativa entre as amostras jateadas com partículas TiO₂ e Al₂O₃ de igual granulometria. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que o aumento da rugosidade da superfície melhora a fixação mecânica e facilita a distribuição de tensões com maior homogeneidade. No entanto, a presença de tensões residuais na superfície dos implantes – nível de encruamento - pode prejudicar a resistência à degradação do material devido à corrosão.

A resistência da interface implante-osso tem sido analisada após a realização da cirurgia em duas e em uma fase. Procedimentos de implantação em duas fases resultaram em ancoragem de implantes endósseos livres de tecidos fibrosos. BROSH et al.(1995)³⁵ realizaram testes com implantes colocados no mesmo dia, e constataram que a resistência compreensiva é de 451±81N em espécimes colocados em cães. Três meses após a cirurgia, a resistência aumentou para 1194±132 N.

A adesão e o espalhamento das células em superfícies são associadas às microestruturas que podem ser caracterizadas por microscopia óptica ou eletrônica. As principais estruturas de contato são: contato estreito, contato focal, matriz extracelular e hemidesmossoma. Pode-se encontrar na literatura BRUNETTE (1988)³³, BINON (1992)³⁶ os aspectos morfológicos destes tipos de interação, o que facilita ao iniciante a identificação dos mesmos.

WENNERBERG et al. (1995)³⁴, constataram que, para os implantes jateados com partículas de TiO₂ serem desrosqueados, necessitam de um torque 20% maior em relação aos implantes apenas usinados.

Apesar do percentual da área recoberta, do implante com tecido ósseo estar correlacionado com a qualidade da superfície dos implantes, não há definição de área mínima de contato entre o implante e o tecido ósseo necessária para resistir aos esforços mastigatórios HURÉ et al.(1996)³⁷.

Considerando que a interação das células e dos tecidos com o implante são afetadas pela topologia em níveis **macroscópicos**, e à rugosidade em nível **microscópico**, a priori, espera-se que o aumento da área superficial do

implante crie um maior número de sítios para as células se ligarem, facilite o crescimento celular e aumente a estabilidade mecânica. Porém isto não é uma regra geral. Fibroblastos evitam as superfícies rugosas e se acumulam em regiões mais lisas. Em contrapartida, macrófagos exibem **rugofilia**, ou seja, preferem superfícies rugosas. As células epiteliais são mais atraídas por superfícies rugosas do que pelas lisas, assim como células osteoblásticas aderem com maior facilidade a superfícies rugosas, como as encontradas em implantes comerciais tratados por jateamento.

O nível de rugosidade deve ser controlado porque as células necessitam de pontos de ancoragem na superfície do implante, para iniciar a proliferação e garantir a biofixação. Se a superfície possui rugosidade muito menor que o tamanho das células poderá ocorrer ausência dos sítios de fixação; por outro lado, se o implante possuir grandes picos e vales, estes em relação a célula tornam-se superfícies lisas, e igualmente, não poderão se fixar. Assim admite-se que existe uma rugosidade ideal para fixação do implante.

Sobre as definições e parâmetros de rugosidade, as observações, estão contidas no **Apêndice B** deste trabalho.

3

Material e Método

Os objetos de pesquisa são as diferentes técnicas subtrativas utilizadas no tratamento da superfície de implantes osseo-integráveis de titânio comercialmente puro. Fez-se a análise das propriedades físicas e químicas superficiais da seção transversal de cilindros de titânio cp grau ASTM 4 (figura 3.1).

Foram feitas amostras a partir de uma barra de Ti cp, grau 4, seguindo a especificação padrão F67-95 da ASTM (American Society for Testing and Materials). Os cilindros de Ti foram fornecidos pela empresa CONEXÃO Sistemas e Próteses - material base. Estes cilindros foram submetidos a três tratamento de superfícies ataque com ácidos (erosão); jateamento com partículas abrasivas (abrasão) e combinação das duas técnicas (abrasão + erosão) posteriormente submetidos a um processo de limpeza e finalmente foram analisadas 4 propriedades (pureza, rugosidade, área efetiva e molhabilidade).

3.1

Produção das amostras

As amostras foram cortadas com torno mecânico utilizado na usinagem de implantes odontológicos. Foram preparados 15 cilindros com 6,28 mm de diâmetro e altura de 4,5 mm. Neste momento foram separadas 3 amostras para análise química e metalográfica do material base as outras 12 foram divididas em 4 grupos cada qual com 3 amostras quando iniciou a preparação das superfícies.

3.2

Preparação das superfícies

GRUPO 1 Três amostras foram preservadas como usinadas para análise de superfícies sem tratamento “lisas”; condição apresentada em alguns sistemas de implante nacionais e importados. Este grupo representa os implantes de superfícies sem tratamento e será nosso parâmetro de comparação.

GRUPO 2 Três amostras foram submetidos a tratamento superficial químico com uma seqüência de banhos com soluções ácidas; ácido clorídrico, ácido fluorídrico e

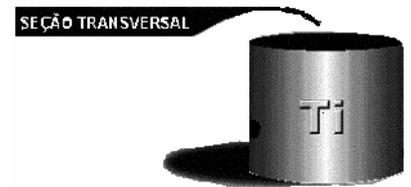


Figura 3.1 – Amostra, cilindro de titânio

ácido nítrico. Este grupo representa os implantes com tratamentos subtrativos erosivos.

GRUPO 3 Três amostras foram submetidas a tratamento superficial abrasivo por jateamento com óxido de titânio (TiO_2 – titânia) de granulometria média de $50\mu\text{m}$ e pressão de jateamento de 30 PSI. Este grupo representa os implantes com tratamentos subtrativos abrasivos.

GRUPO 4 Três amostras foram submetidas a tratamento superficial abrasivo por jateamento com óxido de titânio (TiO_2 – titânia) de granulometria média de $50\mu\text{m}$ e pressão de jateamento de 30 PSI e submetidos a tratamento superficial químico com uma seqüência de banhos com soluções ácidas; ácido clorídrico, ácido fluorídrico e ácido nítrico. Este grupo representa os implantes com tratamentos subtrativos combinado (abrasão + erosão).

3.3

Limpeza das amostras

Todas as amostras foram submetidas a um processo de limpeza metalográfica em banho ultra-sônico com frequência de 25kHz em acetona pura analítica(P.A.) durante 15 minutos.

A limpeza metalográfica em banho ultra-sônico tem como objetivo retirar gorduras, graxas, tintas, poeiras e partículas de impurezas oriundas do processo de preparação das amostras.

Assim, após preparação das amostras, tratamento das superfícies e limpeza das amostras formaram 4 grupos, cada um com 3 amostras, estabelecendo-se a seguinte nomenclatura:

GRUPO 1 (Usinado)

GRUPO 2 (Ataque ácido)

GRUPO 3 (Jateado)

GRUPO 4 (Jateamento + Ataque ácido)

3.4

Caracterização do material base

Amostras retiradas da mesma barra de titânio usado do corte dos cilindros foram submetidas a caracterização química e metalográfica empregando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) respectivamente uma vez que estudos indicam que estas propriedades interferem nas propriedades superficiais dos implantes M. AHMAD e al, (1999)³⁸.

Preparação das amostras para MEV

Foi feito lixamento mecânico da seção transversal do cilindro de titânio seguindo de polimento eletrolítico no Eletropol e revelação de grãos com ataque ácido Koll.

- Lixamento com lixa de granulometria: 650, 800 e 1000.
- Polimento eletrolítico nas condições:
Eletrólito: CH₃OH – 600ml, CH₂HCH₂OH – 360ml, HClO 70% - 60ml. i amp/cm²: 1,2
tempo: 10 segundos.
Eletropol: Step 4, ajuste 60-70 e fluxo 5.
- Revelação de grãos : Ataque ácido de Koll's
1 ml HF, 4 ml HNO₃ e 100ml H₂O. tempo: 5 segundos.

Preparação das amostras para MET

A preparação das amostras seguiu-se as seguintes etapas:

- 1) As amostras foram cortadas em discos de 3mm de diâmetro utilizando-se o cortador pertencente ao Laboratório de Microscopia da PUC-Rio.
- 2) As amostras foram afinadas até uma espessura final em torno de 200 μ m.
- 3) A preparação da cavidade (“dimple”) nas amostras foi utilizando o equipamento “dimple grinder” também pertencente ao laboratório.
- 4) Finalmente as amostras foram colocadas no ion-milling com um feixe de Ar⁺ de 5keV durante aproximadamente 8 hs.

3.5

Caracterização superficial

A análises da rugosidade e área efetiva foram efetuadas com o auxílio de um microscópio de força atômica (AFM, *atomic force microscope*), pertencente a PUC-Rio. Este instrumento permite determinar a topografia da superfície com resolução em escala nanométrica. Estes estudos forneceram informações relevantes sobre as alterações na morfologia, área e rugosidade da superfície.

A energia livre superficial foi quantificada através da goniometria de ângulo de contato sólido-líquido. Neste trabalho foi empregado o goniômetro da Ramé-Hart, Inc. modelo NRL A-100 pertencente a COOPE/UFRJ com o qual é possível realizar medidas de ângulo de contato.

3.6

Instrumentos de pesquisa

3.6.1

Microscópio de Força Atômica (AFM)

Como mencionado anteriormente, o conhecimento das propriedades físicas da superfície de um material, em escala nanométrica, tem se tornado cada vez mais importante. Os fenômenos de superfície e interface são determinantes no desempenho dos implantes. O advento dos microscópios de ponta de prova, entre eles o microscópio de força atômica (AFM) (figura 3.2) tem possibilitado a caracterização de materiais em escalas reduzidas. Em particular, o AFM permite a obtenção de informações relativas à morfologia e às propriedades mecânicas de superfície a nível atômico. Por conseguinte, este instrumento tem se tornado uma poderosa ferramenta no campo da Ciência de Materiais.

Nesta seção é inicialmente dada uma introdução relativa ao funcionamento do AFM e seus modos de operação.

O AFM consiste de uma ponta de prova muito fina presa a um haste flexível (cantilever) que varre a amostra de interesse. Devido às interações entre a superfície e a ponta do cantilever o movimento deste último é alterado para cima e para baixo. Um sistema de medida destas alterações é utilizado para fornecer informações tridimensionais sobre a superfície da amostra.

Na figura 3.3 é mostrado um esquema da montagem típica de um AFM. Os AFMs possuem uma alta resolução espacial e grande flexibilidade de uso em diferentes materiais. A fina ponta do microscópio permite uma aproximação e um contato em uma área muito pequena da superfície. As medidas de topografia e da força de fricção, realizadas de forma simultânea, permitem que sejam avaliadas as modificações superficiais como resultado das medidas do comportamento mecânico³⁹. Portanto, a combinação entre as medidas de força e a microscopia da superfície possibilita o estudo da tribologia em uma escala atômica ou molecular.

O AFM funciona através da medida das forças atrativas ou repulsivas que agem entre a ponta do microscópio, constituída de poucos átomos, e a superfície da amostra. Estas forças dependem, em parte, da natureza da amostra, da distância entre a ponta e a amostra, da geometria da ponta, e de qualquer camada de contaminação na superfície da amostra. No AFM, a ponta de prova é presa em uma haste (o

AFM Atomic Force Microscope

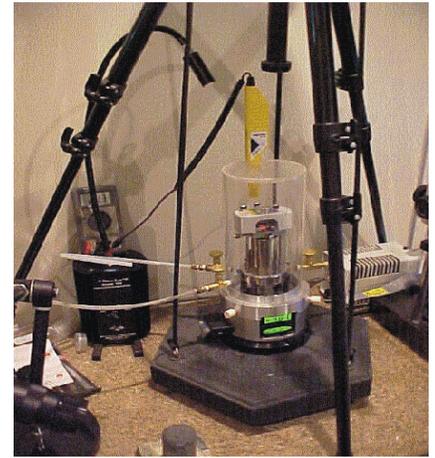


Figura 3.2 – Microscópio de Força Atômica

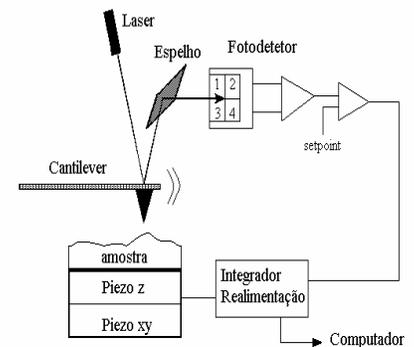


Figura 3.3.– Esquema de funcionamento de um AFM

cantilever) que tem um comportamento similar ao de uma mola. A força de interação entre a ponta e a superfície, quando estas estão muito próximas, leva a uma flexão do cantilever que é regida pela lei de Hook, equação 3.3.2.1:

$$F = \kappa \cdot \Delta z \quad 3.3.1.1$$

onde F é a força normal entre a ponta e a superfície, κ é a constante de mola do cantilever e Δz a flexão da haste na direção normal à superfície. Esta deformação pode ser medida de diversas maneiras⁴⁰; no AFM utilizado é empregada a deflexão óptica de um feixe laser (figura 3.3.) Após a aproximação da ponta com a superfície da amostra, esta é deslocada de forma controlada, através de uma varredura fixa em velocidade constante, por uma cerâmica piezolétrica. Simultaneamente, a deflexão do cantilever é sentida e processada por um sistema computacional, que transforma estas informações em uma imagem de topografia tridimensional da superfície.

Existem diversos modos de se operar o AFM, e estes dependem essencialmente das forças de interação entre a ponta e a superfície analisada. Durante a aproximação da ponta à superfície, ela é inicialmente atraída pela superfície. A atração acontece no regime de forças de longo alcance, como as do tipo Van der Waals. Quando a ponta vai se aproximando da superfície, os orbitais eletrônicos dos átomos da ponta e da superfície começam a interagir, gerando uma força repulsiva entre eles. Ao se diminuir ainda mais a distância, as forças repulsivas neutralizam as atrativas e passam a ser dominantes. Na figura 3.4 é apresentado um gráfico representativo do domínio da força com a distância.

O regime de operação, no qual o microscópio irá trabalhar, está relacionado justamente com o regime de forças dominantes. No modo de operação por contato, a ponta é colocada bem próxima a superfície da amostra, e o predomínio é de forças repulsivas. Neste caso, o cantilever é deformado para fora da amostra. No caso da operação chamada de não contato, a ponta se encontra na região de predomínio das forças atrativas, e desta feita o cantilever é deformado na direção da amostra. Na Figura 3.5 (a) e (b) estão exemplificados os modos de operação do AFM.

Além destes, existe ainda um terceiro modo de operação conhecido como intermitente, onde a ponta é colocada para oscilar com uma grande amplitude. Neste caso, ora há um predomínio das forças atrativas e ora das repulsivas.

Na escolha do modo de operação do AFM será determinante o tipo de material, tanto da ponta como da amostra, o tipo de informação que se quer tirar da superfície,

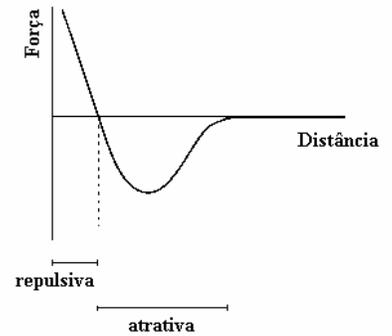


Figura 3.4. – Gráfico do regime de forças de interação entre a amostra e a ponta do AFM.

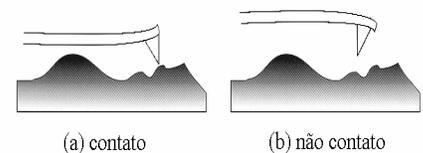


Figura 3.5. – Modos de operação do AFM: (a) contato; (b) não contato.

o tipo da camada de contaminação, a geometria da ponta entre outros.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio de força atômica da Digital Instruments, modelo Multimode pertencente a PUC-Rio, utilizando o modo de operação por contato, acima descrito, para a análise das diferentes superfícies.

3.6.2

Goniômetro

Quando um líquido é colocado em contato com uma superfície sólida, pela deposição de uma gota de líquido ou de uma bolha de ar, a superfície exposta do sólido absorve o vapor do líquido até que a volatilidade do material absorvido seja igual àquela do líquido. Após alcançar o equilíbrio, passa a existir uma interface líquido-sólido entre as duas fases. O ângulo da tangente entre o sólido e o líquido é conhecido como ângulo de contato.

O goniômetro (figura 3.5), instrumento com o qual é possível realizar medidas de ângulo de contato é um pequeno aparelho do tipo bancada óptica que incorpora um transferidor interno para leitura, calibrado em incrementos de um grau. O seu microscópio de baixa potência produz uma imagem bem definida da gota sésil ou pendente, que é observada como uma silhueta⁴¹.

O suporte de precisão para amostras permite que a amostra seja facilmente alinhada com duas cruces, que podem ser giradas independentemente dentro do microscópio, e é calibrado tanto no eixo vertical como no horizontal em divisões de 0,02 mm. Isso permite que as medidas físicas da gota sejam determinadas com precisão. O iluminador de intensidade variável possui vários ajustes que oferecem rapidez para alcançar uma iluminação apropriada.

As medidas de ângulo de contato podem ser efetuadas manualmente ou automaticamente através de um sistema de análise de imagens acoplado a um computador, por meio da ferramenta de ângulo de contato ('Contact Angle Tool') que caracteriza o comportamento de um líquido sobre um sólido.

O software utilizado para a medição também possibilita o cálculo direto da tensão superficial do sólido, através dos métodos: ácido-base, energia superficial ou gráfico de Zisman, e do trabalho de adesão.

O sistema de análise de imagens também permite o acompanhamento da medida de ângulo de contato com o tempo. Atualmente, foi implementado um outro software conhecido como 'Advanced Drop Shape Analysis' que através do perfil da gota calcula vários parâmetros tais como: tensão



Figura 3.5. – Goniômetro automatizado

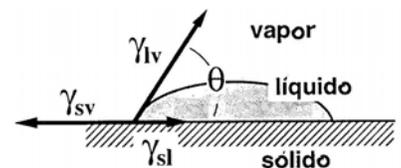


Figura 3.6. – Interface líquido-sólido em equilíbrio

interfacial vs. tempo, programação de ensaios de relaxamento e de pulso e medidas de oscilação.

Este equipamento também permite a medida da tensão superficial de líquidos, utilizando-se o mesmo software através do método da gota pendente. Por este método, uma gota do líquido fica presa a uma seringa e as medidas de largura e altura são usadas para o cálculo da tensão superficial.

O goniômetro também pode ser colocado sobre uma base para inclinação do sistema que permite realizar medidas de ângulo de contato de avanço e de retrocesso, úteis para investigar a rugosidade de superfícies, por exemplo.

Neste trabalho foi utilizado um goniômetro NRL A-100 fabricado pela Ramé-Hart que pertence a COPPE-UFRJ, utilizando o modo de operação automática para a análise do ângulo de contato dos líquidos e as superfícies estudadas.

3.6.3

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Neste tipo de microscópio (figura 3.7) os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV. Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correntes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor do que o do microscópio óptico (MO) e um pouco mais que uma ordem de grandeza pior do que a do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto em MO a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com o auxílio de replicas podem-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora de elétrons e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor⁴².

A distribuição dos elementos químicos podem ser estudada com auxílio do EDS

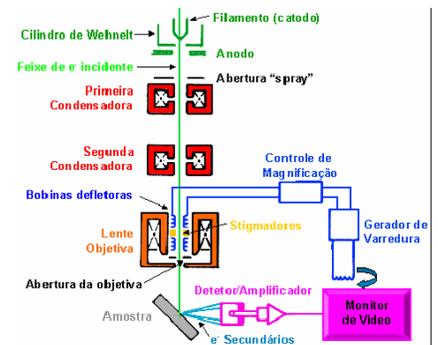


Figura 3.7. – Esquema geral do MEV

Neste trabalho foi utilizado um MEV modelo DSM 960 fabricado pela Zeiss de 30kV. pertencente ao IME, para a análise metalográfica do material base e das diferentes superfícies.

3.6.4

Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) apresenta uma estrutura bastante semelhante ao microscópio óptico. Este último utiliza a luz, com comprimento de onda de 400 à 800 nm, já o MET utiliza feixes de elétrons que, segundo de Broglie, possui um comprimento de onda associado $\lambda = h/mv$ para elétrons com massa m e velocidade v . Para esses microscópios são utilizadas lentes eletromagnéticas que defletem o feixe de forma que as leis da ótica geométrica possam ser aplicadas como nas lentes de vidro dos microscópios ópticos^{42, 43}.

Uma descrição básica do sistema óptico do MET pode ser vista na figura 3.8. Neste os elétrons são emitidos termoionicamente através do aquecimento de um filamento (catodo), acelerados por um anodo e colimados pelo cilindro de Wehnelt no anodo. Este feixe de elétrons divergente é focado exatamente na amostra através das lentes condensadoras. Com o feixe que passa através da abertura da objetiva, a lente objetiva forma a primeira imagem intermediária magnificada da amostra. No plano desta imagem está localizada a abertura da intermediária (ou seletor). As lentes intermediárias e as lentes projetoras magnificam sucessivamente a primeira imagem intermediária mais duas vezes. A magnificação total da imagem é obtida através da multiplicação dos aumentos das lentes em série. A imagem magnificada em três estágios é visível na tela fluorescente ou na chapa fotográfica. Nesta figura pode-se ver também o sistema óptico do modo difração.

A resolução de um microscópio é dada pela equação⁴³:

$$\delta = 0.6 \lambda / \text{sem } \alpha$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e α é o ângulo de abertura da objetiva. Como o comprimento de onda de um feixe de elétrons com energia entre 100 kV e 200 KV está na faixa de 0.0037 nm a 0.00251 nm esperava-se uma resolução, para uma abertura da objetiva em torno de 50 μ m ($\alpha=1/100$), da ordem de 0.15 a 0.22nm. Entretanto a presença de defeitos nas lentes eletromagnéticas citados anteriormente diminui o poder de resolução de MET⁴².

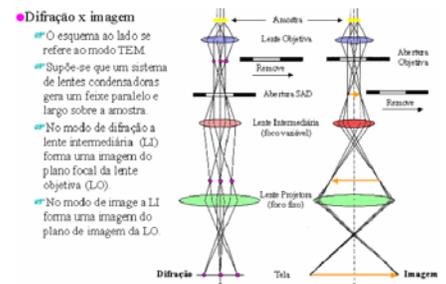


Figura 3.8. – Esquema geral do MET

Essas radiações podem ser utilizadas para formação de imagem, para análise cristalográfica e para análise química.

No MET existem três mecanismos de contraste na formação de imagem:

- Contraste por absorção (ou espalhamento), importantes em materiais amorfos, onde a diferença de espalhamento se dá pelo número atômico ou pela espessura da amostra a ser penetrada. Os feixes espalhados são bloqueados pela abertura da objetiva produzindo assim o contraste.

- Contraste por difração, importante em materiais cristalinos. A difração decorrente de um certo conjunto de planos espaçados de “d” segue a lei de Bragg: $2 d \sin \theta = n \lambda$. Bloqueando-se os feixes difratados obtém-se contraste entre fases diferentes (“d” diferentes) e entre grãos (θ diferentes).

- Contraste de fase, quando ondas (elétrons) com alta coerência passam através de uma amostra, a fase das ondas se torna irregular devido a espalhamento, aberrações, focagem incorreta e potencial interno da substância. Estas diferenças de fase provocam diferenças de intensidade no plano da imagem que são chamadas de contraste de fase.

Neste trabalho foi utilizado para a análise metalográfica do material um MET modelo Joel 2010 com 200kV. pertencente ao MIT (Massachusetts Institute of Tecnolog).