



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, DA SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BEATRIZ DA SILVA BATISTA

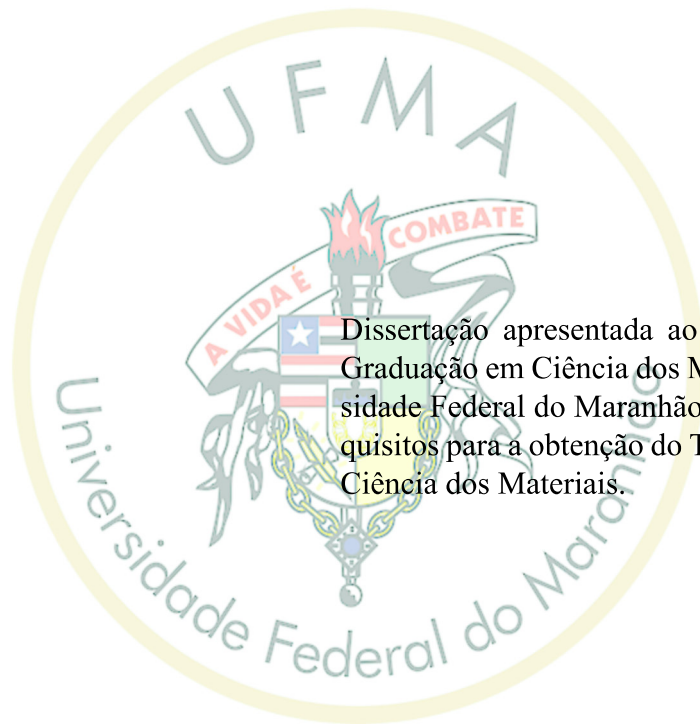
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p) PARA USO COMO BIOMATERIAIS

Imperatriz

2020

BEATRIZ DA SILVA BATISTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p)
PARA USO COMO BIOMATERIAIS**



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar.

Coorientadora: Profa. Dra. Luzeli Moreira da Silva.

Imperatriz

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Batista, Beatriz da Silva.

Síntese e caracterização das ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p) para uso como biomateriais / Beatriz da Silva Batista. – 2020.

111 p.

Coorientadora: Luzeli Moreira da Silva.

Orientadora: Luciana Magalhães Rebêlo Alencar.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/ccst, Universidade Federal do Maranhão, Online (Plataforma Google Meet), 2020.

1. Bioligas. 2. Cobalto-cromo. 3. Tântalo. I. Alencar, Luciana Magalhães Rebêlo. II. Silva, Luzeli Moreira da. III. Título.

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Beatriz da Silva Batista

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 %p)
PARA USO COMO BIOMATERIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovado em: 29 / 12 / 2020

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão - Campus São Luís

Profa. Dra. Luzeli Moreira da Silva (Coorientadora)
Universidade Federal do Maranhão - Campus Imperatriz

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Imperatriz

2020

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais e irmão,
que com muito carinho e apoio,
estão comigo em cada etapa.*

*“Sonho que se sonha só é só um sonho
que se sonha só, mas sonho que se sonha
junto é realidade”.*

Raul Seixas

AGRADECIMENTO

À Deus, pela oportunidade e por colocar pessoas especiais em meu caminho durante a realização deste trabalho;

À professora Dra. Luciana, que sempre se apresentou disposta e animada, motivando e orientando da melhor maneira possível. Obrigada pela paciência e por não medir esforços durante estes tempos de pandemia para que conseguíssemos levar a pesquisa adiante;

À professora Dra. Luzeli, que desde o início do mestrado apontou da melhor maneira como eu deveria melhorar, me corrigindo sempre que necessário com relação à pesquisa e às disciplinas em que ministrou. Obrigada pela paciência e compreensão;

Aos professores Adenilson, Alan, Jerias e Mariana, por suas contribuições a pesquisa, sempre estando dispostos a ensinar e ajudar. Obrigada pela disponibilidade e seus ensinamentos;

À Ana Angélica, que desde a graduação sempre me motivou a encarar os desafios e superar os problemas, dando força, conselhos e uma amizade que aprecio muito;

Aos meus pais, João e Niusete, e irmão, João Lucas, pelo amor e apoio incondicional que me transmitem sempre, me instruindo e dando forças a sempre seguir em frente;

Aos queridos Raychiman, Sara, Josiel, Ruana, Socorro e Adriano por compartilharem seu tempo e conhecimento, me ajudando na realização de medidas e tratamento de dados;

Aos colegas do laboratório de materiais metálicos Emanuela, Ronaldo, Jéssica, Andreza e Natália, pelos momentos de descontração no laboratório e contribuições na pesquisa;

Aos meus amigos Natália Katarina, Thalyta, Dálet, Izabella e Lincoln que estão sempre comigo dando força, motivação e me fazendo rir;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudo;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Ligas a base de cobalto (Co) e cromo (Cr) são utilizadas na área biomédica por apresentarem excelente biocompatibilidade, resistência a corrosão e propriedades mecânicas adequadas. Contudo, não são materiais bioativos, isto é, não formam uma camada superficial de hidroxiapatita (HA) quando em contato com o sistema biológico, responsável pela ligação entre o material artificial e o osso vivo. Usualmente, a adição de elementos liga pode melhorar as propriedades da liga, nesse sentido espera-se que a adição de um elemento bioativo como o Ta possa bioativar as ligas de CoCr. Neste estudo, sintetizou-se uma série de ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9 % em peso), a fim de investigar a influência do Ta nas propriedades estrutural, física, mecânica e bioativa dessas ligas a base de CoCr. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Densidade Volumétrica, Microdureza Vickers (HV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS). As ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ apresentaram a formação das fases ϵCo , αCo e τCoTa , mostrando que o Cr e o W se distribuem na matriz do Co enquanto o Ta, a partir de 4% em peso, promove uma nova fase (τCoTa). A densidade volumétrica mostra uma tendência decrescente com o aumento da concentração de Ta devido à diferença entre a densidade Ta e W. Foi observado um aumento da quantidade de HV na superfície das amostras à medida que x aumenta, indicando que a fase τCoTa contribuiu para o crescimento de HV. Para identificar o crescimento de HA, as amostras, sem e com tratamento termoquímico da superfície, foram imersas em *Simulated Body Fluid* (SBF) por 28 dias. Medidas de DRX e AFM, realizadas nas amostras antes da imersão em SBF, indicaram a formação de óxidos de Ta em formato de cristais adesivos na superfície das amostras com tratamento termoquímico, aumentando a rugosidade dessas superfícies. Medidas de DRX e MEV/EDS, realizadas nas amostras após a imersão em SBF, comprovam a nucleação de HA nas amostras $x = 2$ a $x = 9$ tratadas termoquimicamente, em consequência da formação de grupos Ta-OH. A substituição de W por Ta nas ligas de CoCrW foi eficiente em promover ligas dentro dos padrões do setor biomédico, com destaque para a liga $x = 9$. Além disto, o tratamento termoquímico foi fundamental em bioativar as ligas, por meio da oxidação do Ta.

Palavras-chave: Bioligas. Cobalto-cromo. Tântalo.

ABSTRACT

Cobalt (Co) chrome (Cr) based alloys have been used for biomedical applications due to the excellent biocompatibility, corrosion resistance as well as mechanical properties. However, these alloys are not considered bioactive materials, e. i. they don't form a surface hydroxyapatite (HA) layer when in contact with the biological system which is responsible for the connection between artificial material and living bone. Usually, the alloying elements addition can improve the alloy properties, in this sense it is expected that the addition of a bioactive element such as Ta can improve the bioactivity properties of CoCr alloys. In this study $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ and 9%) series of compounds was synthesized aiming to investigate the influence of Ta on the structural, physical, mechanical and bioactive properties of these alloys. X-ray Diffraction (XRD), Volumetric Density, Vickers Microhardness (HV), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS) were used to characterize the samples. The results indicate that $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ alloys crystallize ϵCo , αCo and τCoTa phases. Cr and W are distributed in the Co matrix while the Ta addition amount higher than, 4% , promotes an extra phase (τCoTa) formation. The volumetric density shows a downward trend with the increase of Ta concentration due to the difference between Ta and W density. It was observed an increase in the HV amount in the surface of samples as x increase, indicating that the τCoTa phase contributed to the HV growth. The growth of HA, the samples, after and before thermochemical surface treatment, was evaluated by immersion in Simulated Body Fluid (SBF) for 28 days. XRD and AFM measurements, performed before samples immersion in SBF, indicated the presence of Ta oxides adhesive crystals on the samples surface submitted to thermochemical treatment, which increase the sample surface roughness. XRD and SEM/EDS measurements, performed after sample SBF immersion, indicate the HA growth for the samples with $x = 2$ to $x = 9$ submitted to thermochemical treatment, due to the Ta-OH groups presence. The Ta substitution by W in the CoCrW alloys was efficient to produce alloys within the biomedical standards, with emphasis on the alloy $x = 9$. In addition, thermochemical treatment was fundamental in alloys bioactivation, through the oxidation of Ta.

Keywords: Bioalloys. Cobalt-chromium. Tantalum.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Etapas que o material deve passar para ser aplicado como biomaterial, desde as ciências básicas à aplicação clínica.	4
2.2	Diagrama de fases da liga binária CoCr relacionando temperatura, composição química e quantidade das fases em equilíbrio.	6
2.3	Principais propriedades físico-químicas da superfície quanto a resposta biológica a biomateriais.	11
2.4	Esquema da formação de apatita em uma superfície de liga a base de Ti, enquanto imersa em SBF, após tratamento alcalino e térmico.	16
3.1	(a) Forno à arco voltaico. As setas indicam a câmara de fusão (seta lilás), o cadinho de cobre (seta verde), o eletrodo móvel de W (seta vermelha), a esfera de Ti (seta amarela) e a tampa de aço (seta azul). (b) Forno tipo mufla.	18
3.2	Ligas metálicas, $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 , obtidas pelo método de fusão a arco voltaico.	18
3.3	Representação da difração das ondas incidentes por uma estrutura cristalina. Feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente incide com um ângulo θ sobre dois planos atômicos paralelos separados por uma distância interplanar d_{hkl} e disperso pelos átomos A e B.	22
3.4	Penetrador de diamante utilizado no ensaio de microdureza Vickers e a forma de impressão feita no material. As cores apresentadas são ilustrativas.	23
3.5	Sistema de operação generalizado de um AFM.	25
3.6	Representação esquemática de uma curva de força versus deslocamento medida em uma amostra com adesão de superfície.	26
3.7	Mapas de altura e adesão na superfície da amostra $x = 9_{lp}$	27
4.1	Padrões de difração de raios X das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 , comparados as posições (2θ) de reflexões das fases presentes nas ligas, ϵCo , αCo e τCoTa	30
4.2	Densidade volumétrica das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 . Os quadrados azuis informam o valor médio para cada liga e as linhas em vermelho e verde indicam o valor médio das densidades e a regressão linear, respectivamente, enquanto as barras são os erros padrões.	31

4.3	Microdurezas Vickers das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 . Os quadrados azuis informam o valor médio para cada liga, as linhas em vermelho e lilás indicam o valor médio das densidades e a verde indica a regressão linear, enquanto as barras são os desvios padrões.	32
4.4	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lp}$	34
4.5	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_{lp}$	34
4.6	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_{lp}$	35
4.7	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_{lp}$	35
4.8	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_{lp}$	36
4.9	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_l$	36
4.10	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_l$	37
4.11	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_l$	37
4.12	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_l$	38
4.13	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_l$	38
4.14	Rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . b) amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$	39
4.15	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 0_{lp}$	41
4.16	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 2_{lp}$	41

4.17	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 4_{lp}$	41
4.18	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 6_{lp}$	42
4.19	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 9_{lp}$	42
4.20	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 0_l$	42
4.21	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 2_l$	43
4.22	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 4_l$	43
4.23	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 6_l$	43
4.24	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 9_l$	44
4.25	Adesão calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . b) amostras $x = 0_l$ a 9_l	44
4.26	Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_{lt}, 2_{lt}, 4_{lt}, 6_{lt}$ e 9_{lt} em comparação as posições (2θ) de reflexões das fases obtidas pelo tratamento termoquímico da superfície (ρTaO e σCaTaO). As figuras geométricas em vermelho indicam os picos característicos das fases de composição das amostras (ϵCo , αCo e τCoTa).	46
4.27	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lt}$	47
4.28	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_{lt}$	48
4.29	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_{lt}$	48
4.30	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_{lt}$	49
4.31	Mapas de altura (2D e 3D) e <i>deflection/error</i> com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_{lt}$	49

4.32	Mapas de altura 2D com varredura $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} mostrando as estruturas formadas na base da superfície devido ao tratamento termoquímico.	50
4.33	Distribuição de altura e raio equivalente (r_{eq}) dos cristais das amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. Os mapas 1, 2 e 3 são os três mapas de altura, varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, obtidos para cada uma das amostras. Os parâmetros (N) que definem a função de distribuição são a média (σ) e o desvio padrão (ω) mostrados ao lado das curvas.	51
4.34	Rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_l$ a 9_l . b) amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.	51
4.35	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 0_{lt}$.	53
4.36	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 2_{lt}$.	53
4.37	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 4_{lt}$.	53
4.38	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 6_{lt}$.	54
4.39	Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 9_{lt}$.	54
4.40	Adesão calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_l$ a 9_l . b) amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} .	54
4.41	Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_l^{SBF}$, 2_l^{SBF} , 4_l^{SBF} , 6_l^{SBF} e 9_l^{SBF} comparados as posições (2θ) de reflexões da hidroxiapatita (HA) e do cloreto de sódio (NaCl). As figuras geométricas em vermelho indicam os picos característicos das fases de composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa).	56
4.42	Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_{lt}^{SBF}$, 2_{lt}^{SBF} , 4_{lt}^{SBF} , 6_{lt}^{SBF} e 9_{lt}^{SBF} comparados as posições (2θ) de reflexões da hidroxiapatita (HA) e do cloreto de sódio (NaCl). As figuras geométricas em azul e em vermelho indicam os picos característicos das fases obtidas pelo tratamento termoquímico da superfície (ρTaO e σCaTaO) e das fases de composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa), respectivamente.	57

4.43	Fotomicrografia das amostras $x = 0_l^{SBF}$ e 9_l^{SBF} sem tratamento termoquímico, após a imersão em SBF por 28 dias.	58
4.44	Fotomicrografia das amostras $x = 0_{lt}^{SBF}$, 2_{lt}^{SBF} , 4_{lt}^{SBF} , 6_{lt}^{SBF} e 9_{lt}^{SBF} com tratamento termoquímico, após a imersão em SBF por 28 dias.	58
4.45	Fotomicrografia da amostra $x = 0_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	59
4.46	Fotomicrografia da amostra $x = 0_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	59
4.47	Fotomicrografia da amostra $x = 9_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	60
4.48	Fotomicrografia da amostra $x = 9_l^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	60
4.49	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, O, Na, Cl, Mg e Ca na amostra $x = 0_l^{SBF}$	61
4.50	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, Ta, Na e Cl na amostra $x = 9_l^{SBF}$	62
4.51	Fotomicrografia da amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	63
4.52	Fotomicrografia da amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 25 keV.	63
4.53	Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	64
4.54	Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	64
4.55	Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	65
4.56	Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	65
4.57	Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	66
4.58	Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	66

4.59	Fotomicrografia da amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	67
4.60	Fotomicrografia da amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	67
4.61	Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.	68
4.62	Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.	68
4.63	Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.	69
4.64	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Mg, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$	69
4.65	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$	70
4.66	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$	70
4.67	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$	71
4.68	Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, O, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$	71

LISTA DE TABELAS

2.1	Composições químicas das ligas de CoCr mais utilizadas na área médica.	7
2.2	Propriedades mecânicas de biomateriais metálicos comparadas as do osso cortical.	8
2.3	Propriedades mecânicas das ligas de CoCr mais utilizadas na área médica.	9
2.4	Propriedades mecânicas de ligas usadas em dentaduras parciais.	10
2.5	Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio.	14
2.6	Concentrações iônicas (mM) dos íons do plasma sanguíneo e do SBF.	15
3.1	Nomenclatura das ligas conforme a quantidade de Ta (% em peso).	17
3.2	Nomenclatura das amostras conforme a preparação superficial.	19
3.3	Ordem de utilização e pureza dos reagentes para a preparação do SBF.	20
3.4	Nomenclatura das amostras após a imersão em SBF.	21
4.1	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	39
4.2	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	40
4.3	Rugosidade média quadrática calculada a partir dos mapas de 30 x 30 μm , 15 x 15 μm e 5 x 5 μm das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.	40
4.4	Rugosidade média quadrática calculada a partir dos mapas de 30 x 30 μm , 15 x 15 μm e 5 x 5 μm das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.	40
4.5	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostra $x = 0_{lp}$ a 9_{lp}	44
4.6	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostra $x = 0_l$ a 9_l	45

4.7	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_i$ a 9_i . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	52
4.8	Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_{it}$ a 9_{it} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de 5 x 5 μm nos mapas de 30 x 30 μm	52
4.9	Valores da rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de 30 x 30 μm , 15 x 15 μm e 5 x 5 μm das amostras $x = 0_{it}$ a 9_{it} . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.	52
4.10	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_i$ a 9_i	55
4.11	Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostras $x = 0_{it}$ a 9_{it}	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM F75	Liga à base de cobalto - $\text{CoCr}_{28}\text{Mo}_6$
ASTM F90	Liga à base de cobalto - $\text{CoCr}_{20}\text{W}_{15}\text{Ni}_{10}$
ASTM F1537	Liga à base de cobalto - $\text{CoCr}_{28}\text{Mo}_6$ (Alto teor de C, N e sem Ni)
ASTM F562	Liga à base de cobalto - $\text{CoNi}_{35}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{10}$
SBF	Fluido corporal simulado (<i>Simulated body fluid</i>)
ASTM	do inglês <i>American society for testing materials</i>
P/M	Metalurgia do pó
HIP	Prensagem isostática a quente
TF	Trabalhado a frio
ND	Não disponível
HA	Hidroxiapatita
SBF – o	Concentração iônica da solução do SBF original
SBF – c	Concentração iônica da solução do SBF corrigido
SBF – r	Concentração iônica da solução do SBF revisado
SBF – n	Concentração iônica da solução do novo SBF
x = 0	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$
x = 2	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$
x = 4	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$
x = 6	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$
x = 9	Liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$
x = 0 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ com superfície lixada e polida
x = 2 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ com superfície lixada e polida
x = 4 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ com superfície lixada e polida
x = 6 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ com superfície lixada e polida
x = 9 _{lp}	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ com superfície lixada e polida

$x = 0_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ com superfície lixada
$x = 2_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ com superfície lixada
$x = 4_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ com superfície lixada
$x = 6_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ com superfície lixada
$x = 9_l$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ com superfície lixada
$x = 0_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ com superfície lixada e tratada
$x = 2_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ com superfície lixada e tratada
$x = 4_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ com superfície lixada e tratada
$x = 6_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ com superfície lixada e tratada
$x = 9_{lt}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ com superfície lixada e tratada
$x = 0_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ lixada e imersa em SBF
$x = 2_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ lixada e imersa em SBF
$x = 4_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ lixada e imersa em SBF
$x = 6_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ lixada e imersa em SBF
$x = 9_l^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ lixada e imersa em SBF
$x = 0_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 2_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 4_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 6_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$ lixada, tratada e imersa em SBF
$x = 9_{lt}^{SBF}$	Amostra $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ lixada, tratada e imersa em SBF
DRX	Difração de raios X
ICSD	do inglês <i>Inorganic crystal structure database</i>
HV	Microdureza Vickers (<i>Vickers hardness</i>)
SPM	do inglês <i>Scanning probe microscope</i>
AFM	do inglês <i>Atomic force microscope</i>
STM	do inglês <i>Scanning tunneling microscope</i>
QNM	do inglês <i>Peak Force Quantitative Nanomechanics</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

LISTA DE SÍMBOLOS

α_{Co}	Estrutura cúbica de face centrada do cobalto
ϵ_{Co}	Estrutura hexagonal compacta do cobalto
V_s	Volume da solução (mL)
V_a	Área aparente da superfície da amostra (mm ²)
d_{hkl}	Distância interplanar
n	Número inteiro
λ	Comprimento de onda
ρ_{exp}	Densidade volumétrica experimental (g/cm ³)
ρ_l	Massa específica da água
M_a	Massa da amostra medida em ar
M_l	Massa do picnômetro com a água
M_{la}	Massa do conjunto picnômetro com amostra submersa na água
F	Carga aplicada no penetrador
A	Área de impressão do penetrador
d	Valor médio das diagonais d_1 e d_2 presentes na impressão do penetrador
R_q	Rugosidade média quadrática
m	Número de pontos (<i>pixels</i>)
y	Distância vertical máxima entre os pontos de dados mais alto e mais baixo no cursor da caixa

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Biomateriais	3
2.1.1	Ligas metálicas de cobalto - cromo	5
2.2	Relação estrutura-propriedade	7
2.3	Propriedades mecânicas	8
2.4	Bioatividade	10
2.4.1	Formação de hidroxiapatita	13
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Síntese das Ligas Metálicas	17
3.2	Preparação de superfície das amostras	18
3.2.1	Lixamento e polimento da superfície	18
3.2.2	Tratamento termoquímico da superfície	19
3.2.3	Nomenclatura das amostras	19
3.3	Imersão das amostras em SBF	19
3.4	Técnicas de Caracterização	21
3.4.1	Difração de raios X	21
3.4.2	Densidade volumétrica	22
3.4.3	Microdureza Vickers	23
3.4.4	Microscopia de Força Atômica	24
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia	27
4	Resultados e Discussão	29
4.1	Propriedades estrutural, física e mecânica	29
4.1.1	Difração de raios X	29
4.1.2	Densidade volumétrica	30
4.1.3	Microdureza Vickers	32
4.1.4	Microscopia de força atômica	33

4.2	Propriedade bioativa	45
4.2.1	Difração de raios X antes da imersão em SBF	45
4.2.2	Microscopia de força atômica antes da imersão em SBF	47
4.2.3	Difração de raios X após a imersão em SBF	55
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia após a imersão em SBF	57
5	Conclusão e Perspectivas Futuras	73
	REFERÊNCIAS	75

1. Introdução

Os biomateriais exibem a capacidade de permanecer em contato com os tecidos do corpo humano sem danificar o corpo em um grau inaceitável ^[1-3]. Podem ser constituídos de metais, polímeros, cerâmicas e compósitos aplicados em áreas ortopédica, cardiovascular e odontológica. Exemplos são os dispositivos biomédicos (biossensores, tubos de circulação sanguínea), os materiais implantáveis (placas, substitutos ósseos, dentes), os dispositivos para a liberação de medicamentos (filmes, implantes subdérmicos), os órgãos artificiais (coração, rim, fígado, pele) e curativos, entre outros ^[2].

Há um crescimento no mercado de biomateriais devido a três estímulos principais: envelhecimento da população (elevação da expectativa de vida); aumento do poder aquisitivo nos países em desenvolvimento (acesso mais fácil a tratamentos para as doenças); e melhorias tecnológicas em doenças não tratáveis. Anualmente, bilhões de biomateriais são utilizados, sendo sucesso em vendas os implantes ortopédicos e os biomateriais metálicos dominando nos últimos anos o mercado mundial em cerca de 50% ^[2].

Os metais devem ser quimicamente estáveis, biocompatíveis, resistentes à corrosão, à fadiga, módulo de elasticidade similar ao do osso humano e alta força de adesão aos osteoblastos (em casos de implantes ósseos) para serem utilizados como biomateriais ^[2], sendo os mais comuns as ligas de titânio (Ti), de cobalto (Co) e o aço inoxidável ^[4,5]. Ligas biocompatíveis à base de Co são as ligas de cobalto-cromo (CoCr), cobalto-cromo-molibdênio (CoCrMo) e de cobalto-cromo-níquel-tungstênio (CoCrNiW) ^[5], já tendo sido investigadas suas propriedades microestrutural, mecânicas, de biocompatibilidade e anticorrosivas ^[6-9,9-18].

As ligas de CoCrW foram estudadas analisando a adição de tungstênio (W) a microestrutura do CoCr, a influência da adição de terras raras e cobre (Cu) nas propriedades do CoCrW, os diferentes tratamentos térmicos na preparação da liga, dentre outras pesquisas ^[13-16,19]. Essas ligas sem níquel (Ni) apresentam excelente biocompatibilidade e forte adesão metal-porcelana, proporcionando potencial aplicação odontológica ^[20,21]. No entanto, não há pesquisas até o mo-

mento sobre sua bioatividade, em que se estimula uma resposta biológica na interface material-tecido resultando em uma ligação entre os mesmos ^[22], questão importante para aplicação biomédica.

Outro aspecto relevante de ser investigado é a adição de novos elementos químicos às ligas, pois a variação na composição química lhes atribuem mudanças microestruturais que refletem em suas propriedades macroscópicas ^[3,23]. Exemplos de elementos que causam efeito nas ligas de Co são: cromo (Cr – aumenta resistência a corrosão e melhora a resistência mecânica), molibdênio, tungstênio, nióbio e tântalo (Mo, W, Nb e Ta – endurecedores de estado sólido, melhoram a resistência mecânica); titânio (Ti – endurecedor de estado sólido), entre outros. As composições químicas das ligas de Co mais utilizadas na área médica, e seus respectivos nomes, são: CoCr₂₈Mo₆ (ASTM F75), CoCr₂₀W₁₅Ni₁₀ (ASTM F90), semelhante a F75 mas com alto teor de carbono (C), nitrogênio (N) e ausência de Ni (ASTM F1537) e CoNi₃₅Cr₂₀Mo₁₀ (ASTM F562) ^[23].

O tântalo (Ta) tem ganhado atenção como um novo biomaterial, visto que, apresenta propriedades como alta resistência mecânica e à corrosão ^[24,25], biocompatibilidade, adequado para proliferação celular ^[26,27] e bioativo *in vivo* ^[28,29]. Estudos mostram a nucleação de apatita na superfície de Ta por exposição em fluido corporal simulado (SBF – *Simulated Body Fluid*) ^[30,31] e devido as suas propriedades mecânicas é utilizado em aplicações ortopédicas que exijam crescimento ósseo e cargas fisiológicas (fusões espinhais, artroplastia de quadril e joelho e como substituto ósseo) ^[29].

Desta forma, o objetivo geral desta pesquisa foi analisar a influência da adição de Ta nas propriedades estrutural, física, mecânica e bioativa das ligas de CoCrW por meio de caracterizações. Para tal, tem-se por objetivos específicos: i) sintetizar as ligas Co₆₃Cr₂₈W_{9-x}Ta_x (x = 0, 2, 4, 6 e 9 % p), substituindo parcialmente o W por Ta ao longo da série, ii) verificar o efeito dos processos de lixamento e polimento na morfologia, rugosidade e adesão das amostras e iii) identificar o possível crescimento de hidroxiapatita na superfície das amostras sem e com tratamento termoquímico da superfície. Portanto, desenvolver novas ligas com propriedades de interesse para aplicação como biomateriais.

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção, apresenta-se os conceitos teóricos à luz da ciência dos materiais utilizados como base para o desenvolvimento da pesquisa.

2.1 Biomateriais

Os avanços em ciência e engenharia dos materiais, química, biologia celular e molecular guiaram a pesquisa e o aperfeiçoamento dos biomateriais. Devido a isso, há conhecimento sobre as interações dos materiais com o ambiente fisiológico e a possibilidade de aplicá-los conforme a necessidade. A evolução da teoria e prática desta área, desde 1950, pode ser descrita por três gerações conforme seus objetivos: i) mínima reação e interação – bioinércia; ii) reabsorção, reação controlada entre o material e o ambiente fisiológico – bioatividade; e iii) biointeração, integração, reabsorção, respostas celulares estimuladas em nível molecular – regeneração do tecido funcional ^[32].

O termo biomaterial pode ser definido como “dispositivo que entra em contato com sistemas biológicos podendo ser constituído de compostos de origem sintética ou natural” ^[2,32] ou “qualquer substância (que não seja um medicamento) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que possa ser usada por qualquer período de tempo, como um todo ou parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo” ^[33]. É necessário que sejam submetidos a caracterizações que funcionam como uma pré-seleção para as próximas etapas, que são os estudos em cultura de células (*in vitro*), *in vivo* e por fim os testes clínicos ^[32]. De modo geral, a Figura 2.1 mostra o processo que se dá desde a pesquisa do biomaterial até sua aplicação clínica.

Critérios essenciais que precisam ser atendidos quando há o contato com o organismo vivo são os de biocompatibilidade e biofuncionalidade. A biocompatibilidade está relacionada as interações entre o sistema biológico e o biomaterial, de modo que tanto o biomaterial pode

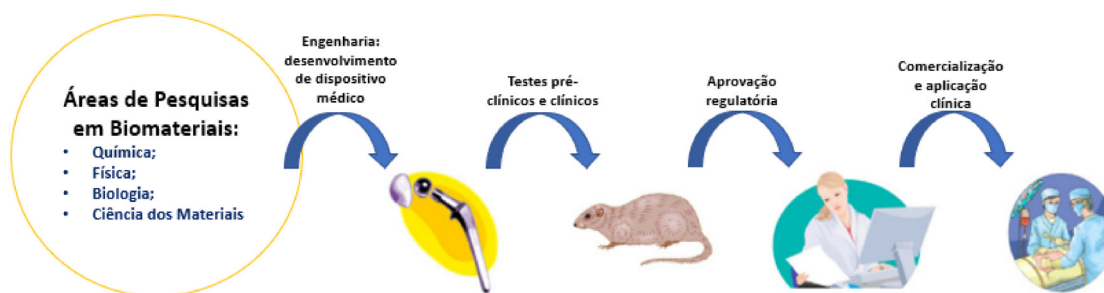


Figura 2.1: Etapas que o material deve passar para ser aplicado como biomaterial, desde as ciências básicas à aplicação clínica.

Fonte: Adaptado de Ratner, Hoffman e Schoen (2013) [32].

afetar o sistema quanto o sistema pode afetar o biomaterial. Assim, há biocompatibilidade se o biomaterial possui o desempenho desejado. A biofuncionalidade é a habilidade de substituir a função para a qual foi empregada, garantindo sua estabilidade, fornecer resistência mecânica de acordo com a necessidade requerida, não causar efeitos oncogênicos, ser fácil de manipular em uma cirurgia e ser esterilizável [33]. Além desses, em relação ao processamento, os biomateriais devem ser adequados para produção e custos aceitáveis em larga escala.

Dessa forma, para que sejam aplicados devem possuir propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas específicas que incitem resposta apropriada com o sistema biológico. Quando em contato com o osso podem ser classificados como bioinerte, biotolerável, bioativo e biodegradável, conforme a resposta que induzem no meio biológico. Os dois primeiros apresentam a formação de uma camada não aderente de tecido fibroso que impede a interação entre o implante e o tecido, causando instabilidade e falha. Diferentemente, o bioativo não apresenta esta camada, interage com o tecido vivo apresentando uma textura que permita adesão celular e o crescimento ósseo. O biodegradável é o material que se degrada no corpo enquanto está sendo substituído pelo tecido em regeneração [33,34].

As matérias-primas usadas para a produção de biomateriais são os metais, polímeros, cerâmicas e compósitos. Em particular, os mais utilizados dentre os metais são o aço inoxidável, o titânio puro, ligas de titânio e as ligas de CoCr [33,35]. As principais considerações para seleção dos metais em aplicações biomédicas são a biocompatibilidade, propriedades mecânicas adequadas, resistência à corrosão e custo razoável [33]. Os metais se destacam por apresentar excelente desempenho mecânico, fazendo-os serem aplicados por exemplo em componentes estruturais. Além disso, essa classe de material apresenta durabilidade, boa condutividade elétrica, versatilidade e é passível de esterilização, sendo aplicados na produção de válvulas cardíacas ar-

tificiais, endopróteses expansíveis (*stents*)^[36,37], dispositivos de estímulo neuromuscular^[38] e instrumentação cirúrgica. Dentre as aplicações mais comuns estão os fios, parafusos e placas para fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de articulações^[36,39].

2.1.1 Ligas metálicas de cobalto - cromo

As ligas de CoCr começaram a ser estudadas por Elwood Haynes em 1907 combinando o CoCr com W, Mo, Ta, entre outros elementos, e algumas de suas observações foram publicadas em 1913. O seu objetivo era encontrar ligas metálicas que “não apenas resistissem à oxidação e outras influências nocivas, mas também possuíssem propriedades físicas valiosas”. Foi observado que a liga CoCr possuía alta resistência e que o W e o Mo fortaleciam esta liga^[40]. Hoje, sabe-se que as ligas de CoCr apresentam resistência ao desgaste e à corrosão^[41], excelente biocompatibilidade^[42] e alto módulo de elasticidade. As principais aplicações envolvem fabricação de próteses ortopédicas e fixação de ossos fraturados^[43].

As propriedades físicas dos materiais muitas vezes dependem da microestrutura alcançada (fases presentes, suas proporções e distribuição). A partir do diagrama de fases, ou também chamado de diagrama de equilíbrio, é possível obter conhecimento sobre o controle das fases de um sistema, pois o diagrama é mapeado combinando parâmetros que podem ser controlados externamente afetando a estrutura das fases, que são: temperatura, pressão e composição^[3]. A Figura 2.2 mostra o diagrama de fases do sistema binário CoCr, onde observa-se uma transformação alotrópica do Co com estrutura cúbica de fase centrada (α Co) na estrutura hexagonal compacta (ϵ Co) ao ser resfriado. Esta transformação pode ocorrer em temperaturas mais baixas ou mais altas dependendo da concentração de Co e Cr analisadas. Além dessas duas fases outras podem surgir ao aumentar a concentração de Cr.

Algumas propriedades das ligas de Co estão relacionadas a estrutura α Co como a resistência ao escoamento, altas taxas de endurecimento, danos limitados à fadiga e a capacidade de absorver tensões por meio da transformação de α Co em ϵ Co. O Cr quando inserido aumenta a resistência (devido a formação de carboneto), fortalece a solução sólida e aumenta a resistência a corrosão^[44]. Para que essas propriedades sejam inferidas é necessário que haja consistência nas medições, ou seja, padronização nos ensaios e na interpretação dos resultados. A organização mais ativa, que estabelece e publica as normas dos ensaios, é a Sociedade Americana para Ensaios e Materiais (ASTM – *American Society for Testing and Materials*)^[3].

As ligas de Co mais utilizadas na área médica (Tabela 2.1) são: ASTM F75, ASTM F90,

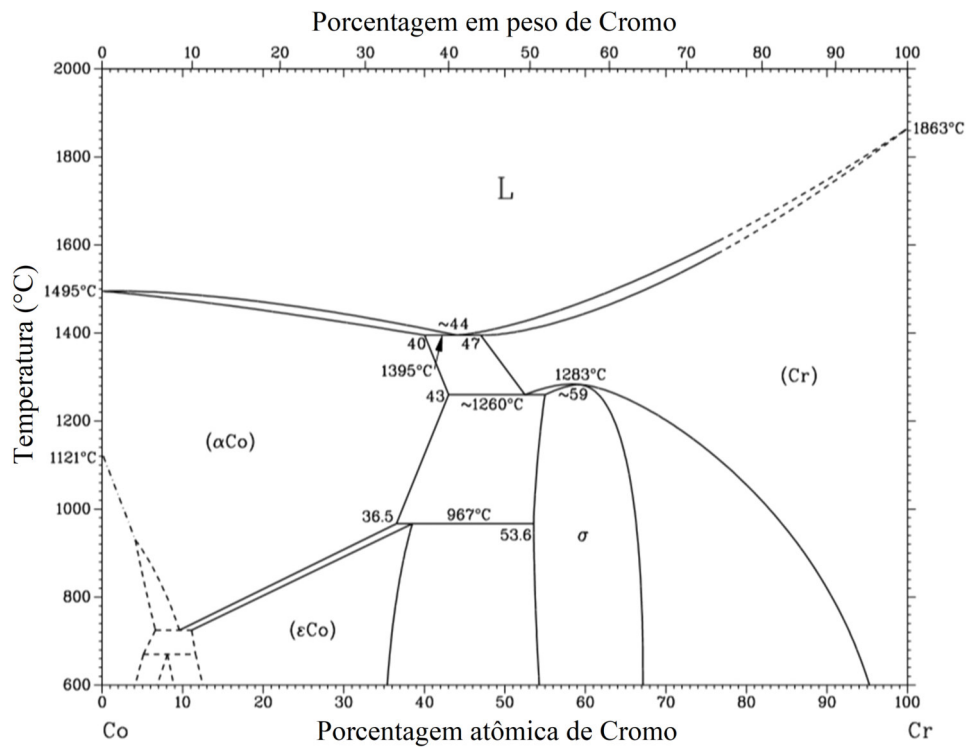


Figura 2.2: Diagrama de fases da liga binária CoCr relacionando temperatura, composição química e quantidade das fases em equilíbrio.

Fonte: Programa *Binary Alloy Phase Diagrams*.

ASTM F1537 e ASTM F562. Estas ligas, por apresentarem diferentes composições e métodos de processamento, apresentam características específicas. A F75, fundida, apresenta alta resistência a corrosão, principalmente devido ao alto teor de Cr e possui uma microestrutura com fases ϵCo e αCo . Regiões interdendríticas e intermetálicos também podem aparecer reduzindo as propriedades mecânicas e a tornando mais suscetível à corrosão. A F1537, processada termodinamicamente, passa por processos de forjamento a quente para chegar perto da aparência final desejada e ganhar resistência mecânica, possui uma microestrutura com grãos mais endurecidos e uma fase com estrutura hexagonal compacta induzida por cisalhamento. Pode apresentar resistência à fadiga e o dobro do módulo de elasticidade quando comparada a F75. A F90, forjada, apresenta melhor usinabilidade devido ao W e ao Ni, e quando recozidas apresentam propriedades mecânicas próximas às de F75 e quando trabalhadas a frio, as propriedades podem até dobrar. A F562, forjada, apresenta alta resistência mecânica, alta ductilidade e resistência a corrosão [23].

Tabela 2.1: Composições químicas das ligas de CoCr mais utilizadas na área médica.

Elementos	Composição (% em peso)			
	F75	F1537	F90	F562
Co	Balanceado			
Cr	27,00 - 30,00	26,00 - 30,00	19,00 - 21,00	19,00 - 21,00
Mo	5,00 - 7,00	5,00 - 7,00	-	9,00 - 10,50
Mn	1,00 máx.	1,00 máx.	1,00 - 2,00	0,15 máx.
Si	1,00 máx.	1,00 máx.	0,40 máx.	0,15 máx.
Fe	0,75 máx.	0,75 máx.	3,00 máx.	1,00 máx.
W	0,20 máx.	-	14,00 - 16,00	-
Ni	0,50 máx.	1,00 máx.	9,00 - 11,00	33,00 - 37,00
C	0,35 máx.	0,15 - ,035	0,05 - 0,15	0,25 máx.
N	0,25 máx.	0,25 máx.	-	-

Fonte: Adaptado de Antunes e Lima (2018) ^[23].

2.2 Relação estrutura-propriedade

Levando em consideração os aspectos mencionados na seção anterior, é preciso compreender a relação entre estrutura e propriedade dos materiais. Em especial, os metais apresentam, a nível atômico, uma estrutura de íons com núcleos carregados positivamente em uma nuvem de elétrons deslocalizados, responsável pelas diferentes características dos metais, a ligação metálica de tipo não direcional e uma organização padronizada, mais comumente em arranjos cúbicos ou hexagonais, propiciando alta densidade. Esses elétrons deslocalizados unem os cátions na rede cristalina, atribuem aos metais condutividade elétrica e térmica e a ligação metálica por ser não direcional permite que os planos de átomos deslizem um sobre o outro sem romper a ligação até certo ponto ^[3,33].

Nos metais, os elétrons estão ligados de maneira frouxa e não direcional, possuindo facilidade em se separar. Caracteristicamente, elétrons podem ser perdidos ou cedidos em um processo chamado de oxidação, e estes elétrons são então transferidos para outro átomo em um processo chamado de redução. Esse processo de corrosão, do tipo eletroquímico, é o mais comum entre os metais. Apesar de os metais serem boas escolhas para aplicação biomédica por suas propriedades mecânicas, deve-se levar em consideração qual a suscetibilidade à corrosão dos metais em estudo ^[3].

2.3 Propriedades mecânicas

Diversos materiais quando aplicados estão expostos a forças ou cargas; por isso a necessidade de conhecer as características desse material e seu comportamento a fim de que a deformação resultante não cause fratura. Dessa forma, o estudo do comportamento mecânico revela a relação entre a resposta do material a uma carga ou força. Exemplos disso, são o comportamento mecânico de uma liga de alumínio da asa de um avião, o aço no eixo de um automóvel e uma liga de CoCr em um implante ortopédico [3].

Dentre as propriedades mecânicas as principais relatadas são o módulo de Young, força de escoamento, resistência à tração e limite de fadiga [38]. O módulo de Young é dado pela razão entre a tensão e a deformação do material, sendo a tensão o máximo valor que o material suporta sem sofrer deformação permanente (elástica), ou seja, o módulo de Young é a medida da rigidez do material. A magnitude do limite de escoamento é o valor medido da resistência à deformação plástica (permanente). A resistência à tração é a tensão máxima que o material pode suportar, de maneira que permanecendo aplicada causará fratura no material [3]. Limite de fadiga refere-se ao máximo que o metal pode suportar a carregamentos cíclicos sem fraturar [32]. A Tabela 2.2 mostra os valores de algumas propriedades mecânicas das ligas metálicas comuns no uso biomédico comparadas ao osso cortical.

Tabela 2.2: Propriedades mecânicas de biomateriais metálicos comparadas as do osso cortical.

Material	Módulo de Young (GPa)	Força de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Limite de fadiga (MPa)
Aço inoxidável	190	221 - 1213	586 - 1351	241 - 820
Ligas de CoCr	210 - 253	448 - 1606	655 - 1896	207 - 950
Ti	110	485	760	300
Ti-6Al-4V	116	896 - 1034	965 - 1103	620
Osso cortical	15 - 30	30 - 70	70 - 150	-

Fonte: Adaptado de Ratner, Hoffman e Schoen (2013) [32].

Nota-se que as ligas a base de Co são as que apresentam os maiores valores quanto a essas propriedades mecânicas quando comparadas aos biomateriais metálicos e ao osso cortical citados na Tabela 2.2. As propriedades mecânicas são superiores devido ao retículo cristalino do Co que apresenta resistências a fadiga e ao desgaste devido a estruturas compactas e distintas (α Co e ϵ Co), surgindo assim um empecilho para a movimentação das linhas de discordância. Além disso, elementos como Cr, W, Mo e carbonetos também contribuem para alta resistência a fadiga [38]. A Tabela 2.3 mostra algumas propriedades mecânicas de ligas a base de CoCr.

Tabela 2.3: Propriedades mecânicas das ligas de CoCr mais utilizadas na área médica.

Material	Condição	Módulo de Young (GPa)	Força de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Limite de fadiga (MPa)
F75	Fundido/recozido	210	448 - 517	655 - 889	207-310
	P/M HIP	253	841	1277	725 - 950
F799	Forjado a quente	210	896 - 1200	1399 - 1586	600 - 896
F90	Recozido	210	448 - 648	951 - 1220	ND
	44% TF	210	1606	1896	586
F562	Forjado a quente	232	965 - 1000	1206	500
	TF, envelhecido	232	1500	1795	689 - 793

Legenda: Metalurgia do pó (P/M); Prensagem isostática a quente (HIP); Trabalhado a frio (TF); Indisponível (ND).

Fonte: Adaptado de Davis (2003) ^[38].

Observa-se na Tabela 2.3 que dependendo da condição de processamento, as ligas podem apresentar diferentes respostas a carga ou força. A exemplo disso, as ligas F90, uma recozida e outra trabalhada a frio, apresentam em comum apenas o mesmo módulo de Young. A F799, mesma composição de F75, mas processada por forjamento a quente, apresenta respostas diferentes quando comparadas às F75. Destaca-se então a importância de conhecer, além da composição química, o histórico de síntese da liga metálica para assim escolher o método que melhor se adéqua a necessidade a suprir.

Um ponto negativo das ligas de CoCr é o alto valor do módulo de Young quando comparado ao osso cortical. Mostra-se na Tabela 2.2 que o módulo de elasticidade da liga de CoCr chega a sete vezes o valor do osso cortical. Em decorrência disso o osso adjacente é protegido contra estresse pelo dispositivo metálico que apresenta alto módulo de elasticidade, induzindo assim a uma provável falha, redução da densidade óssea e afrouxamento do implante devido à falta de estímulos mecânicos no osso vivo ^[22,45,46]. No entanto, o alto valor do módulo de Young raramente é o único fator que causa afrouxamento do implante, outros fatores também influenciam como infecção, desgaste e deficiência na fixação óssea inicial ^[46].

Outras propriedades que também são importantes e relatadas para peças fundidas de CoCr são por exemplo a alongação, a dureza e a densidade. A alongação é dada em porcentagem mostrando o quanto o material se alonga em seu comprimento sob tração, no momento da ruptura. A dureza é uma medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada ^[3]. A

densidade é um fator importante por exemplo em aparelhos maxilares volumosos, onde a força da gravidade faz com que o peso relativo da peça fundida coloque forças adicionais nos dentes de suporte^[38] e por isso existe uma necessidade de que a densidade destes dispositivos estejam próximas aos dos tecidos duros. A Tabela 2.4 apresenta os valores de alongação e microdureza Vickers para ligas comercialmente usadas em dentaduras parciais.

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas de ligas usadas em dentaduras parciais.

Ligas	Elongação (%)	Microdureza Vickers (kg/mm ²)
F75	1,5	380
Ni - Cr	2,4	340
Au	5 - 7	220 - 250

Fonte: Adaptado de Ratner, Hoffman e Schoen (2013)^[32].

É interessante saber que apesar das propriedades intrínsecas dos implantes metálicos serem fundamentais, não são as únicas em determinar o sucesso do implante. Fatores que podem causar falhas no uso do biomaterial metálico envolvem estrutura defeituosa, uso inadequado, erro cirúrgico e design mecânico inadequado. Além disso, deve-se ter conhecimento que as propriedades mecânicas possuem uma grande ênfase ao diferenciar e destacar os biomateriais metálicos de outros materiais, no entanto, outras propriedades, como aquelas relacionadas a superfície têm ganhado atenção com intuito de promover reações favoráveis com o sistema biológico em questão^[32].

2.4 Bioatividade

O material bioativo é aquele que estimula uma resposta biológica na interface material-tecido resultando em uma ligação entre os mesmos^[22]. As interações que ocorrem entre o sistema biológico e o biomaterial são quase exclusivamente fenômenos de superfície¹^[33]. A bioquímica, processos químicos dos organismos vivos, pode ser afetada consideravelmente pelas propriedades físico-químicas como características topográficas, rigidez, grupos funcionais e energia livre interfacial^[47]. A Figura 2.3 mostra as principais propriedades físico-químicas da superfície quanto a resposta biológica a biomateriais.

De maneira geral, o implante que apresenta interações favoráveis com o sistema biológico é aquele que favorece a osseointegração (no caso de implantes ósseos). Esse processo descreve a ancoragem do biomaterial ao tecido ósseo de maneira que o mesmo suporte carga

¹A superfície é a terminação estrutural tridimensional do material.^[33]

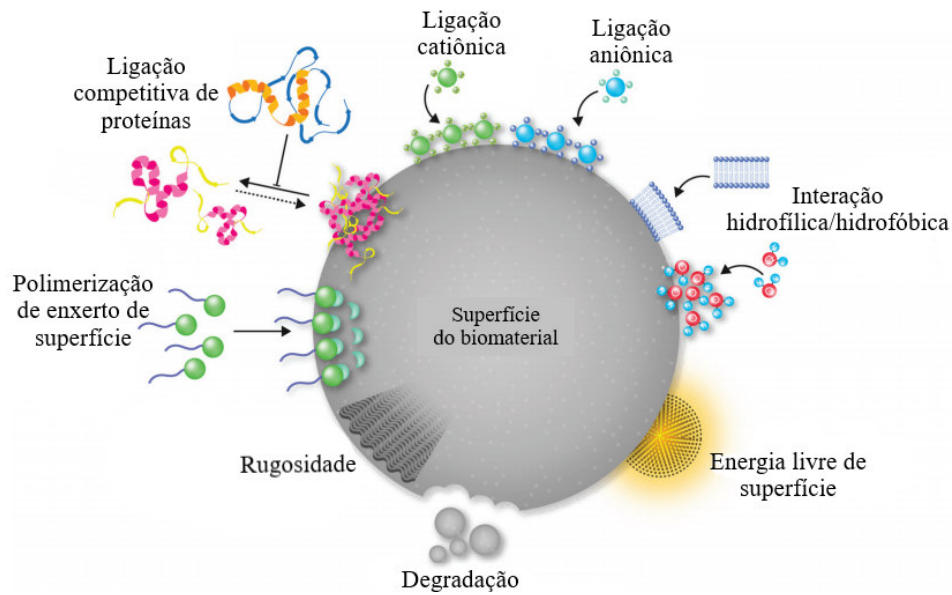


Figura 2.3: Principais propriedades físico-químicas da superfície quanto a resposta biológica a biomateriais.

Fonte: Adaptado de Rahmati *et al.*, (2020) [47].

funcional, resistindo a remoção [48]. O tecido ósseo é um tipo de tecido conjuntivo² constituído por diferentes tipos de células (osteócitos, osteoblastos e osteoclastos) e uma matriz extracelular mineralizada (matriz óssea). A matriz óssea é formada por substâncias orgânica e inorgânica, em que na orgânica há as proteoglicanas³, as proteínas não colágenas e principalmente o colágeno tipo I, enquanto que na inorgânica há sobretudo sais de cálcio e fosfato em forma de cristais semelhantes aos de hidroxiapatita (HA) de composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Essa matriz extracelular confere ao osso rigidez e certo grau de elasticidade [49].

A osseointegração pode ser classificada em três etapas, mas que podem se sobrepor em algum momento: a) osteocondução; b) formação óssea; e c) remodelação óssea. Na osteocondução, ocorre o recrutamento e migração das células osteogênicas⁴ para a superfície do implante. Durante esse processo, elas se diferenciam tornando-se ativas e depositando matriz óssea sobre a superfície do biomaterial. Destaca-se que a chegada dessas células à superfície requer alguns dias e, que ao chegar a superfície, encontram uma composição química diferente daquela quando o implante é recebido para a cirurgia, já que durante esse tempo ocorrem modificações através da atividade das células do sangue. Antes que os osteoblastos se diferenciem, eles desenvolvem uma matriz extracelular mineralizada conhecida como linha cementante que não contém colá-

²Tecidos conjuntivos são responsáveis por estabelecer e manter a forma do corpo, sendo diferenciados de outros tipos de tecidos pela matriz extracelular, seu principal componente. [49]

³A proteoglicana é um complexo de polissacarídeos e proteínas, apresenta funções como o controle do tráfego de células e moléculas e a interação com as fibras da matriz. [50]

⁴As células osteogênicas participam da formação óssea. [49]

geno, ocupando a interface entre o osso reabsorvido (ou na superfície do implante) e o tecido ósseo recém-formado; processo esse de remodelação óssea. As células que constituem a linha cementante liberam proteínas que se espalham pelas irregularidades e retenções do osso reabsorvido (ou na superfície do implante), antes de mineralizarem. Quando mineralizadas a linha fica fortemente aderida ao osso reabsorvido (ou a superfície do implante), processo conhecido como adesão óssea, e então, as fibras colágenas aderem-se a linha cementante [48,49].

Essa interface formada entre o osso reabsorvido (ou a superfície do implante) e a linha cementante ocorre em uma escala nanométrica e é insuficiente para suportar carga funcional [48]. Essas linhas são consideradas fracas [51] enquanto a estrutura do colágeno mineralizado é a que suporta a carga funcional, por estar em escala micrométrica e relacionada a estrutura do tecido ósseo a ser formado [52]. Assim, a adesão óssea ocorre na interface do tecido ósseo novo com o osso reabsorvido (ou a superfície do implante) em escala nanométrica e a ancoragem óssea determina-se através das características topográficas do implante em maior escala (micrométrica e supra micrométrica) [48].

Fatores que aumentam a osseointegração incluem: design, composição química, topografia da superfície, forma, comprimento, diâmetro, tratamento e revestimento da superfície, potencial de cura do osso, estabilidade mecânica e condição de carga aplicadas no implante [53]. Nesta pesquisa, três desses parâmetros são analisados: a composição química, a topografia e o tratamento de superfície. Em relação a composição química, estuda-se a influência da substituição de W por Ta ao longo da série de $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$, desde que o Ta é um elemento que vem sendo muito estudado por suas propriedades de interesse para aplicação biomédica.

No que se refere a topografia, sabe-se que a superfície possui um papel importante na fixação óssea como relatado na literatura. Os estudos mostram diversas respostas celulares de acordo com as condições da superfície do implante a fim de entender a interação destas superfícies com os osteoblastos [54-56]. Apesar de diversos estudos terem sido realizados, ainda não se conhece efetivamente o efeito de diferentes microtopografias na expressão do gene de osteoblasto [54], assim como não se sabe mais especificamente qual o valor ideal da rugosidade para um bom desempenho clínico [57].

Destacam-se alguns pontos que foram obtidos em diferentes estudos sobre a rugosidade: superfícies mais ásperas contribuíram para uma mineralização aprimorada e expressão gênica aumentada durante a osseointegração de implantes dentários [54]; materiais baseados em Ti com superfícies apresentando valores de rugosidade média quadrática em 0,198 μm , 1,45 μm , 3,51

μm e $2,7 \mu\text{m}$, apresentam maior força de retenção óssea^[58-60]; superfícies com tamanho de grão maior que $220 \mu\text{m}$ diminuíram adesão óssea^[57]; uma superfície estruturada com baixo valor de rugosidade, estando na dimensão do microambiente de uma célula, pode afetar mais do que uma superfície com alto valor de rugosidade^[56].

Quanto ao tratamento de superfície, são aplicados no intuito de reduzir o tempo de osseointegração, conseqüentemente melhorando as interações célula e implante e a vida útil do implante^[61]. A exemplo, os pesquisadores Luthen *et al.*, (2005)^[55] analisaram as superfícies do titânio puro modificando a superfície através de polimento, usinagem, jateamento com esferas de vidro e jateamento com partículas, mostrando uma variedade de formas de lidar com a superfície. Existem outras formas como revestimento de HA^[62], revestimento de TiO_2 ^[63], tratamento termoquímico^[64-66], dentre outros^[61,62,67,68]. Logo, a união de vários desses fatores aprimorarão ainda mais as interações com o sistema biológico.

2.4.1 Formação de hidroxiapatita

O pesquisador Kokubo (1990)^[69] propôs que para um material artificial se ligar ao osso vivo é necessário que haja formação de apatita semelhante a do osso em sua superfície quando implantado no corpo vivo. O grupo apatita são minerais que possuem fórmula geral $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ (M = Ca, Sr, Pb, Na...; Z = P, As, Si, V...; X = F, OH, Cl...) passíveis de substituição química e distorção estrutural lhes atribuindo diferentes composições^[70,71]. Uma maneira de classificar os fosfatos de cálcio se dá por meio da razão molar entre os átomos de Ca e P que varia entre 0,5 e 2,0 conforme mostra a Tabela 2.5^[34].

O componente mineral do tecido ósseo não possui composição química definida, mas se assemelha quanto a estrutura cristalina e a razão Ca/P da HA. Por isso, dentre os fosfatos de cálcio, a HA é o composto mais importante biologicamente, conferindo a tecidos duros, como ossos e dentes, propriedades mecânicas singulares devido a ação estrutural entre a HA e os substratos orgânicos^[49,71]. A HA compõe 55% da composição dos ossos, 96% do esmalte dentário e 70% da dentina^{5 [34]}.

A estrutura de HA encontrada no sistema biológico pode apresentar ainda íons como os de Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} e em menor quantidade íons de K^+ , F^- e Cl^- . A HA biológica é diferente da estequiométrica quanto a estequiometria e composição, atribuindo a ela características como parâmetros de rede, textura superficial, cristalinidade, solubilidade, dimensões do cristal

⁵A dentina é um tipo de tecido conjuntivo que compõe o dente.

Tabela 2.5: Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio	CaHPO_4	1,00
Pirofosfato de cálcio	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Pirofosfato de cálcio di-hidratado	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato heptacálcico	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: Adaptado de Guastaldi e Aparecida (2010) ^[34].

e estabilidade alteradas ^[34]. De acordo com a literatura ^[72] a razão Ca/P da HA varia entre 1,5 e 2, sendo 1,67 a razão estequiométrica, enquanto a razão Ca/P da HA biológica pode estar acima de 1,67 em ossos e abaixo de 1,67 em dentes.

Exemplos de materiais que se ligam espontaneamente ao osso vivo são os biovidros, a HA sinterizada e a vitrocerâmica A-W. Apesar de serem considerados bioativos, quando comparados ao osso cortical possuem menor resistência a fratura ^[31]. Já a maioria dos metais são considerados bioinertes e biotoleráveis, por isso, quando em contato com o osso vivo criam uma camada não aderente prejudicando a ligação com osso e não produzindo apatita, mas possuem excelentes propriedades mecânicas. No caso dos metais, tratamentos e revestimentos são realizados, como descritos na seção anterior, a fim de promoverem bioativação às ligas.

A formação de HA *in vivo* pode ser reproduzida por meio do teste de bioatividade *in vitro*, SBF, com concentrações dos íons semelhantes aos do plasma sanguíneo humano ^[73]. As concentrações de íons no SBF são apresentadas na Tabela 2.6. A formação de HA pode ser induzida por grupos funcionais como Si - OH, Ti - OH, Zr - OH, Nb - OH, Ta - OH, -COOH e PO_4H_2 , pois possuem estruturas específicas e carga negativa formando um composto de cálcio amorfo e assim promovendo a formação de HA ^[31].

A exemplo disso, a liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta ^[74], submetida a tratamento termoquímico apresentou, ao final do procedimento, as fases do titanato de cálcio (CaTi_4O_9 e CaTi_2O_4) e dióxido de titânio (TiO_2). Para essas ligas de Ti, houve o crescimento de HA quando imersas em SBF e isso foi atribuído a presença do titanato de cálcio na superfície da liga com a troca iônica

de Ca^{2+} por H_3O^+ , formando o grupo Ti-OH, importante na formação de HA como relatado na literatura [31]. Semelhante a isso, um estudo [28] mostrou que com Ta, após tratamento com NaOH e em seguida tratamento térmico de 300°C , houve a formação de tantalato de sódio fornecendo grupos Ta-OH e proporcionando o crescimento de HA quando implantado no corpo.

Tabela 2.6: Concentrações iônicas (mM) dos íons do plasma sanguíneo e do SBF.

Íon	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Plasma sanguíneo (pH: 7,20 - 7,40)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF - o	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0
SBF - c	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
SBF - r	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF - n	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	0,5

Legenda: SBF original utilizado por Kokubo (1990) (SBF - o); SBF com íon SO_4^{2-} corrigido (SBF - c); SBF com íon Cl^- e HCO_3^- revisado (SBF - r); novo SBF com íon HCO_3^- (SBF - n).

Fonte: Kokubo (2006) [75].

A Figura 2.4 mostra um esquema da formação de apatita em uma superfície de liga a base de Ti, enquanto imersa em SBF, após tratamento alcalino e térmico. Inicialmente a liga a base de Ti foi tratada química e termicamente, a fim de aumentar sua bioatividade. O tratamento utilizado foi a imersão da liga em 5-10M de NaOH a 60°C por 24 h, produzindo uma camada superficial de titanato de sódio de $1\ \mu\text{m}$ de espessura e topografia irregular, porosa e instável, sendo necessário tratamento térmico a 600°C para densificá-la, tornando-a estável (Figura 2.4 (i)). Esse processo induz a formação de grupos hidroxila na superfície da liga de Ti, Ti-OH, [76] grupo importante para a formação de apatita, mostrando a seguir o porquê de sua importância.

A camada formada pelo tratamento contém titanato de sódio amorfo e cristalino e rutilo (TiO_2). Quando a liga de Ti é imersa em SBF, íons de Na^+ são liberados por meio de troca com íons de H_3O^+ , formando uma camada com grupo hidroxila, Ti-OH (Figura 2.4 (ii)). A camada de Ti-OH é carregada negativamente atraindo por força eletrostática os íons de Ca^{2+} carregado positivamente, formando titanato de cálcio amorfo (Figura 2.4 (iii)). Então, essa superfície carregada positivamente atrai íons de fosfato carregados negativamente, PO_4^{3-} , formando fosfato de cálcio amorfo (Figura 2.4 (iv)). Os primeiros núcleos de apatita são formados espontaneamente, sendo ela a fase estável em ambiente corporal, e crescem devido o consumo de íons de cálcio e fosfato que estão em excesso na solução de SBF (Figura 2.4 (v)) [31, 76].

Assim, a hipótese deste trabalho foi que tanto a substituição parcial de W por Ta na série

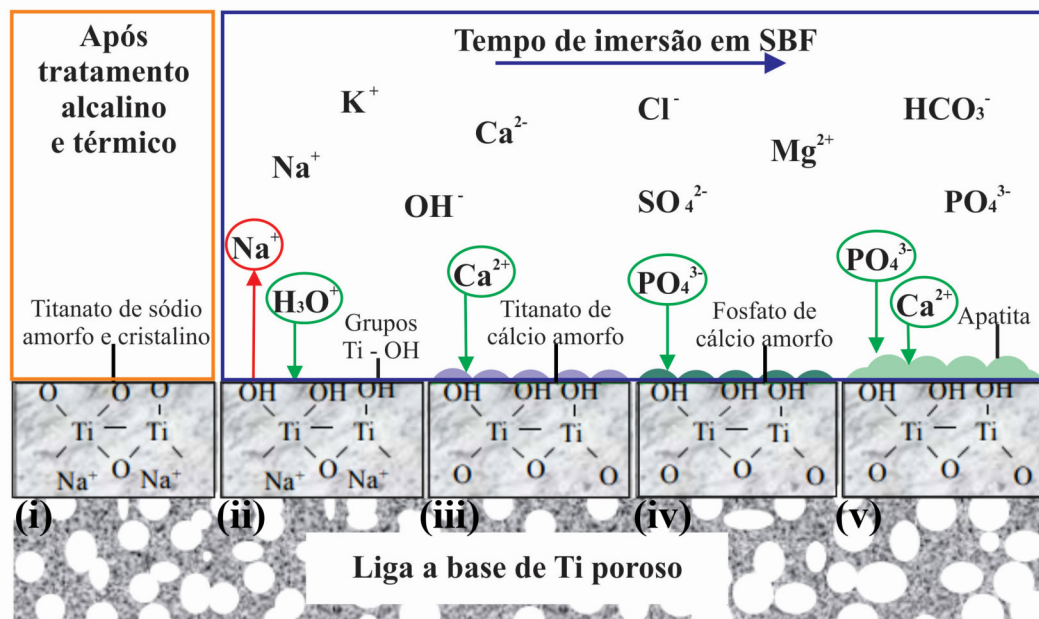


Figura 2.4: Esquema da formação de apatita em uma superfície de liga a base de Ti, enquanto imersa em SBF, após tratamento alcalino e térmico.

Fonte: Adaptado de Nouri e We (2010) [76]

de ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$, quanto o fato das superfícies estarem lixadas, sem e com tratamento termoquímico da superfície, afetam o comportamento bioativo destas ligas metálicas. A influência desses parâmetros na bioatividade é observada através do estudo *in vitro* (SBF) e analisada através das técnicas DRX, AFM e MEV/EDS com intuito de identificar o crescimento de HA na superfície das amostras.

3. Materiais e Métodos

3.1 Síntese das Ligas Metálicas

As ligas metálicas foram sintetizadas por fusão no Laboratório de Materiais Metálicos situado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão-Campus Avançado (Imperatriz). As ligas seguem a fórmula estequiométrica $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ substituindo parcialmente o W por Ta alterando o valor de x (quantidade de Ta em % em peso) conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Nomenclatura das ligas conforme a quantidade de Ta (% em peso).

Fórmula estequiométrica	Quantidade de Ta (% em peso)	Nomenclatura das ligas
$\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$	0	x = 0
$\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_7\text{Ta}_2$	2	x = 2
$\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_5\text{Ta}_4$	4	x = 4
$\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_3\text{Ta}_6$	6	x = 6
$\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$	9	x = 9

Os metais utilizados na síntese, e suas respectivas purezas, foram: o cobalto (99,5%), o cromo (99,995%), o tungstênio (99,97%) e o tântalo (99,5%). Inicialmente, foram medidas as massas de cada elemento químico conforme cálculos estequiométricos e então inseridos no forno a arco voltaico (Figura 3.1a) para serem fundidos em atmosfera controlada (gás argônio). O forno é composto por uma câmara de fusão (seta lilás) que possui um cadinho de cobre (seta verde) onde são depositados os reagentes a serem fundidos, um eletrodo móvel de tungstênio (seta vermelha) no qual o arco é aberto para fusão dos reagentes, uma esfera de titânio (seta amarela) que é fundida antes da fusão dos reagentes a fim de remover oxigênio remanescente e uma tampa de aço (seta azul) para fechamento hermético do forno.

Durante o processo de fusão as ligas são viradas e refundidas três vezes para assegurar uma boa homogeneidade das mesmas. Após a fusão, as ligas resfriadas foram seladas em tubos de quartzo, sob atmosfera inerte de argônio. Foram então submetidas a tratamento térmico



Figura 3.1: (a) Forno à arco voltaico. As setas indicam a câmara de fusão (seta lilás), o cadinho de cobre (seta verde), o eletrodo móvel de W (seta vermelha), a esfera de Ti (seta amarela) e a tampa de aço (seta azul). (b) Forno tipo mufla.

aquecendo-as a 1000°C a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantidas a essa temperatura por 48 h utilizando forno tipo mufla, marca EDG, modelo W-One (Figura 3.1b), seguidas de resfriamento rápido (*quenching*). As ligas obtidas ao final do processo de síntese são mostradas na Figura 3.2. Posteriormente, foram cortadas em fatias transversais e preparadas superficialmente para as caracterizações.



Figura 3.2: Ligas metálicas, $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 , obtidas pelo método de fusão a arco voltaico.

3.2 Preparação de superfície das amostras

3.2.1 Lixamento e polimento da superfície

A fim de investigar ultraestruturas e o efeito de diferentes acabamentos superficiais na morfologia, rugosidade e adesão, obteve-se dois grupos de amostras: a) lixadas e polidas; e, b) lixadas. O processo de lixamento promove acabamento a superfície da amostra eliminando riscos e marcas profundas da superfície preparando-a para o polimento. O lixamento manual foi realizado em uma politriz com lixas de granulometria 800, 1200 e 2400. As amostras foram preparadas com lixas de granulometria cada vez menor mudando a direção de lixamento (90°) a cada lixa diferente, até que desaparecessem os riscos da lixa anterior. O polimento é o processo pós lixamento a fim de dar acabamento superficial polido sem marcas visíveis a olho nu, fazendo

uso de abrasivos, neste caso utilizou-se pastas de diamante com 6, 3, 1 e 0,25 μm . Antes e após o procedimento as amostras foram lavadas com álcool isopropílico.

3.2.2 Tratamento termoquímico da superfície

A bioativação das amostras foi realizada a partir de tratamento térmico e químico conforme relatado na literatura [65,66]. Este procedimento foi executado apenas nas amostras lixadas pois, como será mostrado na Seção 4.2, apresentaram valores de rugosidade mais compatíveis para aplicação biomédica. Após o lixamento, as amostras foram lavadas com álcool isopropílico em um limpador ultrassônico por 10 min, secas ao ar e posteriormente embebidas em soluções aquosas, inicialmente em 5 M de NaOH a 95 °C por 24 h, lavadas cuidadosamente com água deionizada por 10 s, secas a 40 °C, embebidas em 100 mM de CaCl₂ a 40 °C por 24 h e lavadas e secas de maneira semelhante. Então, foram aquecidas a 600 °C a uma taxa de 5 °C/min em forno mufla e mantidas a essa temperatura por 1 h, seguidas de resfriamento natural. Por fim, embebidas em água deionizada a 80 °C por 24 h, lavadas e secas.

3.2.3 Nomenclatura das amostras

As amostras foram nomeadas conforme a preparação superficial realizada. Três grupos de amostras são investigados, os quais são: a) lixadas e polidas, sem tratamento termoquímico; b) lixadas e sem tratamento termoquímico; e, c) lixadas e com tratamento termoquímico, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Nomenclatura das amostras conforme a preparação superficial.

Preparação superficial	Nomenclatura das amostras				
a) Lixadas e polidas, sem tratamento termoquímico	$x = 0_{lp}$	$x = 2_{lp}$	$x = 4_{lp}$	$x = 6_{lp}$	$x = 9_{lp}$
b) Lixadas e sem tratamento termoquímico	$x = 0_l$	$x = 2_l$	$x = 4_l$	$x = 6_l$	$x = 9_l$
c) Lixadas e com tratamento termoquímico	$x = 0_{lt}$	$x = 2_{lt}$	$x = 4_{lt}$	$x = 6_{lt}$	$x = 9_{lt}$

3.3 Imersão das amostras em SBF

O crescimento de hidroxiapatita foi investigado na superfície de dois grupos de amostras apresentados na Tabela 3.2, que são: b) lixadas e sem tratamento termoquímico; e, c) lixadas e com tratamento termoquímico. O grupo de amostras a) lixadas e polidas não foram imersas

em SBF pois como relatado anteriormente apresentaram baixos valores de rugosidade quando comparados a valores compatíveis para aplicação biomédica. O crescimento de hidroxiapatita foi avaliado por meio do teste *in vitro* por imersão das amostras em SBF. Em suma, para o preparo de 1 L de SBF corrigido ^[75] foram utilizados os reagentes da Tabela 3.3, inicialmente os reagentes de 1 a 8 foram dissolvidos em ordem em 700 mL de água destilada a temperatura de $(36,5 \pm 1,5) ^\circ\text{C}$, enquanto os reagentes 9 e 10 foram dissolvidos para ajuste do pH. A solução deve estar ao final do procedimento com o pH em 7,40 e a $36,5 ^\circ\text{C}$.

Tabela 3.3: Ordem de utilização e pureza dos reagentes para a preparação do SBF.

Ordem	Reagente	Pureza (%)
1	NaCl	99,5
2	NaHCO ₃	99,5
3	KCl	99,5
4	K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	99,0
5	MgCl ₂ . 6H ₂ O	98,0
6	1.0 M - HCl	-
7	CaCl ₂	95,0
8	Na ₂ SO ₄	99,0
9	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	99,0
10	1.0 M - HCl	-

As amostras foram imersas em SBF no interior de tubos tipo Falcon de polipropileno, em banho-maria a $36,5 ^\circ\text{C}$ por 28 dias, aferindo diariamente o pH, em sala refrigerada. Utilizou-se pH padrão da solução com pH 4, 7 e 9 para a calibração do pHmetro. Para determinar o volume da solução de SBF conforme a geometria da amostra fez-se uso da Equação 3.1:

$$V_s = \frac{V_a}{10}, \quad (3.1)$$

onde V_s é o volume da solução (mL) e V_a a área aparente da superfície da amostra (mm^2). Após o período de imersão, o SBF foi retirado cuidadosamente e as amostras permaneceram nos tubos até que secassem naturalmente, em seguida foram retiradas dos tubos para realizar as caracterizações a fim de identificar o crescimento de hidroxiapatita. As amostras após a imersão em SBF são nomeadas conforme a Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Nomenclatura das amostras após a imersão em SBF.

Amostras imersas em SBF	Nomenclatura das amostras				
Lixadas e sem tratamento termoquímico	$x = 0_l^{SBF}$	$x = 2_l^{SBF}$	$x = 4_l^{SBF}$	$x = 6_l^{SBF}$	$x = 9_l^{SBF}$
Lixadas e com tratamento termoquímico	$x = 0_{lt}^{SBF}$	$x = 2_{lt}^{SBF}$	$x = 4_{lt}^{SBF}$	$x = 6_{lt}^{SBF}$	$x = 9_{lt}^{SBF}$

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Difração de raios X

Como descrito em seções anteriores, o estudo da estrutura dos materiais é essencial para o entendimento em nível macroscópico das suas propriedades e para isso faz-se uso de diversas técnicas de caracterização, uma delas é a difração de raios X (DRX). A radiação chamada de raios X foi descoberta em 1895 pelo físico alemão W. Röntgen e em 1911, a difração de raios através dos cristais foi descoberta pelo físico alemão Max von Laue, evidenciando a periodicidade em três dimensões do material cristalino e a natureza ondulatória da radiação X. O experimento de Laue mostrou a atomicidade da matéria e, portanto, hipóteses sobre uma célula unitária e um retículo foram então confirmados [77].

O fenômeno da difração ocorre quando a onda encontra obstáculos separados regularmente, capazes de dispersar a onda e que possuam a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda [3]. W. L. Bragg investigou este fenômeno em amostras cristalinas [78]. Assim, considerando que a reflexão das ondas por planos de átomos paralelos seja especular e que cada plano reflète apenas uma fração (cerca de 10^{-3} a 10^{-5}) da radiação, os feixes difratados surgem após as reflexões causarem interferências construtivas [79], representado na Figura 3.3.

Observa-se na Figura 3.3 que há uma diferença de caminho (linha vermelha) entre os raios refletidos por planos adjacentes, $2d_{hkl}\sin\theta$, em que θ é o ângulo de incidência/reflexão. A interferência totalmente construtiva ocorre apenas quando a diferença de caminho for um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ), de acordo com a Equação 3.2, denominada lei de Bragg. Caso a interferência não seja totalmente construtiva o feixe difratado terá menor intensidade, ou nula para interferência totalmente destrutiva, não satisfazendo a lei de Bragg.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (3.2)$$

A técnica de difração de raios X baseia-se na incidência da radiação sobre a amostra e na

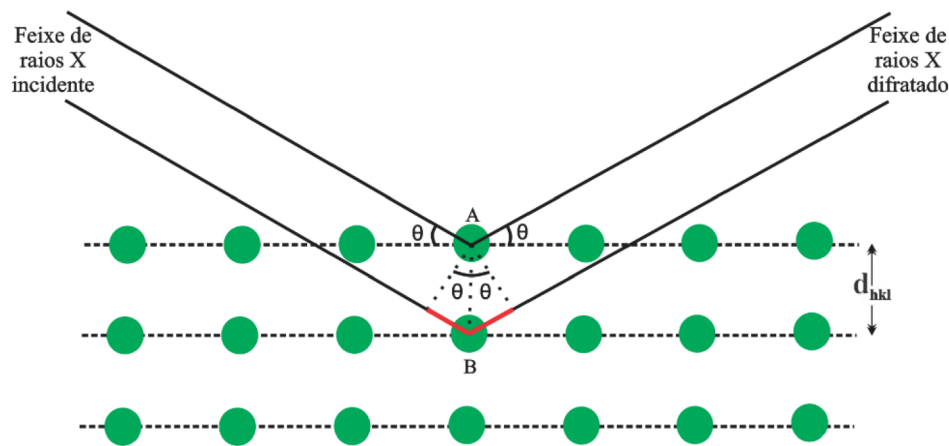


Figura 3.3: Representação da difração das ondas incidentes por uma estrutura cristalina. Feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente incide com um ângulo θ sobre dois planos atômicos paralelos separados por uma distância interplanar d_{hkl} e disperso pelos átomos A e B.

Fonte: Adaptado de Callister (2012) [3].

detecção do feixe difratado, sua principal aplicação é identificar a estrutura cristalina. O padrão de difração foi obtido a partir das ligas em formato *bulk* a temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da marca *Bruker* modelo *D8 Advance*, equipado com um detector linear e instalado na Central Analítica de Materiais da UFMA (São Luís), radiação $\text{Cu } k\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão 40 kV e corrente de 40 mA. Os dados foram obtidos no intervalo (2θ) de 10° a 70° , em passo angular de $0,02^\circ$, tempo de contagem 7,5 s por passo. A base de dados cristalográficos utilizada foi a ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.4.2 Densidade volumétrica

A massa específica é uma propriedade física medida pela razão entre a massa e o volume de um material maciço e homogêneo. Quando o formato do material é regular e conhecido é possível medir a massa específica de forma direta, mas para sólidos irregulares não se conhece o volume do sólido, por isso, as medidas são realizadas com base no método de Arquimedes que diz que o volume de água deslocado por um sólido irregular é igual ao volume do próprio sólido. Isto é baseado em materiais que apresentam a razão de massa por volume constante em toda a extensão do material, como neste caso as ligas apresentam heterogeneidade, atribuímos as medidas realizadas às densidades volumétricas.

Foram realizadas 10 medidas de densidade volumétrica para cada liga manuseando um picnômetro e uma balança analítica (marca *Shimadzu* AUW220D) para aferir os valores, no Laboratório de materiais metálicos da UFMA (Imperatriz). Utilizou-se a Equação 3.4 para obter

a densidade volumétrica experimental (ρ_{exp}) das ligas:

$$\rho_{exp} = \frac{M_a}{(M_a + M_l) - M_{la}} \times \rho_l, \quad (3.3)$$

em que M_a é a massa da amostra medida em ar, M_l massa do picnômetro com o fluido (água destilada), M_{la} massa do conjunto picnômetro com amostra submersa na água e ρ_l a massa específica da água.

3.4.3 Microdureza Vickers

A dureza de um material indica a resistência que o mesmo possui à deformação plástica (permanente) localizada ^[31]. Mede-se a dureza ao aplicar uma carga conhecida em um penetrador, de geometria conhecida, contra a superfície do material por um período de tempo conhecido. As dimensões destas indentações são medidas e utilizadas para calcular a dureza do material em uma escala relativa. Em materiais macios as indentações são maiores do que as feitas em um material duro ^[32]. Nesta pesquisa utilizou-se a microdureza Vickers que usa um penetrador de diamante piramidal de base quadrada, conforme mostrado na Figura 3.4.

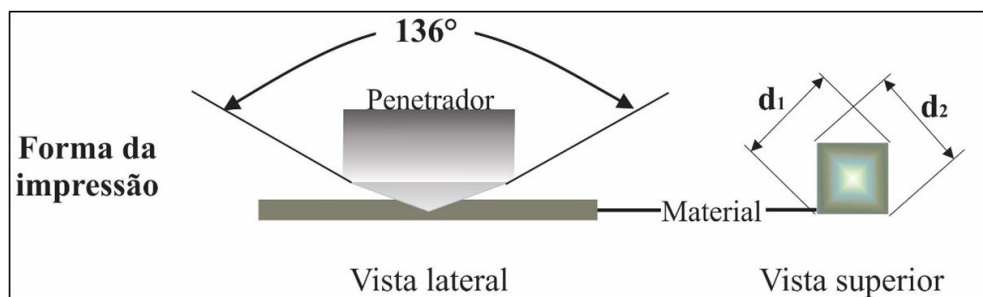


Figura 3.4: Penetrador de diamante utilizado no ensaio de microdureza Vickers e a forma de impressão feita no material. As cores apresentadas são ilustrativas.

Fonte: Adaptado de Callister (2012) ^[3].

O valor da microdureza Vickers foi medida em um microdurômetro Vickers HV1000B, no Laboratório de Metalografia da UFPA (Belém). Sabendo que a dureza Vickers é dada pelo quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A), foram produzidas 5 indentações aleatoriamente nas fatias transversais das ligas com uma carga de 0,5 kgf em um tempo de permanência de 4 s. Como a geometria do penetrador é conhecida, é possível chegar a Equação 3.5 para calcular a microdureza Vickers:

$$HV = \frac{1,8544F}{d^2}, \quad (3.4)$$

onde HV é o valor da microdureza Vickers, F é a carga empregada e d o valor médio das diagonais d_1 e d_2 mostradas na Figura 3.4.

3.4.4 Microscopia de Força Atômica

Os microscópios de sonda de varredura (SPM - *Scanning Probe Microscopes*) são um grupo de instrumentos utilizados para investigar as propriedades da superfície dos materiais, desde a escala atômica a micro. A técnica precursora do microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) foi o microscópio de varredura por tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) criado em 1982 por Gerd Binnig, Heinrich Rohrer e Quate^[80], mas era limitado pois a ponta e a amostra precisavam ser semicondutores ou condutores. Este problema foi resolvido com a invenção do AFM pelos mesmos criadores do STM, em 1986^[81] que alcança resolução atômica e analisa qualquer amostra.

Um AFM constrói um mapa da superfície do material através da interação da superfície com uma sonda, diferente dos microscópios óptico e eletrônico que focalizam luz ou feixe de elétrons na superfície formando uma imagem. Algumas das vantagens de utilizar o AFM são: as amostras não precisam de preparação específica para a medida ser realizada, análises em escala subnanométrica de amostras cristalinas, amorfas e orgânicas e fornecer não apenas imagens da superfície e sim mapas topográficos em que podem ser estudados parâmetros como: rugosidade, adesão, diferenciação de fases, elasticidade, espessura de coberturas sobre a amostra, propriedades elétricas e magnéticas, dentre outras, além de medidas em meio fluido.

Para entender a operação do AFM é preciso ter conhecimento de três conceitos básicos: transdutor piezoelétrico; transdutor de força; e, controle de *feedback*. O primeiro controla o movimento nas posições x , y e z da amostra sob a ponta (alguns microns de comprimento e geralmente com menos de 100 Å de diâmetro) presente no cantilever, o segundo capta a força entre a ponta e a superfície sendo ele o conjunto cantilever com ponta integrada e alavanca óptica, e o terceiro fornece o sinal do transdutor de volta ao piezoelétrico, mantendo assim uma força constante entre a ponta e amostra. Em suma, o cantilever varre uma área da superfície da amostra sofrendo deflexão (devido as forças entre ponta-superfície) que é medida por um sistema de laser e diodos sensíveis a posição, permitindo que um computador gere o mapa topográfico^[82-84], conforme a Figura 3.5.

Dentre as propriedades que é possível extrair da técnica, neste trabalho, analisou-se a rugosidade e a adesão das amostras com o objetivo de observar a influência dessas propriedades

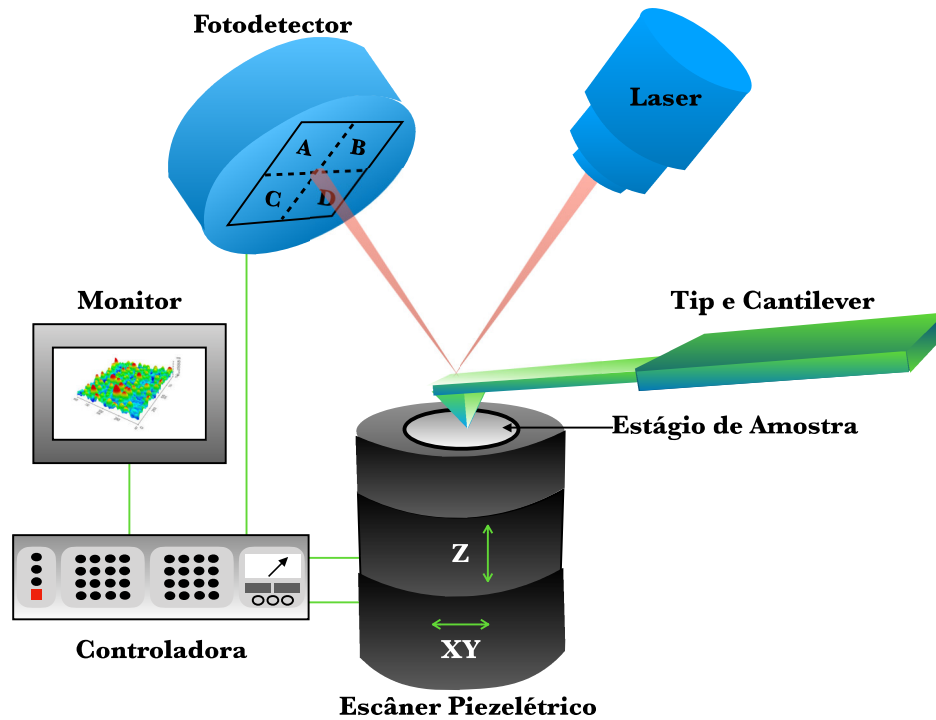


Figura 3.5: Sistema de operação generalizado de um AFM.

Fonte: Gentilmente cedido pela professora Luciana Alencar.

de superfície no crescimento de HA.

A rugosidade é o estado natural da superfície, uma medida da falta de ordem. O parâmetro de rugosidade mais utilizado é o de rugosidade média quadrática (R_q), em que para uma maior variação topográfica maior será o seu valor. A definição matemática da rugosidade média quadrática é mostrada na Equação 3.6 ^[83], em que m é o número de pontos (*pixels*) no cursor da caixa (espaço escolhido para medir R_q) e y a distância vertical máxima entre os pontos de dados mais alto e mais baixo na imagem antes do ajuste do plano.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_i^2}. \quad (3.5)$$

Em amostras com respostas adesivas, a sonda AFM sofre a ação de forças atrativas que caracterizam a adesão entre a ponta e a amostra. Durante a retração, o cantilever sofre uma deflexão negativa, até que sua força que rompe o contato exceda as forças de adesão, perdendo o contato com a amostra. O ponto em que a força de adesão entre a sonda e a amostra é máxima corresponde ao ponto de deflexão mínimo da curva de força versus deslocamento (distância entre ponta e amostra) mostrada na Figura 3.6. Nos mapas de adesão obtidos, os contrastes são compostos utilizando a força máxima de adesão entre a ponta e a superfície da amostra.

Usando essas características gerais, a adesividade da superfície de materiais pode ser deduzida quantitativamente de duas maneiras diferentes: (1) a força máxima de adesão entre a sonda e a amostra (ponto de deflexão mais negativo do cantilever) e (2) calculando o trabalho das forças de adesão (área da curva de deflexão negativa) (área verde na Figura 3.6). Nesta pesquisa, os valores de adesão foram obtidos pelo cálculo do trabalho das forças adesivas.

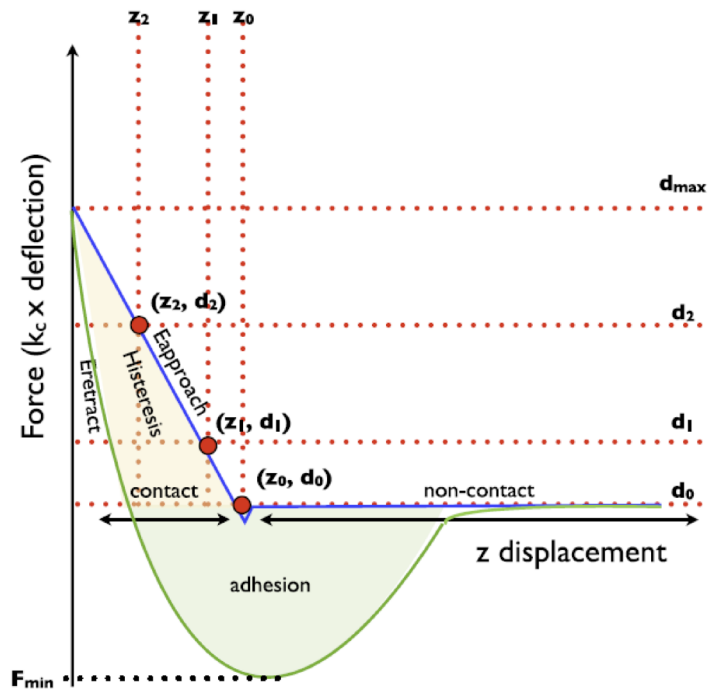


Figura 3.6: Representação esquemática de uma curva de força versus deslocamento medida em uma amostra com adesão de superfície.

Fonte: Gentilmente cedido pela professora Luciana Alencar.

Ao longo de toda a área de varredura centenas de curvas de força são obtidas sobre a superfície da amostra, uma para cada pixel da imagem. Neste trabalho, cada mapa possui 65.536 curvas de força, proporcionando uma estatística robusta e um mapa com alta resolução. Para cada curva, o valor da força de adesão é calculado de acordo com o método supracitado, permitindo que um mapa das forças adesivas sobre a superfície da amostra seja gerado e correlacionado com as características morfológicas da superfície da amostra. A Figura 3.7 mostra uma comparação entre um mapa de altura e um mapa de adesão da amostra $x = 9_{lp}$ sintetizada nesta pesquisa, onde percebe-se que as regiões mais altas são as menos adesivas.

Para realização das medidas, amostras de aproximadamente 13 mm foram fixadas em um porta-amostra magnético circular de 15 mm com cola *Epoxy*. As medidas foram realizadas no modo *Peak Force Quantitative Nanomechanics* (QNM) no AFM (*Multimode 8, Bruker*) com o controlador *Nanoscope V (Bruker)* sob condições ambientais no ar e com o auxílio de um mi-

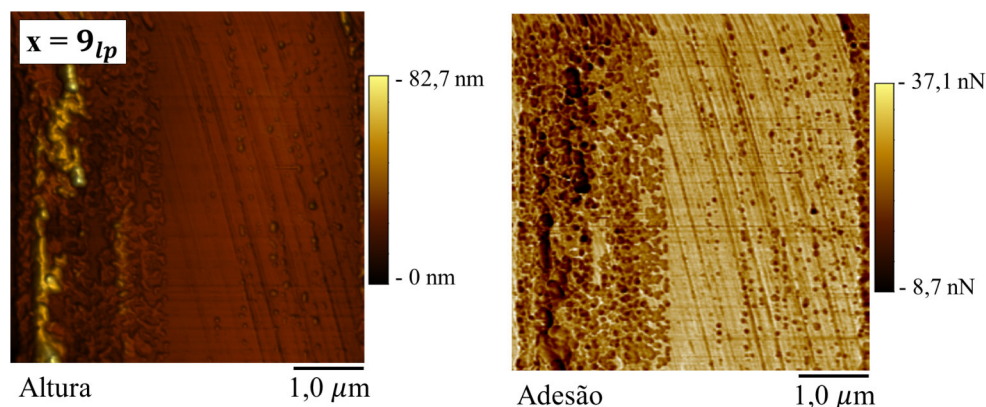


Figura 3.7: Mapas de altura e adesão na superfície da amostra $x = 9l_p$.

croscópio óptico acoplado, a região de varredura de interesse foi selecionada. Para cada amostra três regiões diferentes foram analisadas com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ (mapas 2D e 3D da superfície e 2D da adesão), cada varredura preservando o número de pixels (256×256) e, portanto, o número de curvas de força (65.536). Uma vantagem do modo QNM é a obtenção simultânea dos dados de adesão sobre a superfície da amostra, além da rugosidade e topografia tridimensional. A sonda utilizada foi de modelo *Scanasyst Air* (Bruker), com constante de mola nominal de $0,4 \text{ N/m}$; no entanto, para cada sonda, a constante de mola real foi calculada pelo método do ruído térmico. A frequência de varredura de $0,5 \text{ Hz}$. Para análise dos dados obtidos no AFM, utilizou-se o software *Gwidion* para geração das imagens topográficas e mapas tridimensionais, cálculo da rugosidade média quadrática, além do uso especificamente das ferramentas de remoção polinomial de fundo e remoção de ruídos de baixa frequência, provenientes das possíveis oscilações da sonda devido a ruídos mecânicos e oscilações na rede elétrica, para melhorar a qualidade dos mapas. Para geração dos mapas de adesão e dados numéricos para obtenção dos gráficos de adesão, utilizou-se o software *Nanoscope Analysis 1.5*.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica relevante para estudo dos materiais pois fornece a morfologia de superfície com alta resolução, podendo ser acoplado a análise química. O primeiro MEV foi construído em 1942 utilizando um detector de elétrons secundários, apresentando diversas modificações após isto a fim de melhorar a técnica. O princípio de funcionamento do MEV é descrito pela irradiação de um fino feixe de elétrons colimado sobre a superfície da amostra e a interação elétron-amostra causa a emissão de uma série de radia-

ções, dentre elas: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, entre outros. A radiação de interesse do MEV são os elétrons secundários (elétrons ejetados dos átomos da amostra devido as interações) responsáveis pela formação da imagem e os elétrons retroespalhados (elétrons primários após uma única colisão elástica) responsáveis pela imagem de variação da composição ^[85].

O potencial de aplicação do MEV é estendido quando é acoplado um detector de raios X, neste caso através da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Os raios X são gerados de duas formas: a formação dos raios X contínuos produzem o *background* do espectro EDS, que surge devido a desaceleração dos elétrons do feixe primário por interações inelásticas, perdendo sua energia durante o percurso; a formação dos raios X característicos dos átomos da amostra ocorre pela ionização dos átomos devido as interações inelásticas dos elétrons do feixe primário com as camadas mais internas dos átomos, produzindo os picos do espectro EDS ^[85]. Além do espectro de energia é possível obter o mapa composicional da região analisada por meio da emissão de raios x característico gerando o mapa em função de um elemento químico.

A caracterização morfológica da superfície das amostras após a imersão em SBF foi realizada por MEV utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca *Zeiss*, modelo Evo HD, de pressão variável, equipado com detectores SE de alto vácuo e baixo vácuo, BSE e EDS. Com este microscópio, imagens com ampliações de até 25.000 vezes puderam ser obtidas, evidenciando com altíssima resolução os efeitos da imersão do SBF na superfície das amostras. Com o detector EDS, obteve-se informações químicas, identificando os elementos químicos presentes nas superfícies das amostras.

4. Resultados e Discussão

Nesta seção, apresentam-se os resultados obtidos para as amostras sem e com tratamento termoquímico da superfície. Os resultados da subseção 4.1 referem-se as amostras sem tratamento, visando mostrar dados estrutural, físico e mecânico com as técnicas de DRX, densidade volumétrica, microdureza Vickers e AFM (topografia, rugosidade e adesão). Na subseção 4.2 compara-se os resultados obtidos para as amostras sem e com tratamento termoquímico da superfície, em estágios antes e após a imersão das mesmas em SBF, a fim de identificar o crescimento de HA com as técnicas de DRX, AFM (topografia, rugosidade e adesão) e MEV/EDS.

4.1 Propriedades estrutural, física e mecânica

4.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas obtidos das ligas $x = 0$ a 9 , em formato *bulk*, são mostrados na Figura 4.1. De acordo com a busca feita nas bases de dados cristalográficos pôde-se constatar que os picos presentes nas ligas são característicos das fases ϵ Co, estrutura hexagonal compacta com grupo espacial $P6_3/mmc$ ^[86] e α Co, estrutura cúbica de face centrada com grupo espacial $Fm-3m$ ^[87], ambas admitindo o Cr, o W e o Ta em solução sólida. Não foram identificadas fases extras com o W e o Cr pois as quantidades desses elementos utilizadas nas ligas estão abaixo dos limites de solubilidade nos alótropos do Co. Enquanto isso, o Ta induziu a formação de uma nova fase nas ligas $x = 4, 6$ e 9 , sendo ela a hexagonal compacta τ do $TaCo_2$ (τ CoTa) com grupo espacial $P6_3/mmc$ ^[88].

Observa-se que os difratogramas apresentam diferentes padrões para as ligas com Ta devido a fase τ CoTa. As setas presentes na Figura 4.1 indicam dois picos em $37,7^\circ$ e $45,5^\circ$ que surgiram a partir da liga $x = 4$ e se intensificaram nas ligas com maiores quantidades de Ta, $x = 6$ e 9 , supondo assim que há maior concentração de fase τ CoTa nas ligas com maiores quantidades de Ta, principalmente na liga $x = 9$. Enquanto isso, as diferentes razões de intensidades dos picos

característicos das fases ϵCo e αCo indicam a influência da orientação preferencial dos grãos, pois as medidas foram realizadas nas amostras em formato *bulk*.

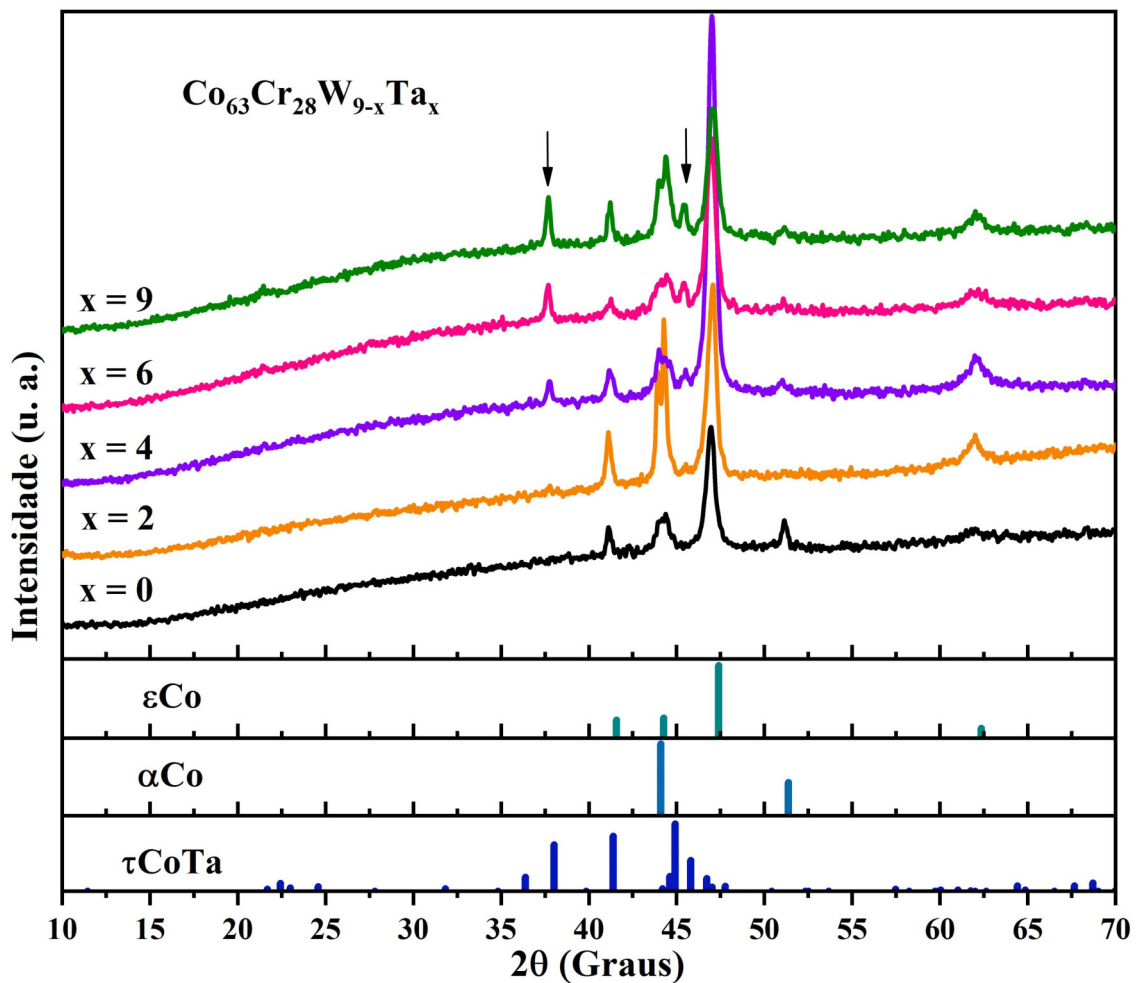


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 , comparados as posições (2θ) de reflexões das fases presentes nas ligas, ϵCo , αCo e τCoTa .

4.1.2 Densidade volumétrica

As densidades volumétricas das ligas $x = 0$ a 9 são mostradas na Figura 4.2. Pode ser visto que as densidades variaram na primeira casa decimal com a substituição de W por Ta com tendência de diminuição dentro do erro como descrita pela regressão linear. A liga $x = 9$ apresentou uma menor densidade ($8,56 \text{ g/cm}^3$) em relação a $x = 0$ ($8,78 \text{ g/cm}^3$), o mesmo foi observado no grupo das ligas com a presença de Ta e W, $x = 2, 4$ e 6 , com menor densidade que para $x = 0$. A densidade média deste grupo de ligas é de $8,63 \text{ g/cm}^3$, representada pela linha pontilhada em vermelho.

Esses valores de densidades em torno de 8 g/cm^3 são decorrentes das estruturas cristali-

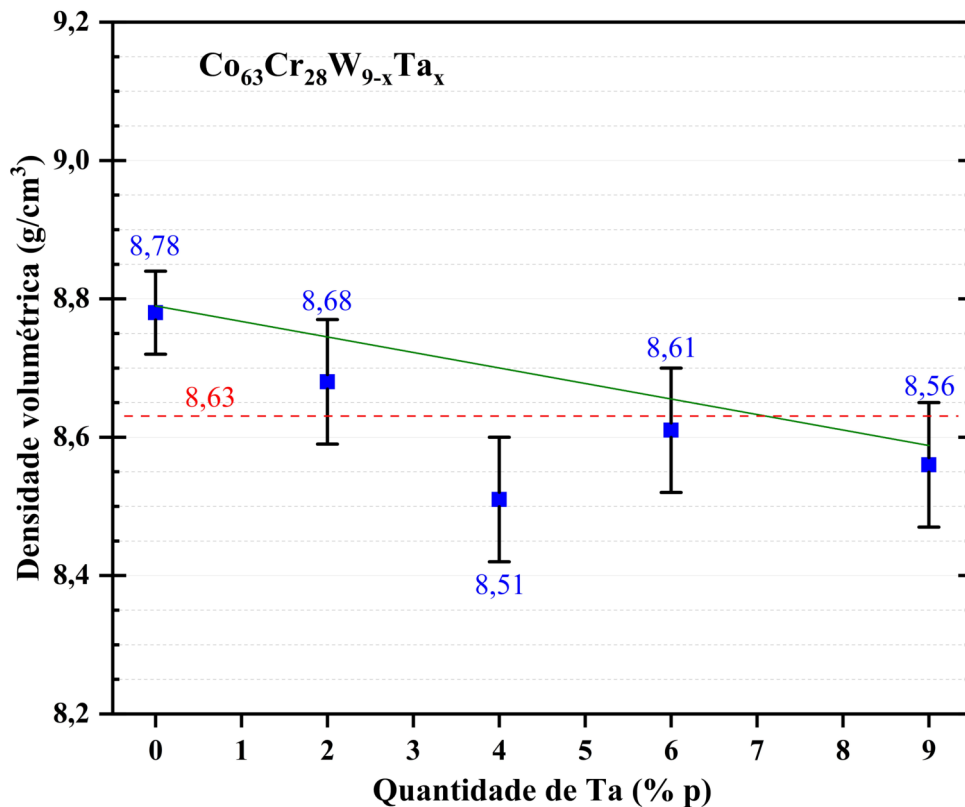


Figura 4.2: Densidade volumétrica das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 . Os quadrados azuis informam o valor médio para cada liga e as linhas em vermelho e verde indicam o valor médio das densidades e a regressão linear, respectivamente, enquanto as barras são os erros padrões.

nas com alto empacotamento atômico identificadas no DRX, ϵCo , αCo e τCoTa . A tendência de redução da densidade ao longo da série de ligas é explicada pelos elementos liga Ta e W, já que as quantidades de Co e Cr não são alteradas nas composições das ligas. O Ta possui menor densidade ($13,1 \text{ g/cm}^3$) que o W ($19,3 \text{ g/cm}^3$), e por isso o que está havendo é a substituição parcial de um elemento mais denso por um menos denso.

De acordo com a literatura ^[16] a densidade da liga $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{28}\text{W}_9$, sintetizada pelo método de fusão seletiva a laser, apresentou uma densidade de $8,6 \text{ g/cm}^3$, próximo ao obtido por este trabalho pelo método de fusão a arco voltaico de $8,78 \text{ g/cm}^3$ para a liga $x = 0$. Quanto a aplicação odontológica a densidade é uma questão importante devido a sua ação sobre os dentes naturais. Sabendo disso, os metais básicos fundidos, com densidade entre 7 e 8 g/cm^3 , se destacam quando comparados a maioria das ligas de ouro dentárias que apresentam cerca de o dobro dessa densidade ^[38].

Quando comparados aos ossos e dentes, essas densidades entre 7 e 8 g/cm^3 são mais altas, pois o osso (fêmur), dependendo da área, possui densidade em torno de $1,9 \text{ g/cm}^3$ ^[89] enquanto a densidade do dente, dependendo do tipo e da área, varia entre 3 e $2,84 \text{ g/cm}^3$ ^[90]. De acordo

com a norma ASTM F75/ISO 5832-4 padrão para o setor médico, o valor típico da densidade é de $8,3 \text{ g/cm}^3$ [91]. Tendo em consideração essa perspectiva, as ligas com menores densidades são as mais favoráveis para aplicação, $x = 4$ e $x = 9$, sabendo que as demais não possuem diferença considerável.

4.1.3 Microdureza Vickers

As microdurezas Vickers (HV) das ligas $x = 0$ a 9 e o mapa de altura de uma das identificações são mostradas na Figura 4.3. Nota-se que os valores de HV para as ligas $x = 0$ a 6 variaram pouco entre si, com microdureza Vickers média de 339 HV (linha lilás), enquanto que para a liga $x = 9$ houve aumento considerável com valor médio para todo o grupo de 350 HV (linha vermelha). A tendência geral é de aumento da HV dentro do erro como descrita pela regressão linear (linha verde).

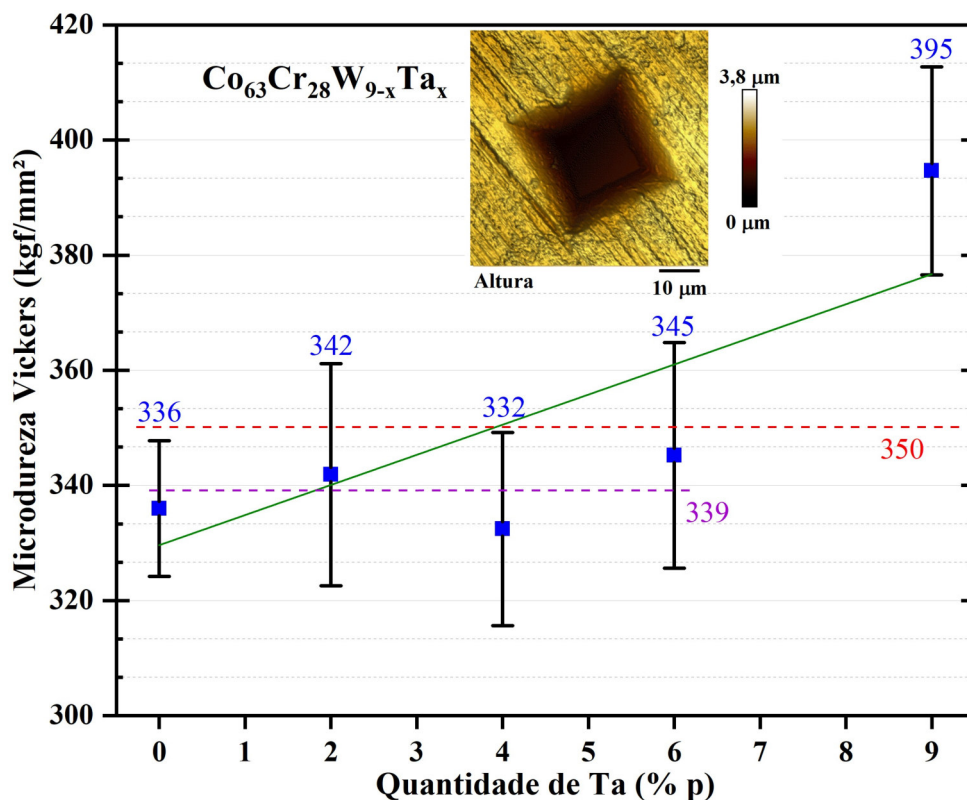


Figura 4.3: Microdurezas Vickers das ligas $x = 0, 2, 4, 6$ e 9 . Os quadrados azuis informam o valor médio para cada liga, as linhas em vermelho e lilás indicam o valor médio das densidades e a verde indica a regressão linear, enquanto as barras são os desvios padrões.

Existem algumas formas de tornar as ligas metálicas mais resistentes e duras, e uma delas se dá por meio da adição de átomos de impureza em solução sólida. Assim, a presença de diferentes elementos químicos (Co, Cr, W e Ta) e de estruturas cristalinas compactas e distintas

(ϵCo , αCo e τCoTa) provocam restrições aos movimentos de discordâncias, aumentando assim a resistência a deformação plástica localizada. Supõe-se então que o surgimento da nova fase τCoTa possa ter contribuído para o aumento da microdureza Vickers média ao longo da série, principalmente na liga $x = 9$ com maior quantidade de Ta.

Materiais com elevada dureza irão resistir mais a penetração inicial e assim ao início do desgaste, fenômeno no qual há deslocamento ou remoção de partículas da superfície metálica. Este é um ponto relevante de ser analisado quando se trata de um material investigado para ter contato com o sistema biológico. A exemplo de ligas utilizadas no setor biomédico, a liga $x = 9$ apresenta microdureza Vickers média próxima da liga F75 que possui 380 HV aplicada como liga dentária. Assim, dentre as ligas investigadas a mais favorável é a que apresenta maior valor de microdureza Vickers média, a liga $x = 9$.

4.1.4 Microscopia de força atômica

A fim de investigar ultraestruturas das ligas e o efeito dos processos de lixamento e polimento na morfologia, rugosidade e adesão das amostras fez-se medidas de AFM. As Figuras 4.4 a 4.8 e 4.9 a 4.13 mostram os mapas de altura 2D e 3D e os de *deflection/error* para as amostras lixadas e polidas ($x = 0_{lp}$ a 9_{lp}) e lixadas ($x = 0_l$ a 9_l), respectivamente, ambas sem tratamento termoquímico. Por meio dos mapas de altura é possível analisar a superfície obtida, bem como as alturas das regiões, a partir dos processos de acabamento superficial escolhidos. Enquanto isso, os mapas de *deflection/error* foram plotados a fim de aumentar a visibilidade dos contornos das estruturas presentes nas superfícies.

Ao observar os mapas das superfícies das amostras $x = 0_{lp}$, 2_{lp} , 0_l , 2_l , 4_l , 6_l e 9_l é possível notar ranhuras na mesma direção referentes as direções de lixamento e polimento, enquanto as linhas horizontais nos mapas das Figuras 4.5 e 4.6 são artefatos de imagem. Nota-se que as superfícies das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} possuem ranhuras menos evidentes e apresentam menores valores de altura, de até 138,4 nm em $x = 6_{lp}$, quando comparadas as amostras $x = 0_l$ a 9_l , com altura de até 353,1 nm em $x = 4_l$, pois possuem um melhor acabamento superficial devido ao uso da pasta de diamante com granulometria de até $0,25\mu\text{m}$, lhes atribuindo uma superfície menos áspera.

Além disso, para as amostras $x = 2_{lp}$ a 9_{lp} observa-se que o acabamento superficial, lixamento e polimento, revelou ultraestruturas (precipitados) na superfície conforme a adição de Ta, principalmente na amostra com maior quantidade de Ta ($x = 9$) (Figura 4.8). Supõe-se que esses

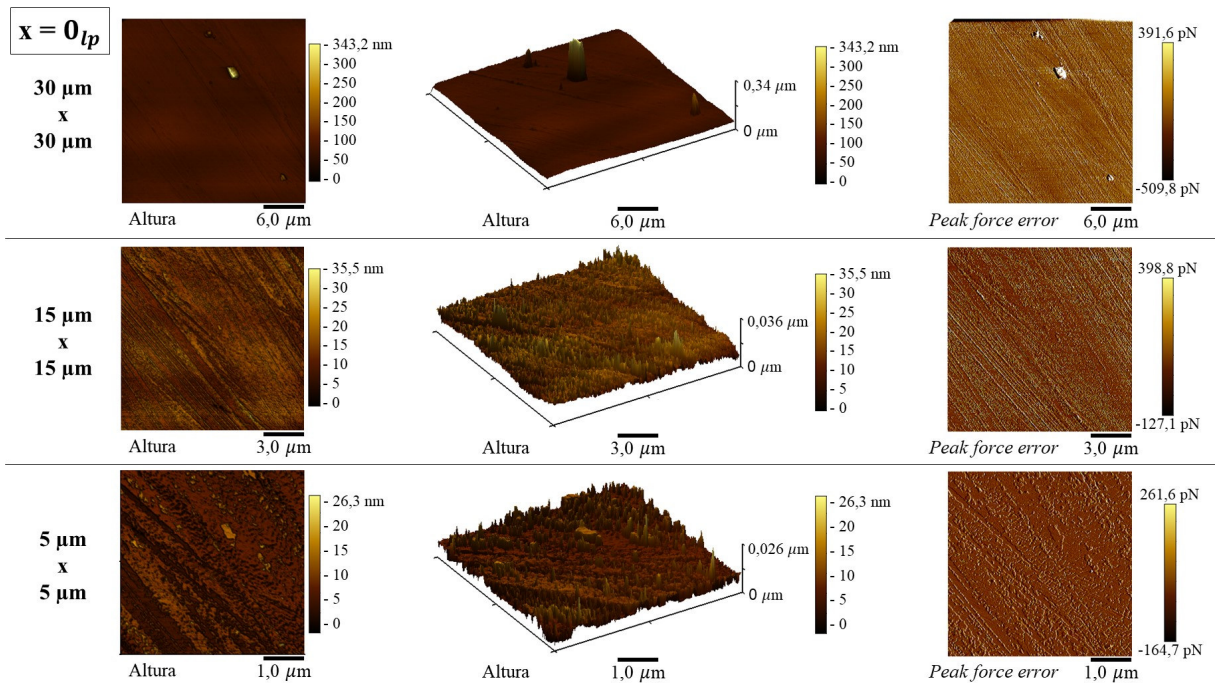


Figura 4.4: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lp}$.

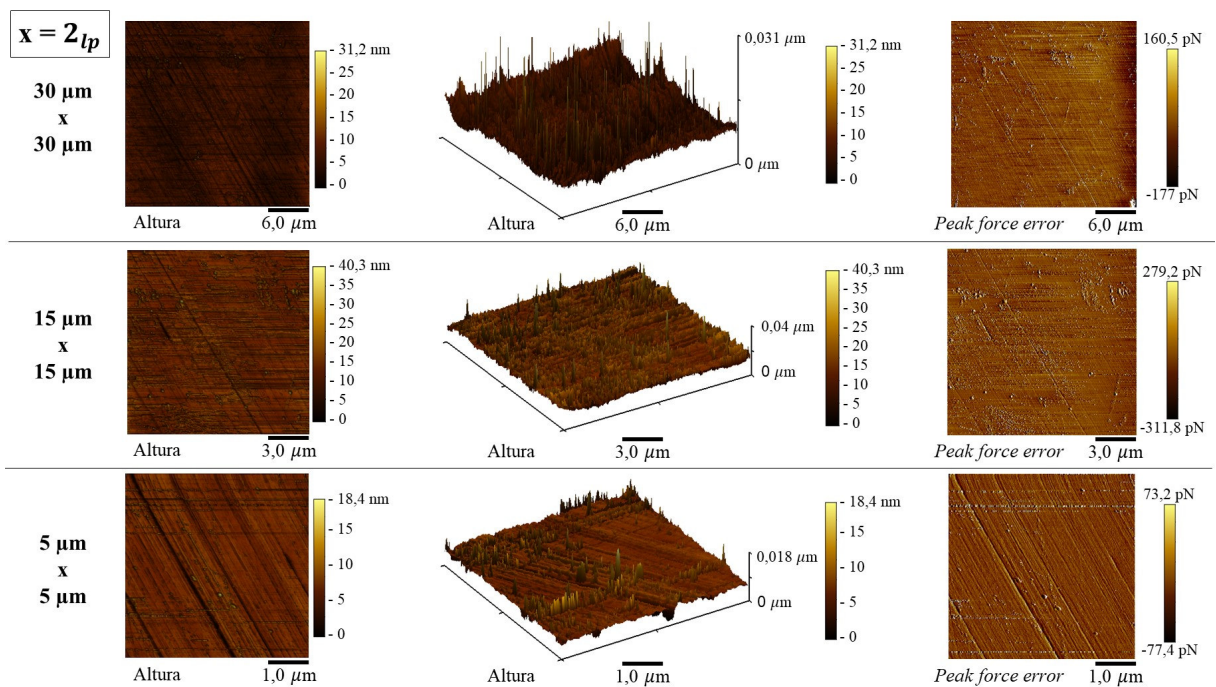


Figura 4.5: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_{lp}$.

precipitados formados com a adição de Ta podem ser atribuídos a nova fase τCoTa identificada no DRX, mostrando mais uma vez que o Ta não foi distribuído totalmente nos alótropos do Co. É interessante ressaltar que a fase τCoTa não foi identificada no DRX da amostra $x = 2$, mas o AFM mostra a formação dos precipitados na mesma, podendo sua concentração nessa liga

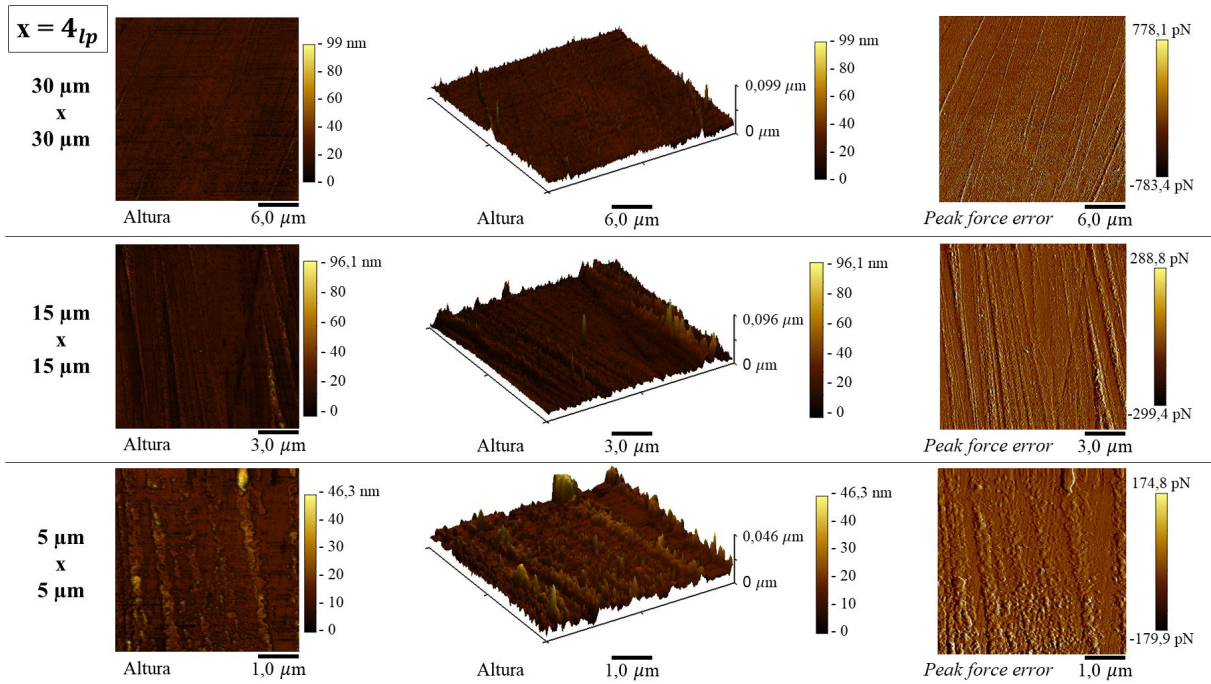


Figura 4.6: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4l_p$.

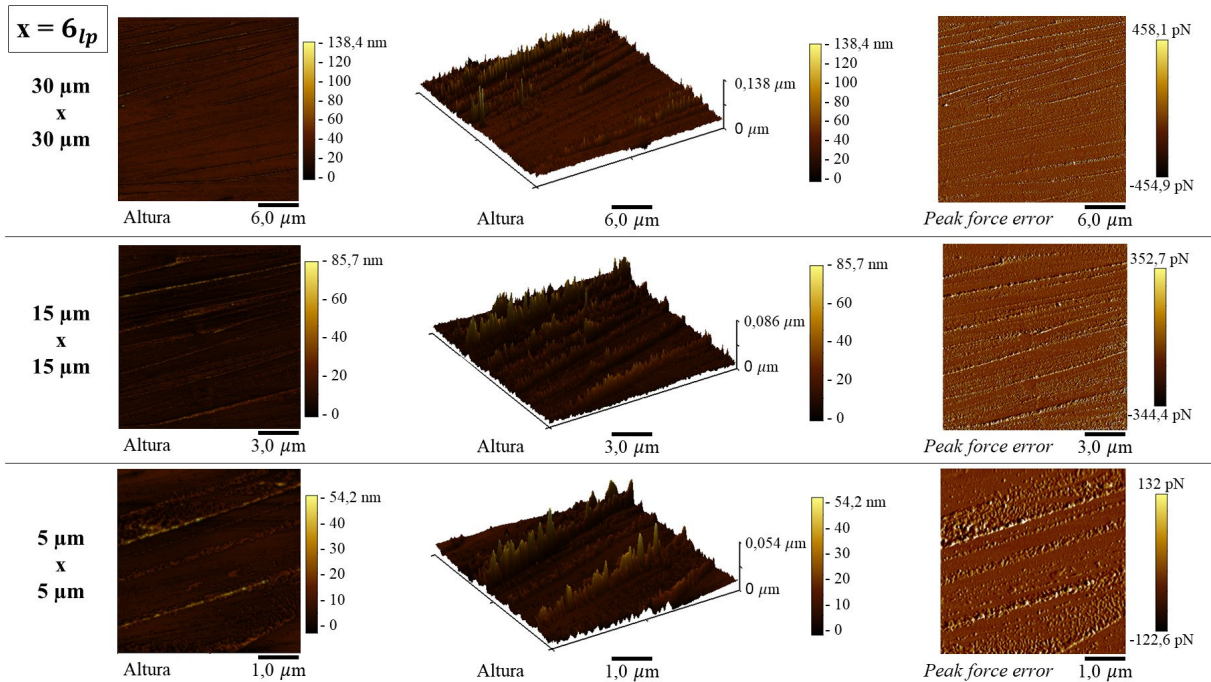


Figura 4.7: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6l_p$.

ser baixa o suficiente de modo que o DRX não tenha a identificado nesta amostra. Além disso, presume-se que esses precipitados não foram observados no grupo de amostras $x = 2l_i$ a $9l_i$ pois o tipo de acabamento superficial impediu a visualização das mesmas com ranhuras profundas.

Uma visualização completa da textura superficial pode ser realizada por meio dos ma-

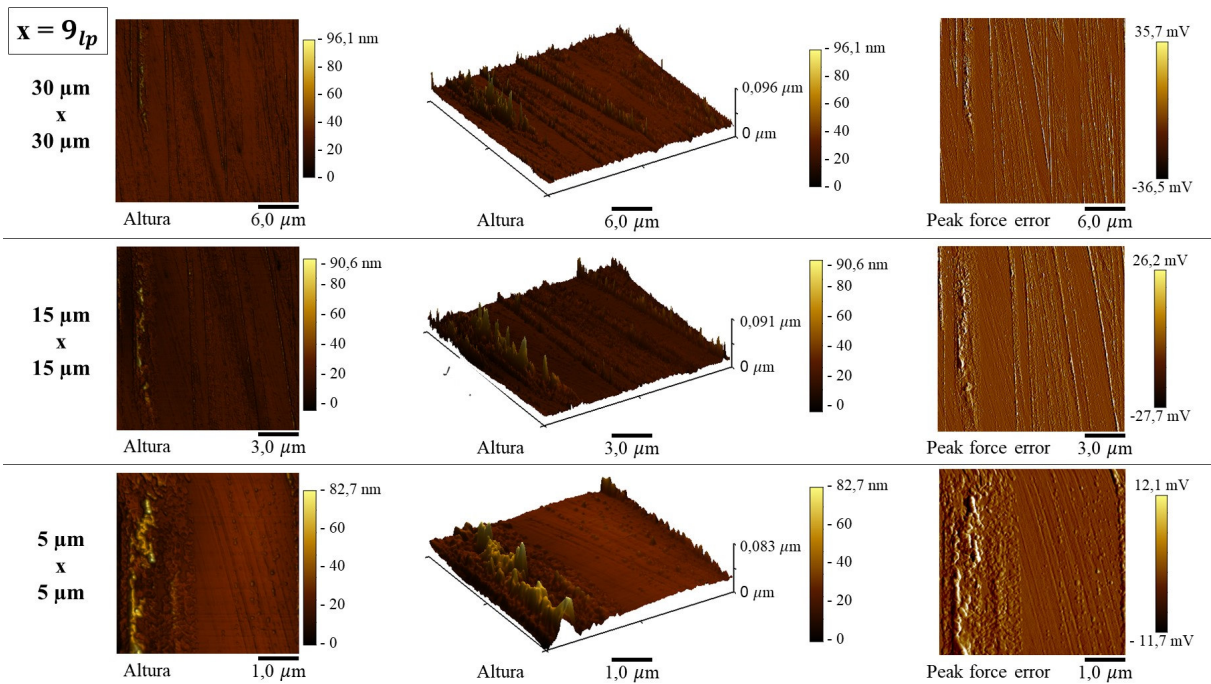


Figura 4.8: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_{lp}$.

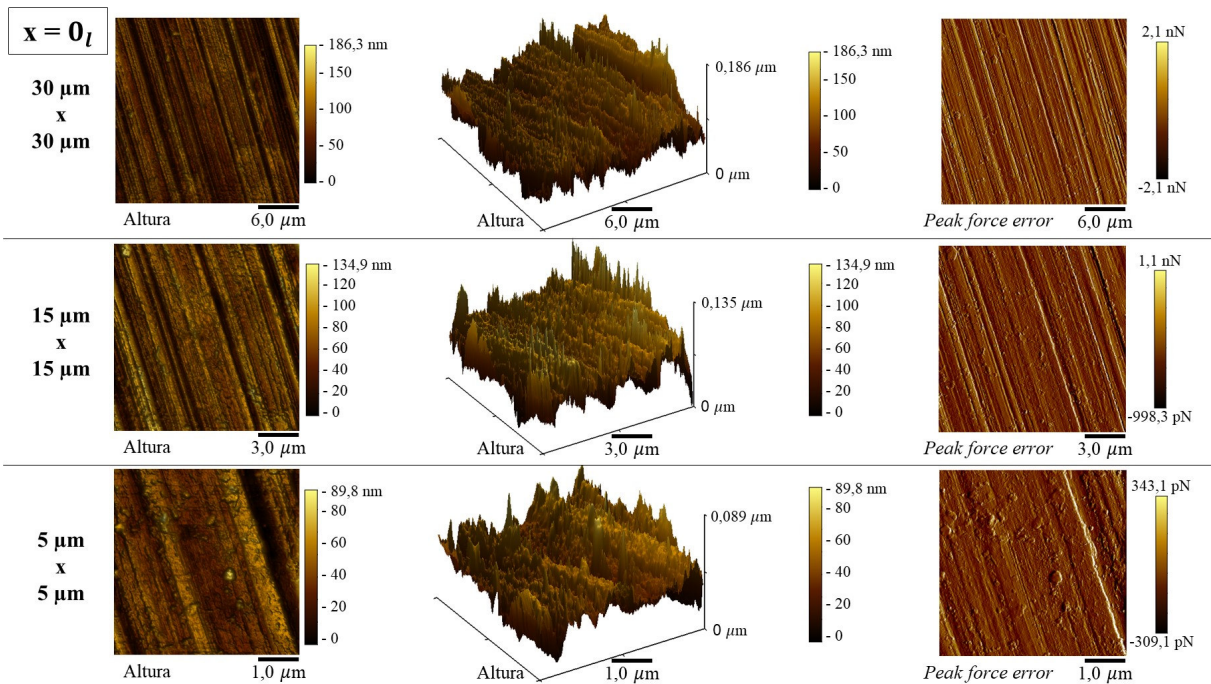


Figura 4.9: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lp}$.

pas de altura e dos valores de rugosidade que mostram o quão áspera a superfície está, pois o seu valor aumenta com esse parâmetro. A Figura 4.14 mostra os valores de rugosidade média quadrática (R_q) obtidos das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} (Figura 4.14 a) e das amostras $x = 0_l$ a 9_l (Figura 4.14 b), descritos estatisticamente nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Confirma-se

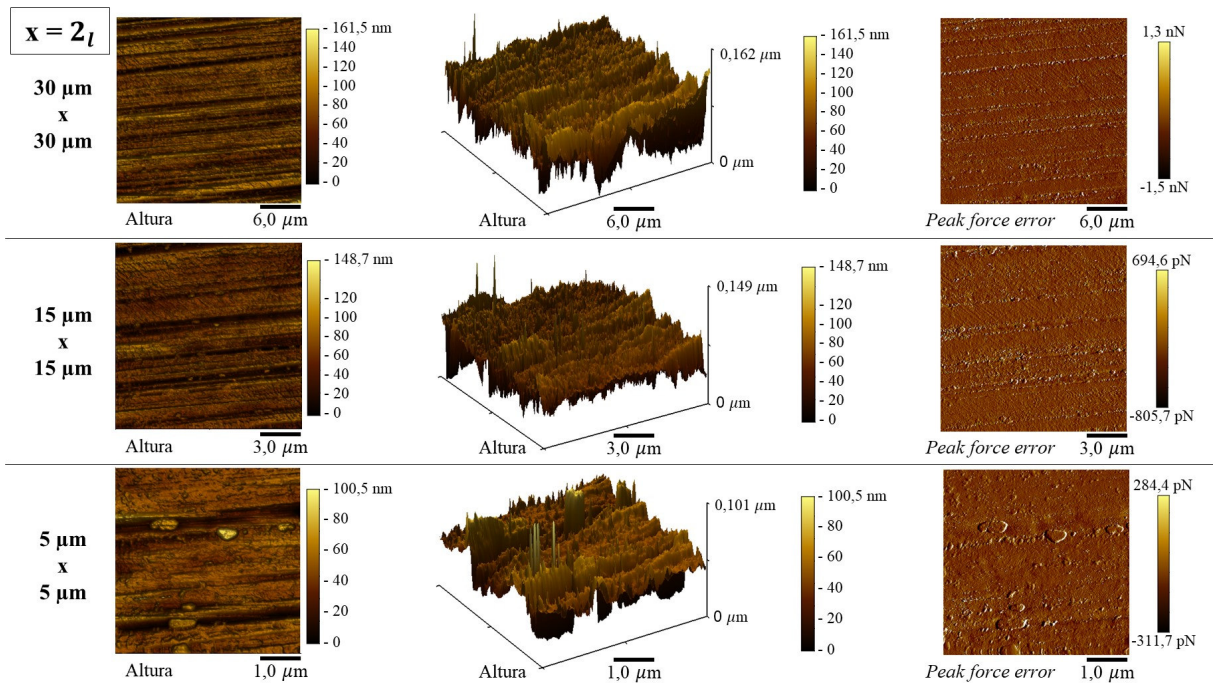


Figura 4.10: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_l$.

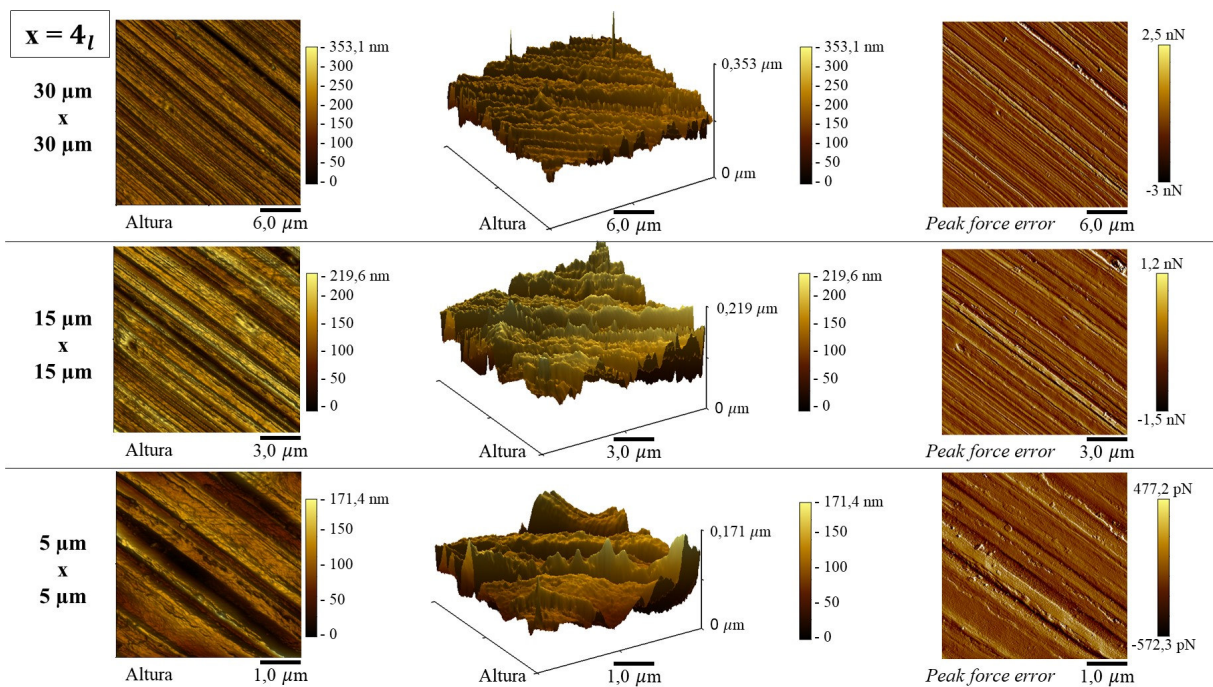


Figura 4.11: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_l$.

com esses dados que as amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} são menos rugosas com valor médio de até 4,94 nm em $x = 0_{lp}$, enquanto as amostras $x = 0_l$ a 9_l chegam a 28,71 nm em $x = 6_l$. Observa-se que o polimento com pasta de diamante, com granulometria de até $0,25 \mu\text{m}$, é eficiente em tornar a superfície menos áspera.

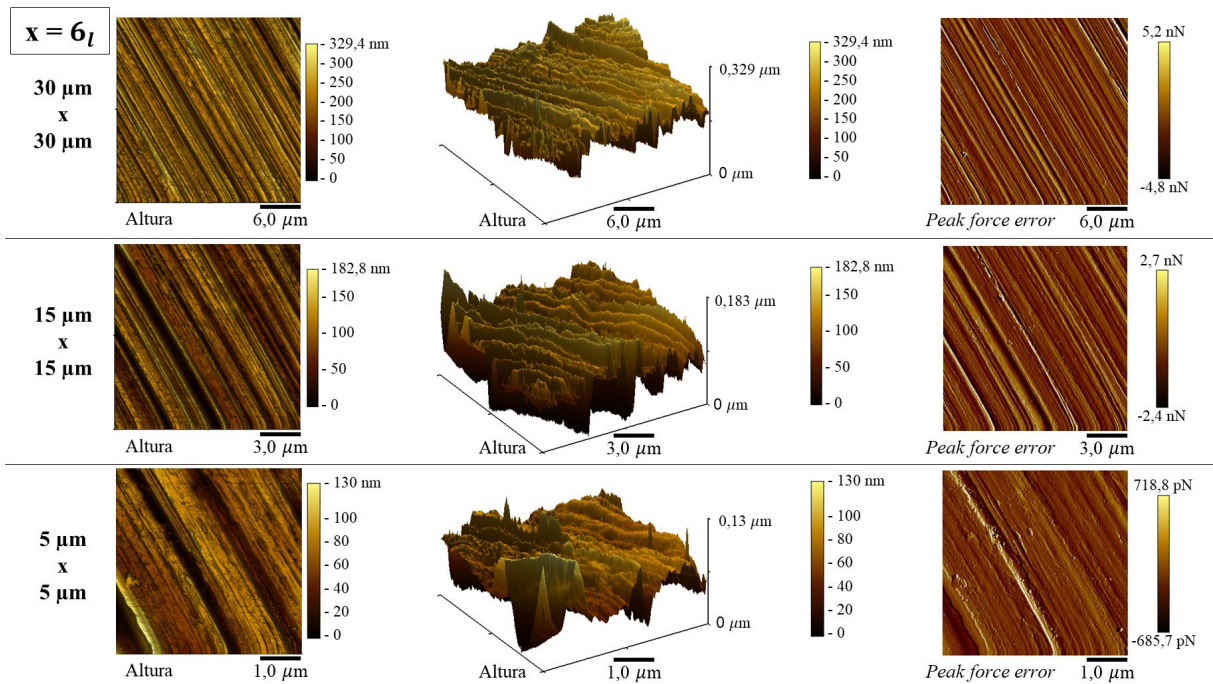


Figura 4.12: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6_l$.

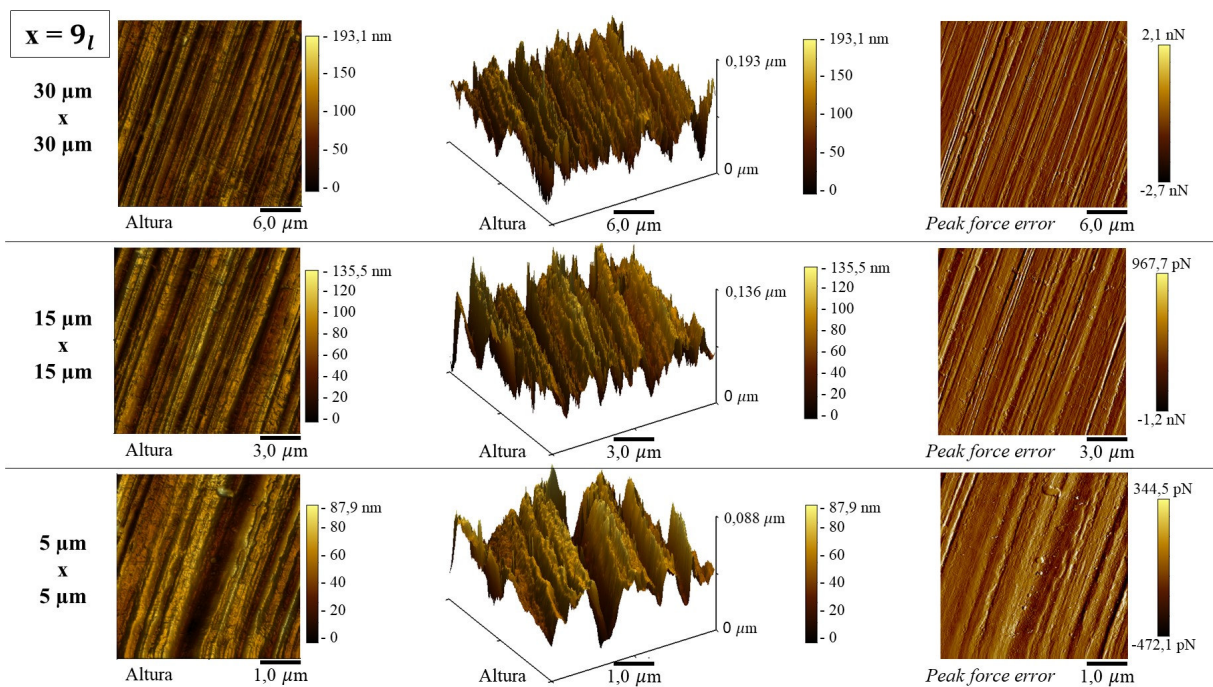


Figura 4.13: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9_l$.

Observa-se na Figura 4.14 o mesmo comportamento da rugosidade (R_q) para ambos os grupos de amostras, maior em $x = 0$ que em $x = 9$, enquanto o grupo $x = 2, 4$ e 6 apresenta R_q crescente a partir de $x = 2$. As caixas de amplitude interquartílica (50 % dos dados) mostram a variabilidade dos dados de R_q aumentando conforme a substituição de Ta por W nas amostras x

= 0_{lp} a 9_{lp} , provavelmente por conta do surgimento dos precipitados, enquanto não há variação considerável nas amostras $x = 0_l$ a 9_l , pois os precipitados não foram revelados nessas superfícies. Enquanto isso, a mesma tendência da R_q para os dois grupos mostram que apesar dos precipitados não serem visíveis nas amostras $x = 0_l$ a 9_l possivelmente podem estar influenciando nos desvios de altura e conseqüentemente na R_q , assim como acontece nas amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Por fim, as barras indicam os valores máximos e mínimos de R_q atingidos para cada amostra.

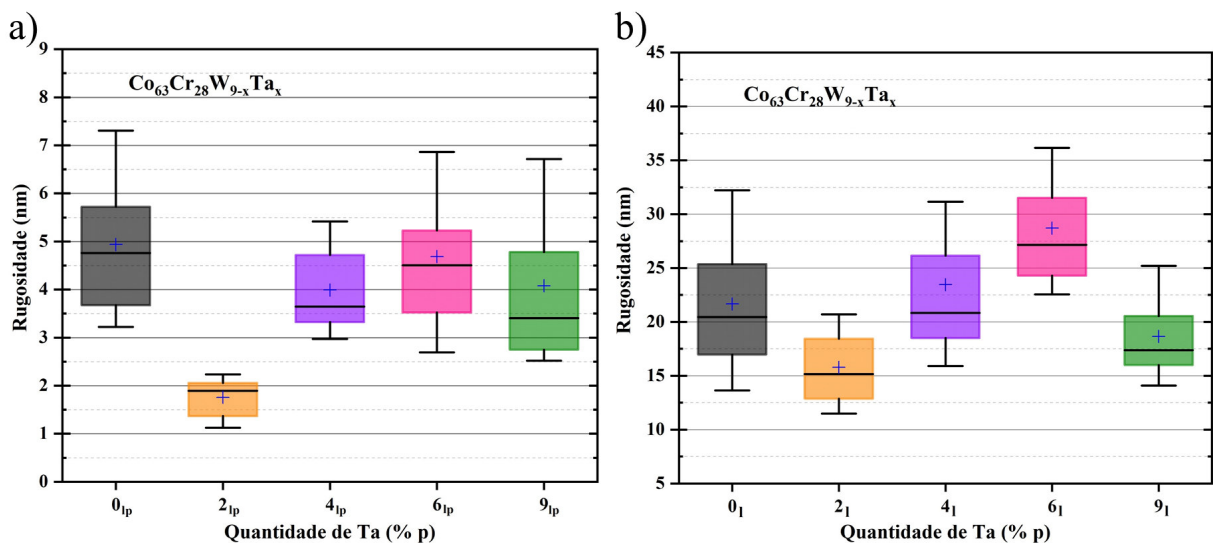


Figura 4.14: Rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . b) amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.

Tabela 4.1: Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.

Quantidade de Ta (% p)	0_{lp}	2_{lp}	4_{lp}	6_{lp}	9_{lp}
Nº de regiões	30	45	45	45	45
Rugosidade (nm)					
Média	4,94	1,76	3,99	4,68	4,08
Desvio padrão	1,53	0,43	0,93	1,72	1,94
Erro padrão da média	0,28	0,06	0,12	0,26	0,29
Mínimo	2,02	1,02	2,81	2,13	2,20
1º quartil	3,67	1,37	3,32	3,52	2,75
Mediana	4,76	1,89	3,65	4,51	3,41
3º quartil	5,72	2,06	4,72	5,23	4,78
Máximo	7,78	2,49	6,79	9,91	9,99

As Tabelas 4.3 e 4.4 mostram os valores de R_q calculados para os mapas inteiros, sem considerar seções $5 \times 5 \mu\text{m}$ de um mesmo mapa. Para a maioria das amostras analisadas os valores de R_q diminuíram em varreduras menores, exceto por $x = 6_{lp}$ e $x = 9_{lp}$. Esses valores

Tabela 4.2: Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.

Quantidade de Ta (% p)	0_l	2_l	4_l	6_l	9_l
Nº de regiões	45	45	45	45	45
Rugosidade (nm)					
Média	21,67	15,79	23,45	28,71	18,64
Desvio padrão	6,79	4,08	8,46	6,19	3,89
Erro padrão da média	1,01	0,61	1,26	0,92	0,58
Mínimo	10,54	9,51	13,16	20,21	13,32
1º quartil	16,97	12,88	18,51	24,29	16
Mediana	20,46	15,15	20,84	27,14	17,38
3º quartil	25,37	18,43	26,15	31,52	20,55
Máximo	37,24	27,68	55,92	51,69	27,37

diminuem em pouca quantidade indicando uma possível regularidade da R_q em regiões menores das superfícies das amostras. Além disso, observa-se a mesma tendência no comportamento da R_q observada nos gráficos da Figura 4.14, com a rugosidade do grupo $x = 2, 4$ e 6 crescente conforme a substituição de W por Ta.

Tabela 4.3: Rugosidade média quadrática calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.

Varredura (μm)	Rugosidade (nm)				
	0_{lp}	2_{lp}	4_{lp}	6_{lp}	9_{lp}
30 x 30	12,97	2,51	5,04	5,34	4,31
15 x 15	2,73	2,20	4,97	6,16	4,57
5 x 5	2,36	1,71	4,48	3,39	4,87

Tabela 4.4: Rugosidade média quadrática calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.

Varredura (μm)	Rugosidade (nm)				
	0_l	2_l	4_l	6_l	9_l
30 x 30	20,61	17	24,45	37,55	21,19
15 x 15	20,37	14,25	20,44	32,35	18,06
5 x 5	17,21	9,56	15,97	20,29	14,18

As Figuras 4.15 a 4.19 e 4.20 a 4.24 mostram mapas de adesão comparados aqueles de altura das amostras lixadas e polidas ($x = 0_{lp}$ a 9_{lp}) e lixadas ($x = 0_l$ a 9_l), respectivamente, ambas sem tratamento termoquímico. Por meio dos mapas de adesão é possível observar a reposta adesiva em diferentes pontos da superfície das amostras à ponta de NiSi utilizada para realização das medidas. Esses mapas mostram que as ranhuras são mais adesivas para os dois grupos, enquanto os precipitados nas amostras $x = 2_{lp}$ a 9_{lp} são menos adesivos.

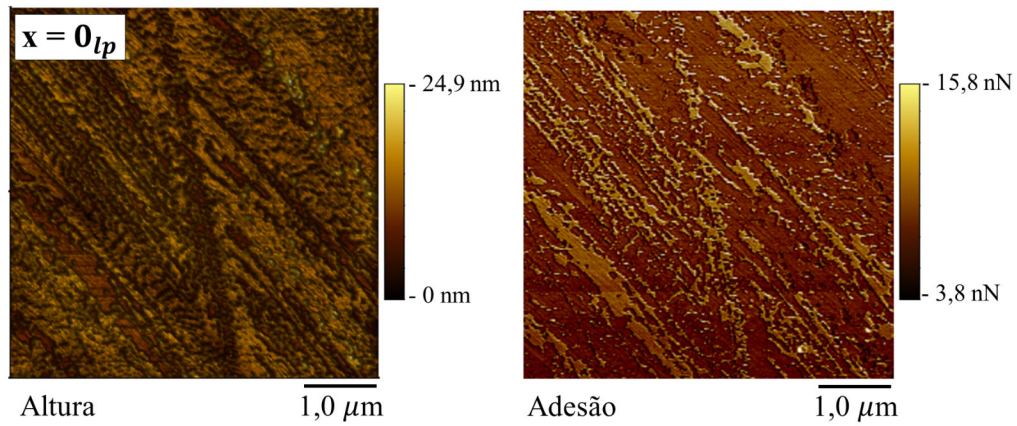


Figura 4.15: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 0_{lp}$.

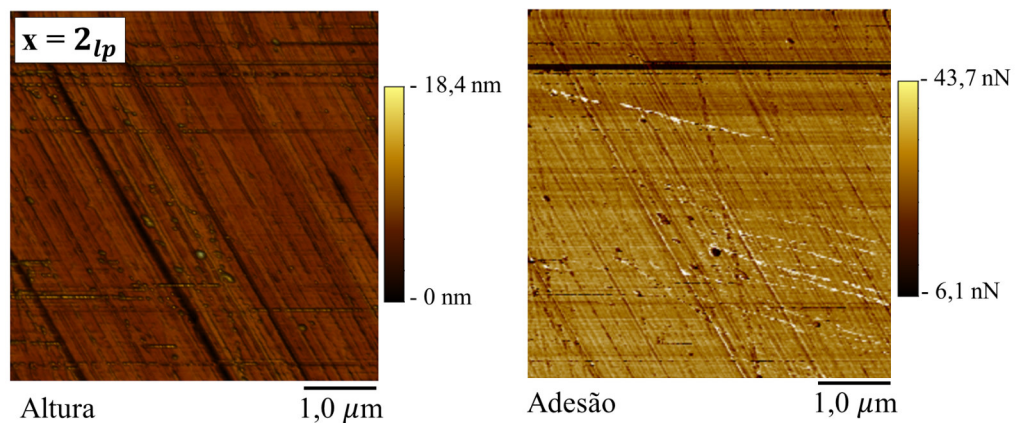


Figura 4.16: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 2_{lp}$.

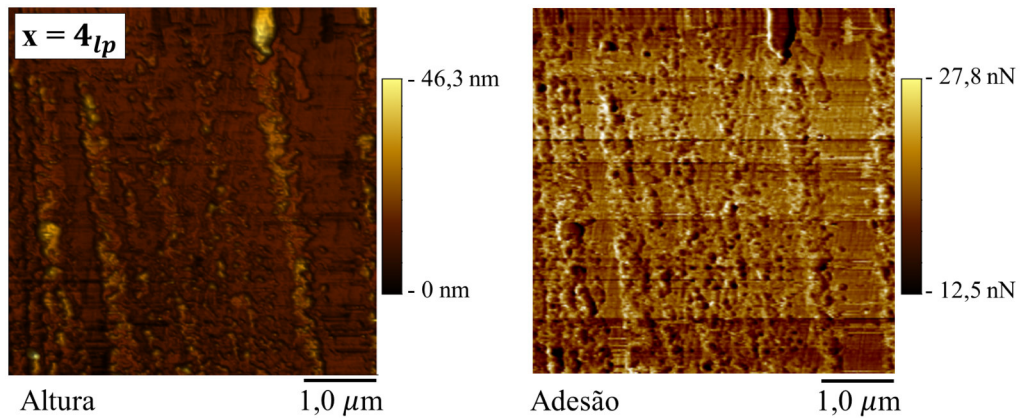


Figura 4.17: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 4_{lp}$.

Os dados de adesão podem ser analisados quantitativamente como mostrado na Figura 4.25 a) ($x = 0_{lp}$ a 9_{lp}) e b) ($x = 0_l$ a 9_l), descritos por dados estatísticos nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente. Obteve-se diferentes respostas adesivas para os dois grupos de amostras, mas permanecendo a mesma tendência para ambos. Analisando cada grupo, as amostras $x = 9_{lp}$ e $x = 9_l$ apresentam os maiores valores de adesão enquanto as amostras $x = 6_{lp}$ e $x = 6_l$ exibem

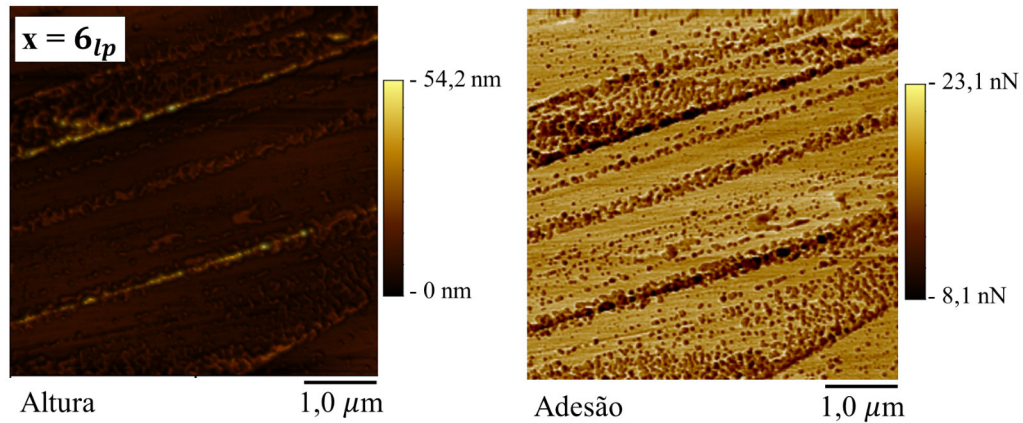


Figura 4.18: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 6_{lp}$.

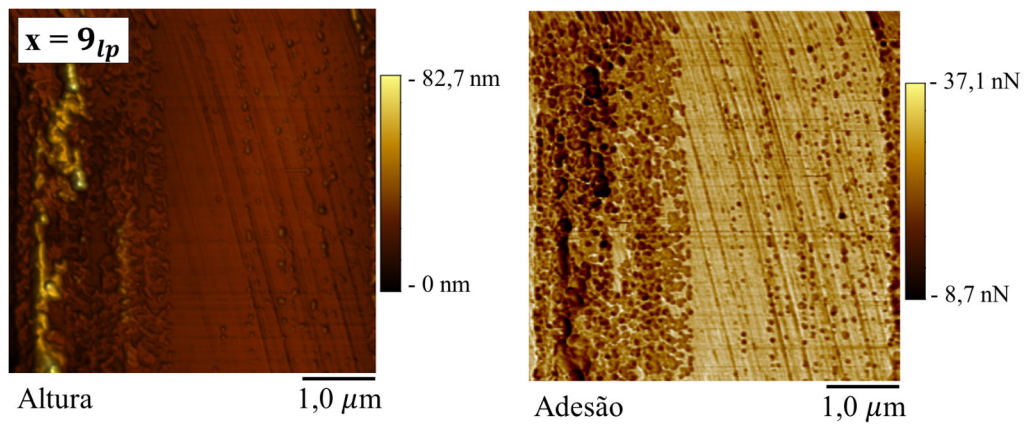


Figura 4.19: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$, da amostra $x = 9_{lp}$.

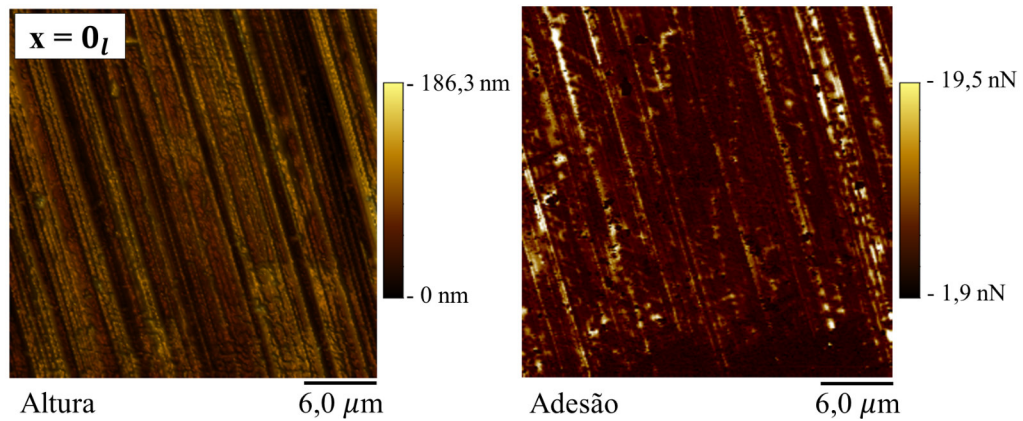


Figura 4.20: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 0_{lp}$.

as maiores variabilidades de dados. É possível que nas ranhuras, causadas pelo acabamento superficial, haja acúmulo de umidade e por isso a adesão seja maior em algumas das ranhuras. A capacidade de uma superfície mais rugosa ($x = 0_{lp}$ a 9_{lp}) em reter umidade é maior que para uma superfície polida ($x = 0_{lp}$ a 9_{lp}) e por isso a interação da ponta com a superfície metálica pode ter sido reduzida nas amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} com a presença da camada de umidade. Além da

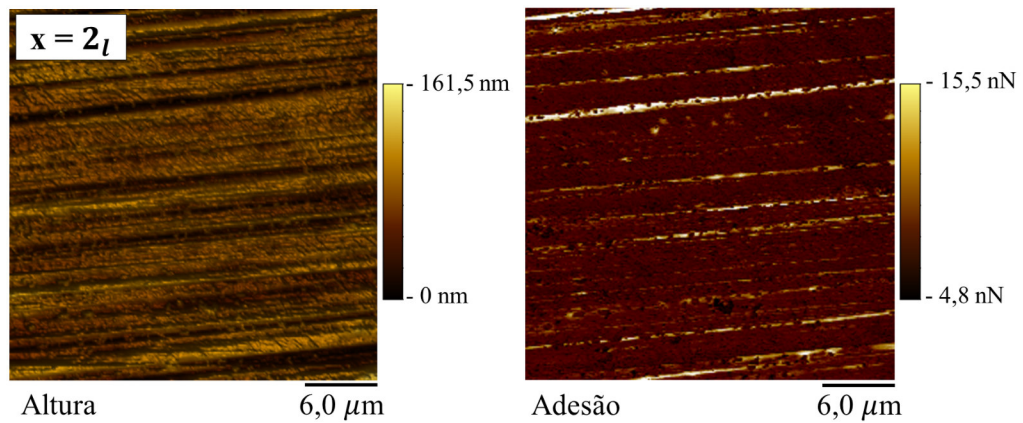


Figura 4.21: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 2_l$.

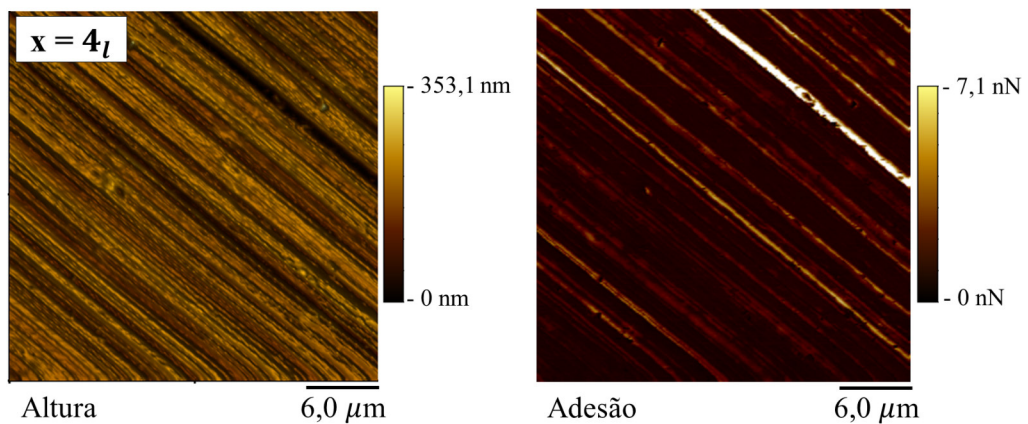


Figura 4.22: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 4_l$.

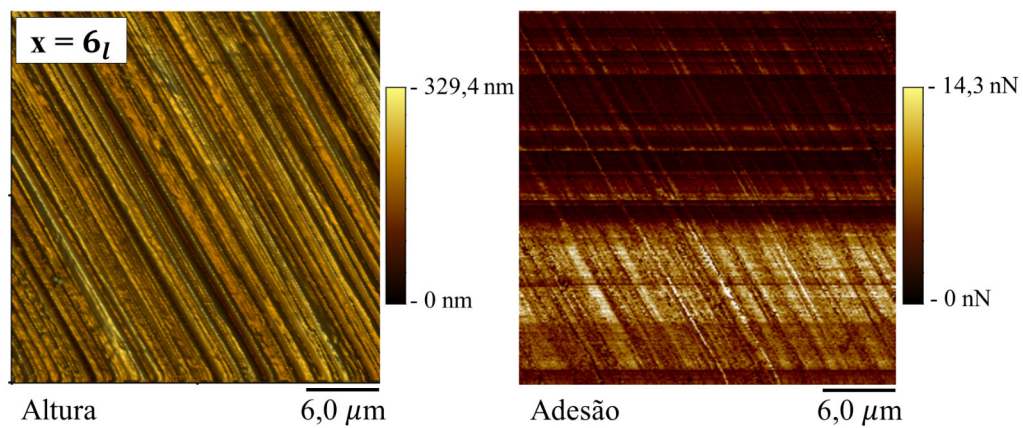


Figura 4.23: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras $30 \times 30 \mu\text{m}$, da amostra $x = 6_l$.

molhabilidade, fatores como a afinidade da sonda com as superfícies das amostras e a distribuição de cargas nas superfícies das amostras podem estar afetando a resposta adesiva. Por isso, caracterizações elétricas são necessárias para uma análise completa.

Portanto, observa-se neste caso que as amostras mais rugosas se apresentaram menos adesivas. Destaca-se o lixamento como o acabamento superficial mais eficiente em tornar a su-

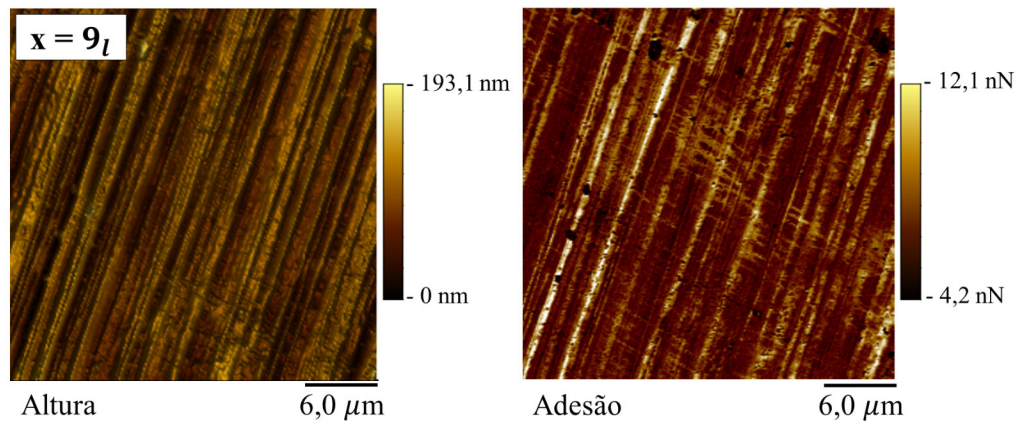


Figura 4.24: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varreduras 30 x 30 μm , da amostra $x = 9_l$.

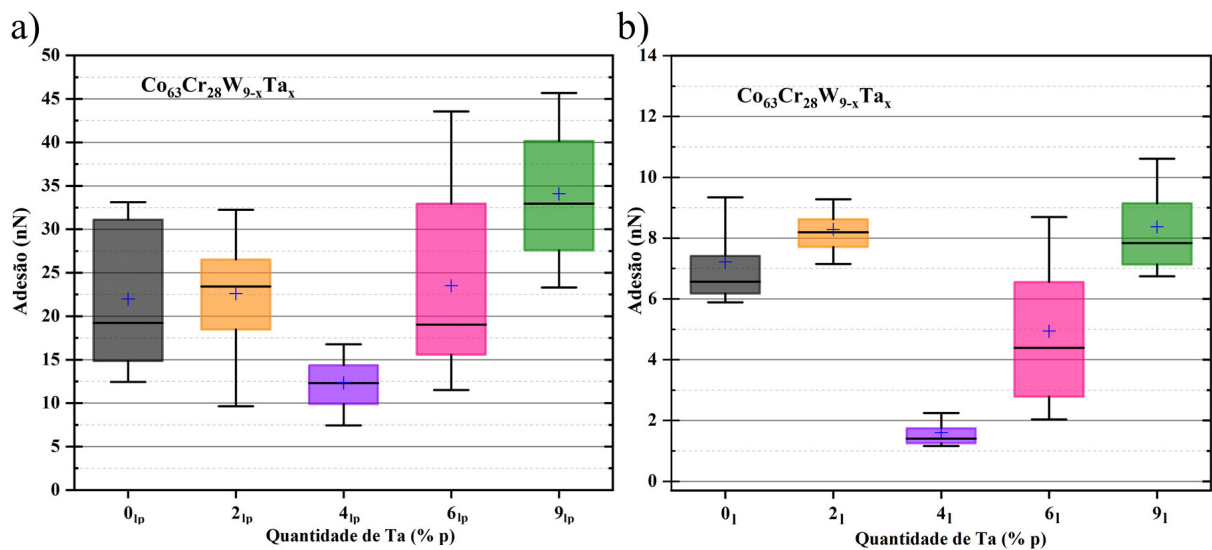


Figura 4.25: Adesão calculada a partir dos mapas de 30 x 30 μm . a) amostras $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} . b) amostras $x = 0_l$ a 9_l .

Tabela 4.5: Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de 30 x 30 μm das amostra $x = 0_{lp}$ a 9_{lp} .

Quantidade de Ta (% p)	0_{lp}	2_{lp}	4_{lp}	6_{lp}	9_{lp}
N° de regiões	131.072	196.608	196.608	196.608	196.608
Adesão (nN)					
Média	21,97	22,59	12,33	23,49	34,08
Desvio padrão	8,43	8,33	3,59	11,76	9,19
Erro padrão da média	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02
Mínimo	0	2,07	2,89	3,27	2,79
1° quartil	14,84	18,45	9,89	15,58	27,59
Mediana	19,22	23,42	12,30	19,02	32,96
3° quartil	31,11	26,52	14,36	32,95	40,16
Máximo	66,86	54,65	60,31	54,83	68,82

perfície destas amostras mais rugosas quando comparado ao processo de lixamento e polimento com pasta de diamante de até 0,25 μm . Nesta pesquisa, é de interesse amostras com rugosidades compatíveis para aplicação biomédica, a fim de promover melhor ancoragem óssea.

Tabela 4.6: Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostra $x = 0_l$ a 9_l .

Quantidade de Ta (% p)	0_l	2_l	4_l	6_l	9_l
N° de regiões	196.608	196.608	196.608	196.608	196.608
Adesão (nN)					
Média	7,21	8,29	1,60	4,94	8,37
Desvio padrão	2,01	1,23	0,64	2,66	1,78
Erro padrão da média	0,01	0	0	0,01	0
Mínimo	2,55	2,62	0,04	0	3,02
1° quartil	6,18	7,71	1,25	2,79	7,13
Mediana	6,57	8,19	1,40	4,39	7,84
3° quartil	7,42	8,62	1,75	6,56	9,15
Máximo	24,96	28,65	10,41	21,79	20,28

4.2 Propriedade bioativa

Até o momento não se conhece um valor ideal de rugosidade que favoreça a bioatividade, mas sabe-se que superfícies com rugosidade média quadrática em torno de $1 \mu\text{m}$ promoveram melhor retenção óssea [58–60]. Com base nisso, escolheu-se utilizar o acabamento superficial de lixamento nas amostras para o estudo da bioatividade, já que as medidas de AFM mostraram superfícies mais rugosas nas amostras apenas lixadas. Nesta seção, apresenta-se os resultados obtidos, antes e após a imersão em SBF, das amostras lixadas sem e com tratamento termoquímico da superfície, $x = 0_l$ a 9_l e $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} , respectivamente.

4.2.1 Difração de raios X antes da imersão em SBF

Os difratogramas obtidos para a série de amostras, em formato *bulk*, com tratamento termoquímico da superfície ($x = 0_{lt}$ a 9_{lt}) antes da imersão em SBF, são mostrados na Figura 4.26. O DRX das amostras sem tratamento termoquímico ($x = 0_l$ a 9_l) antes da imersão em SBF foi apresentado na Figura 4.1. De acordo com a busca feita nas bases de dados cristalográficos, pôde-se constatar que os picos identificados com figuras geométricas são característicos da composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa), enquanto os outros picos surgem em virtude do tratamento termoquímico, característicos das fases tetragonal do $\text{Ta}_{1,1}\text{O}_{1,05}$ (ρTaO) com grupo espacial $\text{P4}/\text{mmm}$ [92] e cúbica do $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (σCaTaO) com grupo espacial Fd-3mS [93]. Além disso, observa-se que a intensidade dos picos da fase σCaTaO aumentam para as amostras com maiores quantidades de Ta e a fase ρTaO surge apenas na amostra $x = 9_{lt}$, enquanto isso a $x = 6_{lt}$ não apresenta esses óxidos cristalinos.

Como visto na Figura 4.26, os picos do σCaTaO ficaram mais evidentes nas amostras

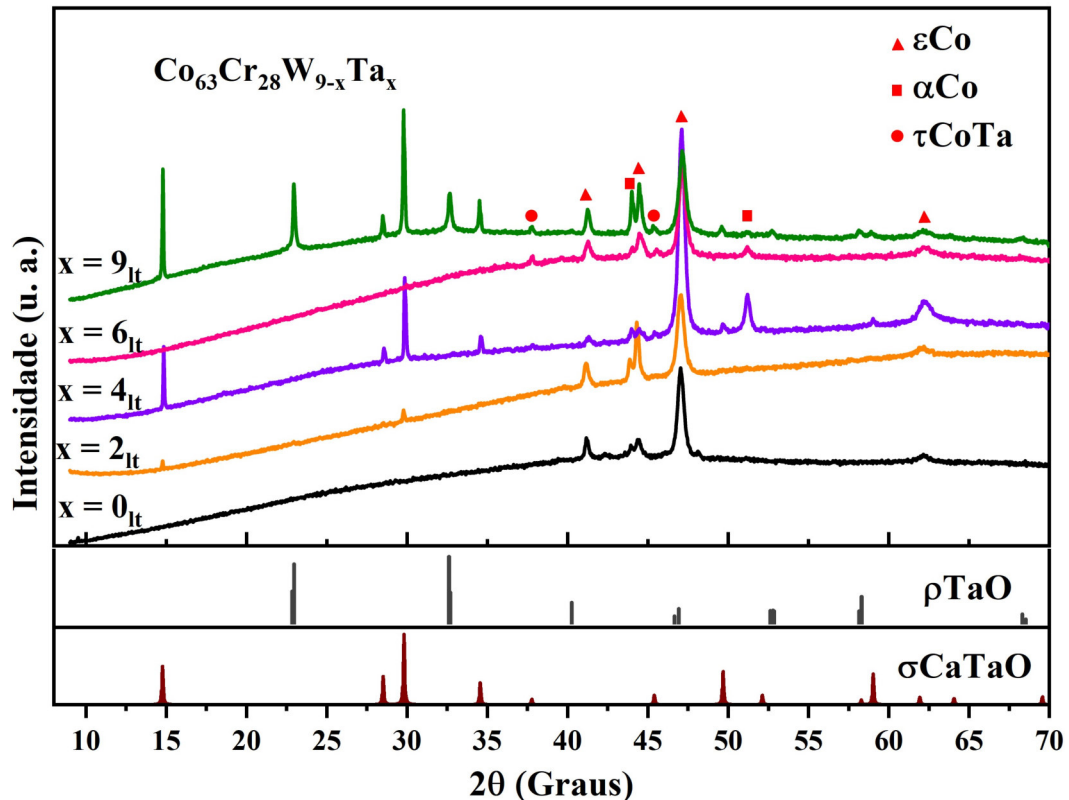


Figura 4.26: Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_{lt}$, 2_{lt} , 4_{lt} , 6_{lt} e 9_{lt} em comparação as posições (2θ) de reflexões das fases obtidas pelo tratamento termoquímico da superfície (ρTaO e σCaTaO). As figuras geométricas em vermelho indicam os picos característicos das fases de composição das amostras (ϵCo , αCo e τCoTa).

com maiores quantidades de Ta, atrelado a amostras com maiores quantidades da fase de τCoTa . Sugere-se então que o tratamento termoquímico foi mais efetivo na formação de óxido de tântalo e tantalato de cálcio na amostra $x = 9_{lt}$, por a mesma fornecer maiores quantidades de Ta suscetíveis a oxidação. Além disso, não podemos deixar de citar a possível influência de orientação preferencial na intensidade destes picos. As amostras $x = 0_{lt}$ e $x = 6_{lt}$ não exibem picos de óxidos cristalinos, mostrando apenas as fases de composição das ligas. Visto que todas as amostras passaram pelo mesmo tratamento termoquímico, atribui-se uma possível formação de óxido amorfo em $x = 0_{lt}$ e 6_{lt} , não identificado pelo DRX.

A formação destes óxidos de Ta são essenciais no fornecimento de grupos Ta-OH após a imersão em SBF como visto na literatura para o Ta^[28] e também como observado para os óxidos de Ti na formação de grupos Ti-OH após a imersão em SBF para o Ti^[74]. Acredita-se então na formação do grupo Ta-OH nas amostras $x = 2_{lt}$ a 9_{lt} quando imersas em SBF e na nucleação de HA nas mesmas.

4.2.2 Microscopia de força atômica antes da imersão em SBF

As Figuras 4.27 a 4.31 mostram os mapas de altura e os de *deflection/error* para as amostras lixadas e com tratamento termoquímico ($x = 0_{lt}$ a 9_{lt}), enquanto os mapas topográficos das amostras lixadas e sem tratamento termoquímico ($x = 0_l$ a 9_l) foram apresentados nas Figuras 4.9 a 4.13.

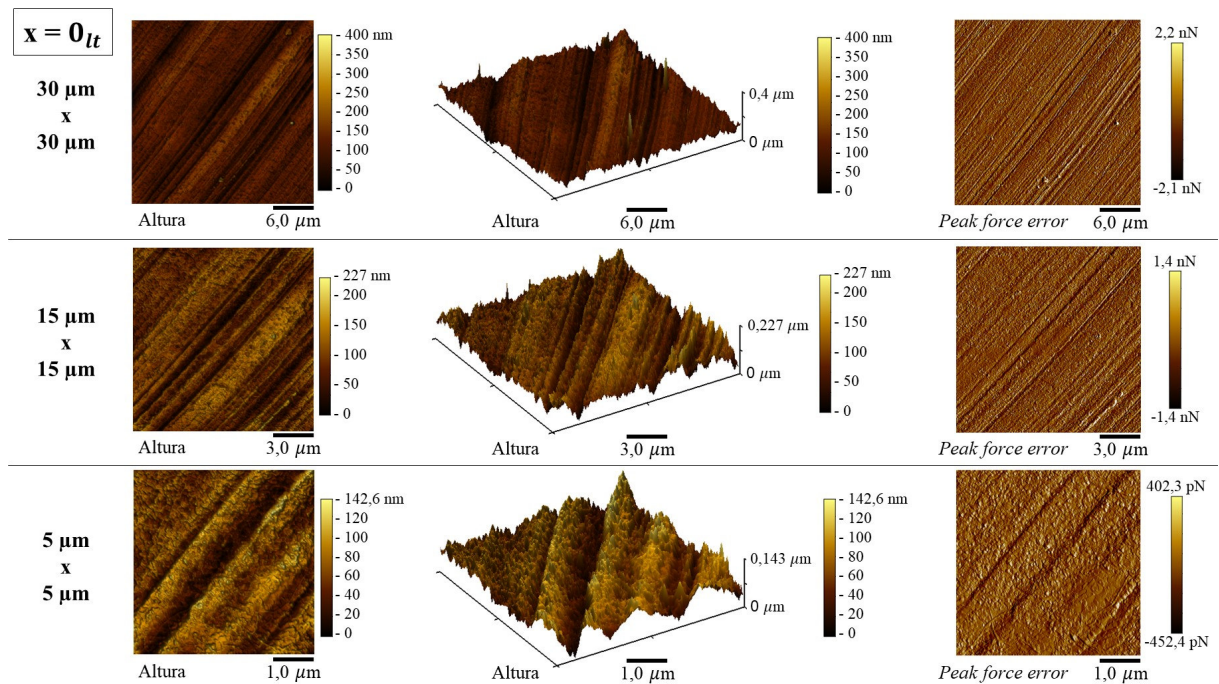


Figura 4.27: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 0_{lt}$.

Observa-se que as amostras apresentaram superfícies com a formação de cristais em formato de pirâmides em razão do tratamento termoquímico nas amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} . As amostras $x = 0_{lt}$ e 6_{lt} apresentam ranhuras provenientes do lixamento, a amostra $x = 0_{lt}$ exibe uma estrutura de rede resultante do tratamento sobre estas ranhuras, enquanto a amostra $x = 9_{lt}$ além dos cristais contém grãos circulares. As amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} não apresentaram as ranhuras, e por terem sido submetidas ao mesmo lixamento, acredita-se que o tratamento termoquímico recobriu-as com os cristais emergindo da base. Observa-se que a base da amostra $x = 0_{lt}$ sem a influência de óxidos de Ta é diferente por apresentar a rede, enquanto as amostras $x = 2_{lt}$ a 9_{lt} exibem estruturas com formatos dos cristais como apresentado na Figura 4.32.

A única semelhança entre as superfícies das amostras lixadas e sem tratamento ($x = 0_l$ a $x = 9_l$) e das amostras lixadas e com tratamento ($x = 0_{lt}$ a $x = 9_{lt}$) está na presença das ranhuras resultante do lixamento. Enquanto isso, o surgimento dos cristais está de acordo com o DRX que mostrou picos característicos de óxidos de Ta apenas nas amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} e os grãos

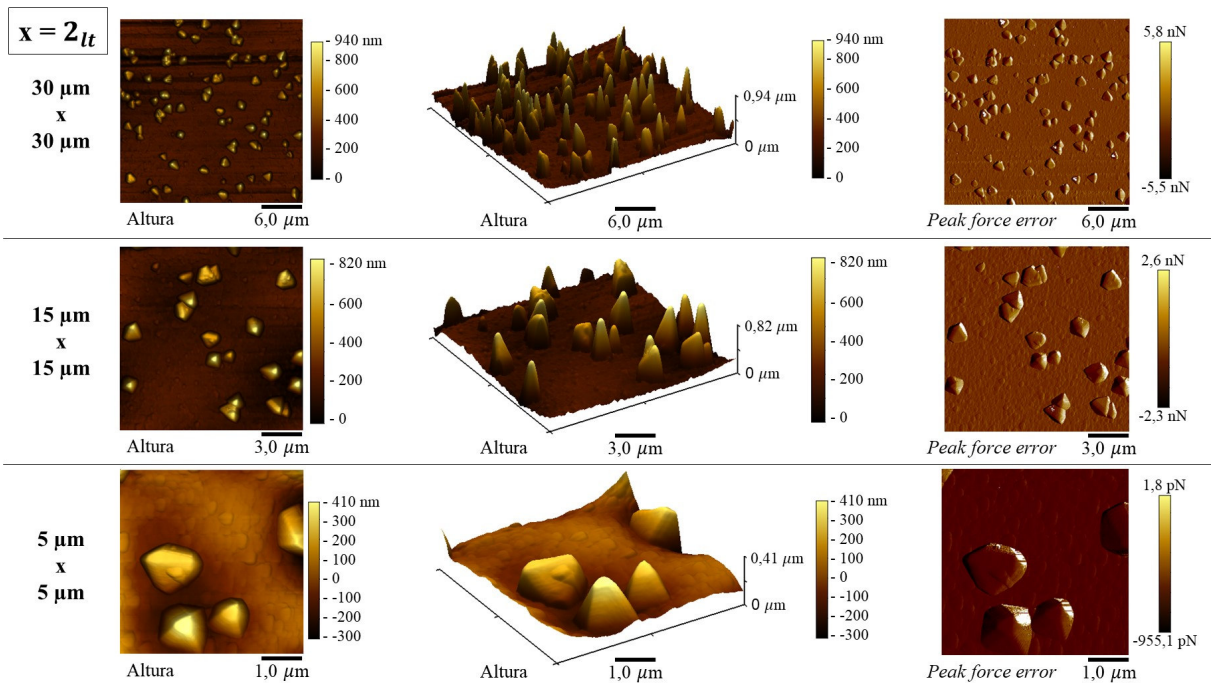


Figura 4.28: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 2_{lt}$.

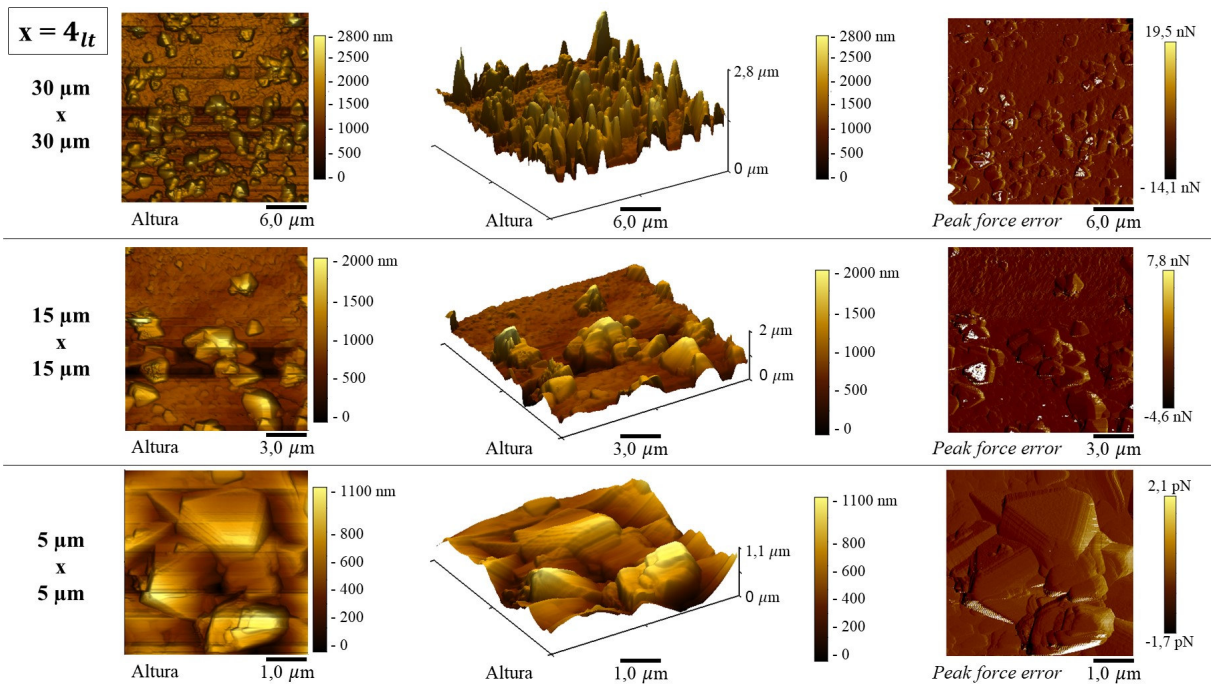


Figura 4.29: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 4_{lt}$.

circulares que surgiram apenas na amostra $x = 9_{lt}$ única que apresentou a fase ρTaO . Além disso, apesar do DRX das amostras $x = 0_{lt}$ e 6_{lt} não identificarem a presença de óxidos cristalinos, a Figura 4.32 mostra que essas superfícies foram modificadas pelo tratamento e podem apresentar óxidos amorfos não identificados pelo DRX.

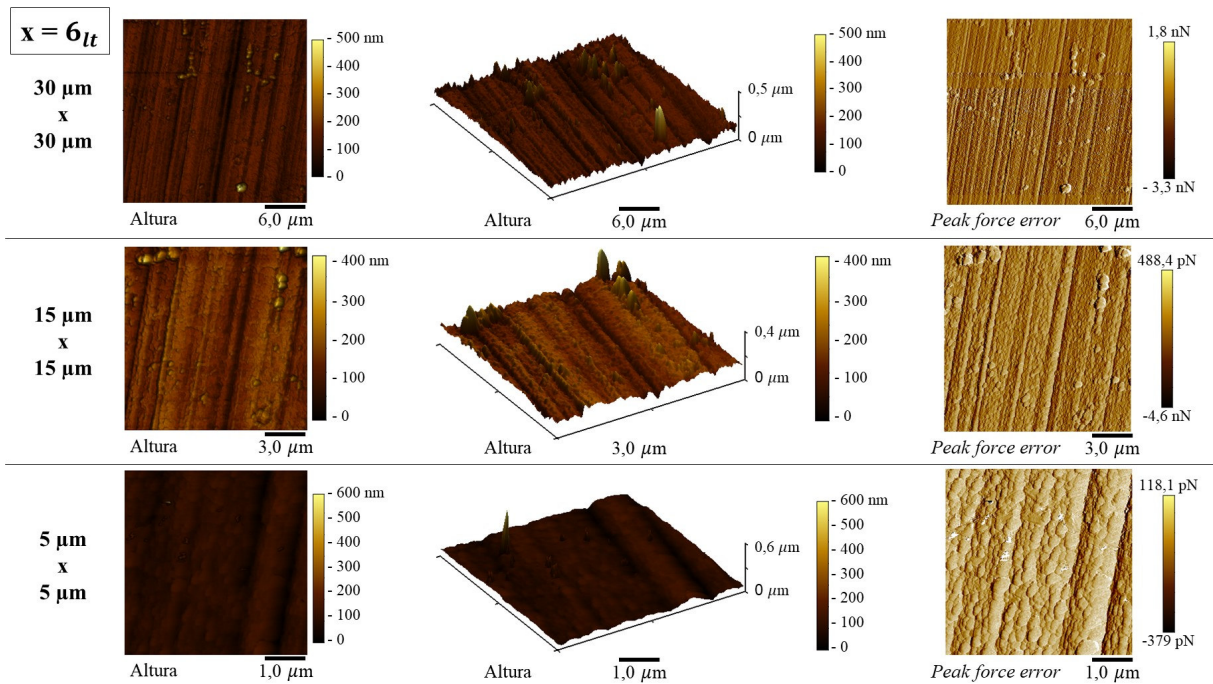


Figura 4.30: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 6l_t$.

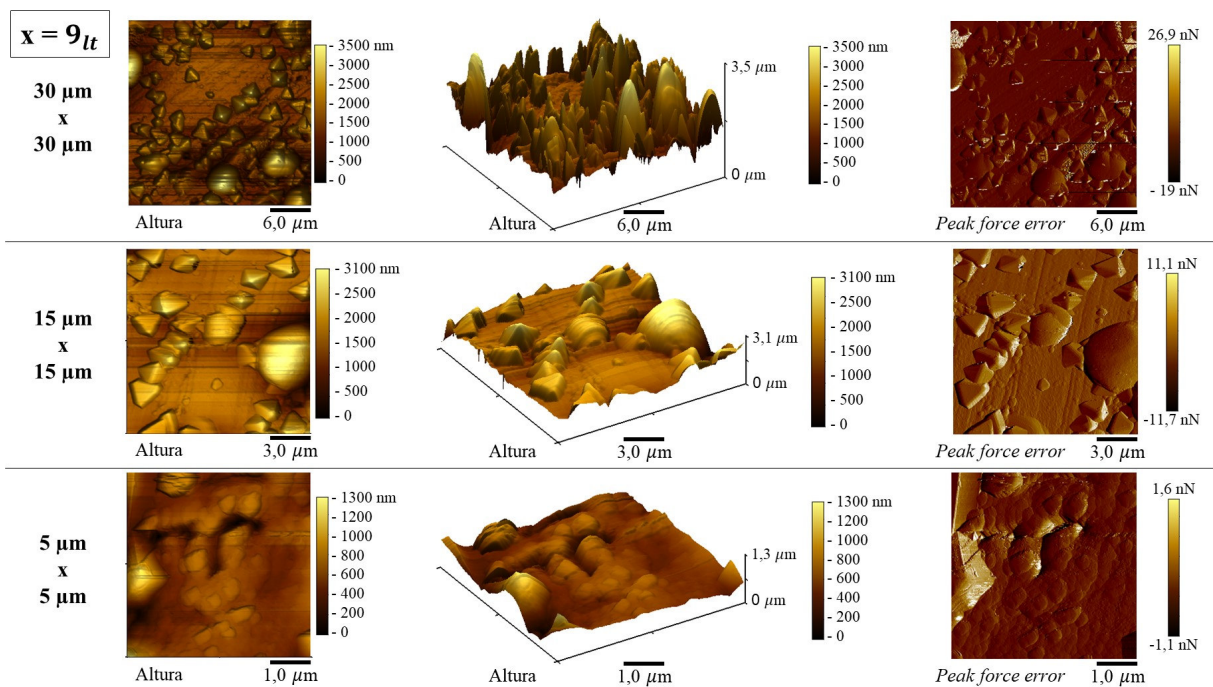


Figura 4.31: Mapas de altura (2D e 3D) e *deflection/error* com varreduras de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ da amostra $x = 9l_t$.

A fim de analisar os cristais que surgiram utilizou-se o programa *Gwydion* para medir a distribuição de altura e o raio equivalente (r_{eq}) dos cristais formados pelo tratamento termoquímico. Os dados são apresentados na Figura 4.33. Conforme o aumento dos óxidos de Ta, os valores crescentes de desvio padrão (ω) indicam que as alturas dos cristais estão mais dispersas

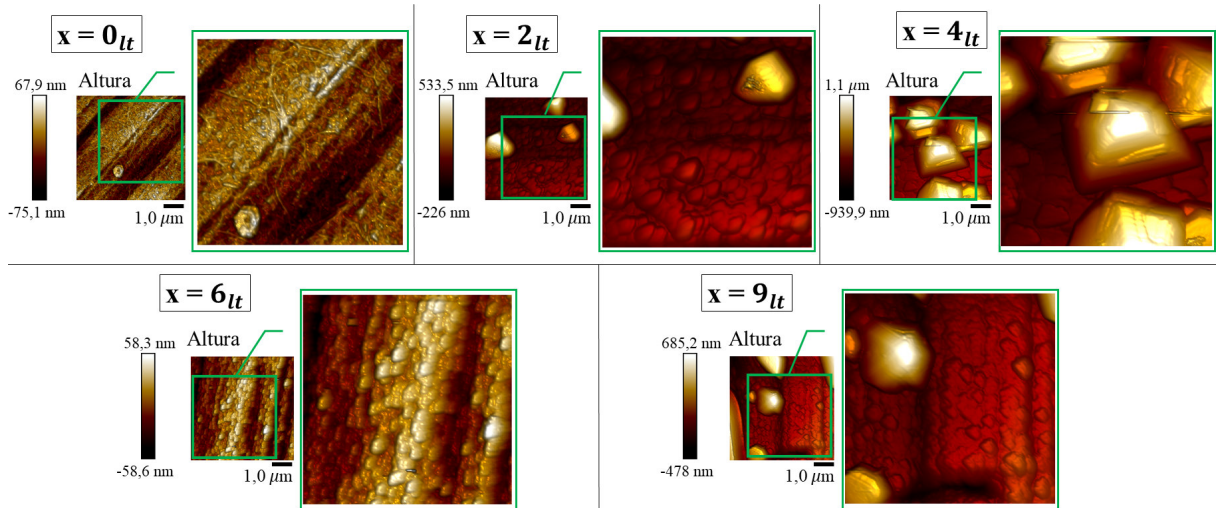


Figura 4.32: Mapas de altura 2D com varredura $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} mostrando as estruturas formadas na base da superfície devido ao tratamento termoquímico.

em torno da média. O número de cristais em função do r_{eq} mostra que as superfícies apresentaram cristais com diferentes valores de raios. Além disso, foram detectados cristais com raios crescentes nas amostras $x = 2_{lt}$ a 9_{lt} de até $0,921 \mu\text{m}$ para $x = 2_{lt}$, $1,228 \mu\text{m}$ para $x = 4_{lt}$ e $1,414 \mu\text{m}$ para $x = 9_{lt}$. Além disso, na amostra $x = 9_{lt}$ os grãos circulares apresentaram raios entre $0,274 \mu\text{m}$ e $3,509 \mu\text{m}$. Esses dados corroboram com os de DRX na suposição de que as amostras com maiores quantidades de Ta (principalmente a $x = 9_{lt}$) exibem maiores concentrações de tantalato de cálcio e óxido de Ta, por meio da promoção de cristais com altura e raio maiores, durante o tratamento termoquímico. Acredita-se que podem estar relacionados a promoção de maiores quantidades de grupos Ta-OH nas superfícies após a imersão em SBF.

A Figura 4.34 mostra os valores de rugosidade média quadrática (R_q) das amostras $x = 0_l$ a 9_l (Figura 4.34 a)) e das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} (Figura 4.34 b)), descritos estatisticamente nas Tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente. Observa-se que o tratamento foi eficiente em aumentar a rugosidade das amostras devido o surgimento dos cristais, já que as amostras $x = 0_{lt}$ e 6_{lt} , sem a presença dos cristais, apresentaram R_q na mesma faixa das amostras sem tratamento ($x = 0_l$ a 9_l), em torno de 25 nm. As demais se apresentam acima dessa faixa, chegando a até 412,6 nm de R_q médio em $x = 9_{lt}$. Destaca-se a influência das fases ρTaO e σCaTaO no aumento da rugosidade.

A Tabela 4.9 mostra os valores de rugosidade (R_q) calculados para os mapas inteiros, sem considerar seções $5 \times 5 \mu\text{m}$ de um mesmo mapa. Observa-se que os valores de R_q diminuíram em varreduras menores, alcançado menores rugosidades nas varreduras $5 \times 5 \mu\text{m}$. Ao analisar a rugosidade para as mesmas varreduras observa-se o aumento da rugosidade conforme o aumento

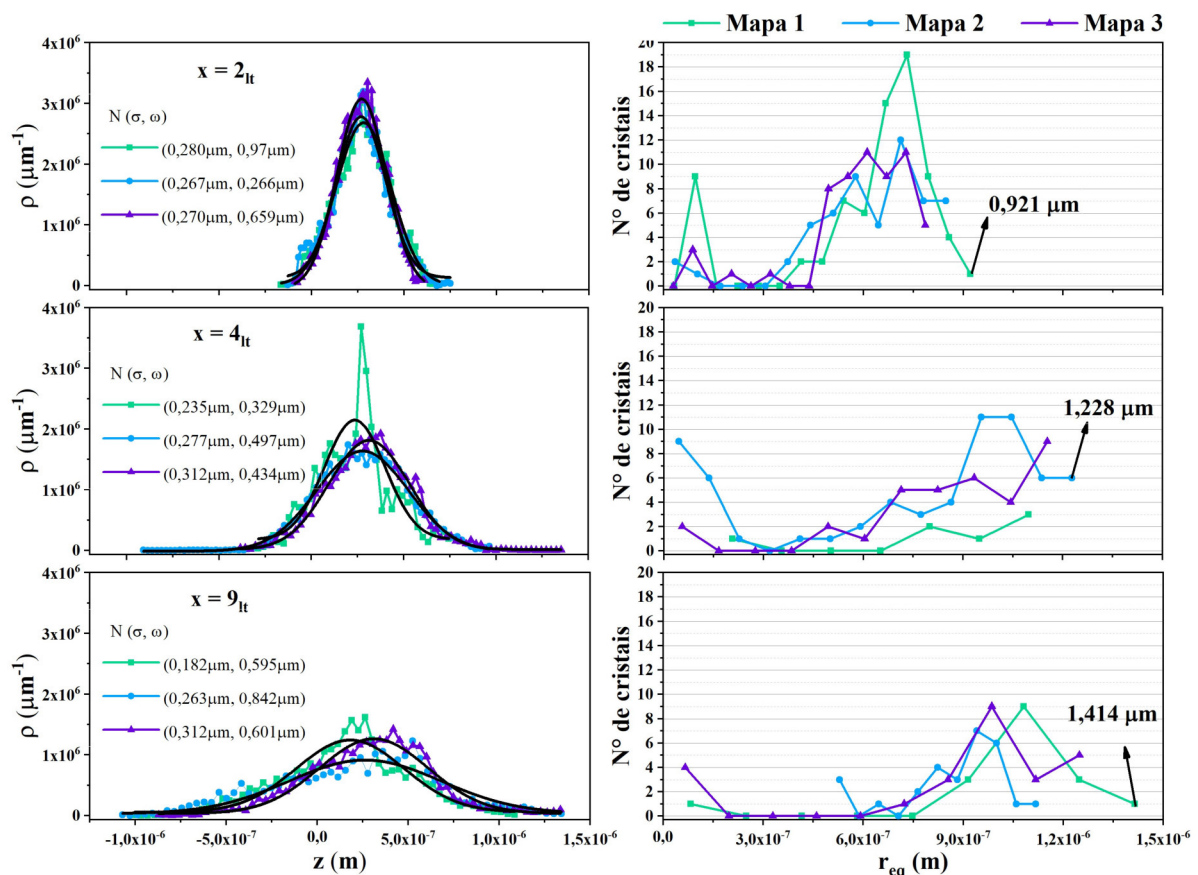


Figura 4.33: Distribuição de altura e raio equivalente (r_{eq}) dos cristais das amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. Os mapas 1, 2 e 3 são os três mapas de altura, varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, obtidos para cada uma das amostras. Os parâmetros (N) que definem a função de distribuição são a média (σ) e o desvio padrão (ω) mostrados ao lado das curvas.

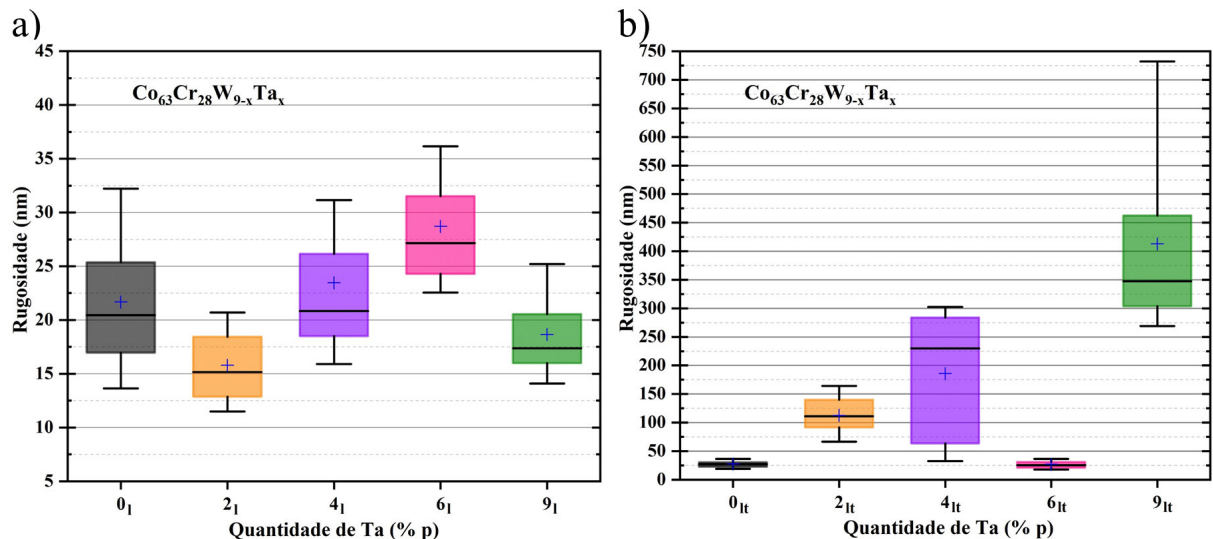


Figura 4.34: Rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_l$ a 9_l . b) amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.

dos óxidos de Ta, exceto pela amostra $x = 6_{lt}$ que como mostrado anteriormente não apresentou a formação dos cristais, reduzindo consideravelmente a rugosidade.

Tabela 4.7: Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_l$ a 9_l . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.

Quantidade de Ta (% p)	0_l	2_l	4_l	6_l	9_l
Nº de regiões	45	45	45	45	45
Rugosidade (nm)					
Média	21,67	15,79	23,45	28,71	18,64
Desvio padrão	6,79	4,08	8,46	6,19	3,89
Erro padrão da média	1,01	0,61	1,26	0,92	0,58
Mínimo	10,54	9,51	13,16	20,21	13,32
1º quartil	16,97	12,88	18,51	24,29	16
Mediana	20,46	15,15	20,84	27,14	17,38
3º quartil	25,37	18,43	26,15	31,52	20,55
Máximo	37,24	27,68	55,92	51,69	27,37

Tabela 4.8: Descrição dos dados estatísticos de rugosidade média quadrática com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos em regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ nos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$.

Quantidade de Ta (% p)	0_{lt}	2_{lt}	4_{lt}	6_{lt}	9_{lt}
Nº de regiões	45	45	45	45	45
Rugosidade (nm)					
Média	27,27	112,37	185,68	26,94	412,6
Desvio padrão	6,03	34,66	108,56	9,31	168,89
Erro padrão da média	0,89	5,61	16,18	1,39	25,18
Mínimo	15,59	13,08	18,47	12,49	163,7
1º quartil	22,68	91,62	63,55	21,07	303,9
Mediana	27,26	111,2	229,8	25,28	347,5
3º quartil	30,36	139,9	283,8	31,03	462,6
Máximo	39,69	187,7	319	70,64	816,9

Tabela 4.9: Valores da rugosidade média quadrática calculados a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$, $15 \times 15 \mu\text{m}$ e $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Obs.: os valores de R_q foram medidos nos mapas por completo.

Varredura (μm)	Rugosidade (nm)				
	0_{lt}	2_{lt}	4_{lt}	6_{lt}	9_{lt}
30 x 30	31,12	114,86	334,89	29,88	513,83
15 x 15	30,47	109,64	188,65	25,55	400,5
5 x 5	18,73	95,96	150,99	18,58	113,72

As Figuras 4.35 a 4.39 mostram os mapas de adesão com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, em comparação a aqueles mapas de altura das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} . Observa-se que as respostas adesivas são maiores nos pontos mais altos dos cristais em $x = 2_{lt}$ a 9_{lt} , exceto por $x = 0_{lt}$ que apresentou comportamento de adesão não atrelado a altura, com o comportamento adesivo em formato de ondas, também vistos na $x = 6_{lt}$. Em particular, a $x = 6_{lt}$, mesmo não apresentando os cristais exibe adesão nos pontos mais altos dos grãos da base, enquanto que os grãos circulares da $x = 9_{lt}$ apresentaram adesão menor em sua superfície quando comparados aos cristais.

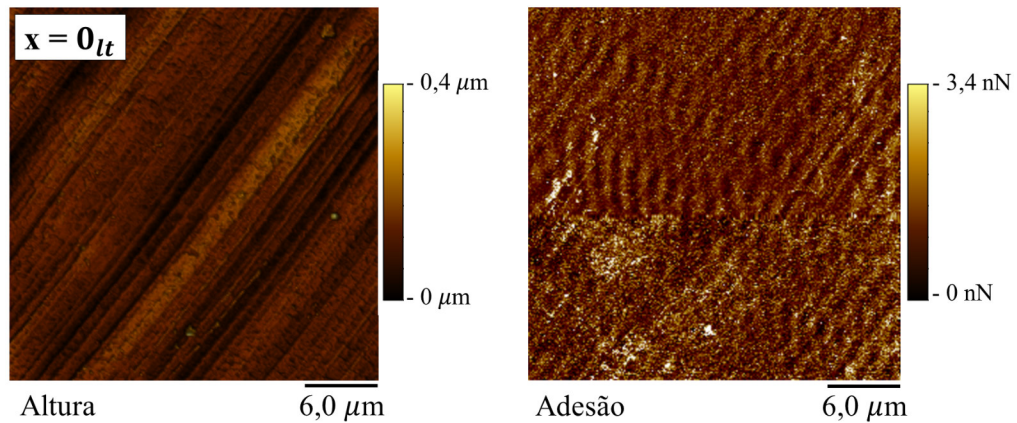


Figura 4.35: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura 30 x 30 μm, para a amostra $x = 0_{lt}$.

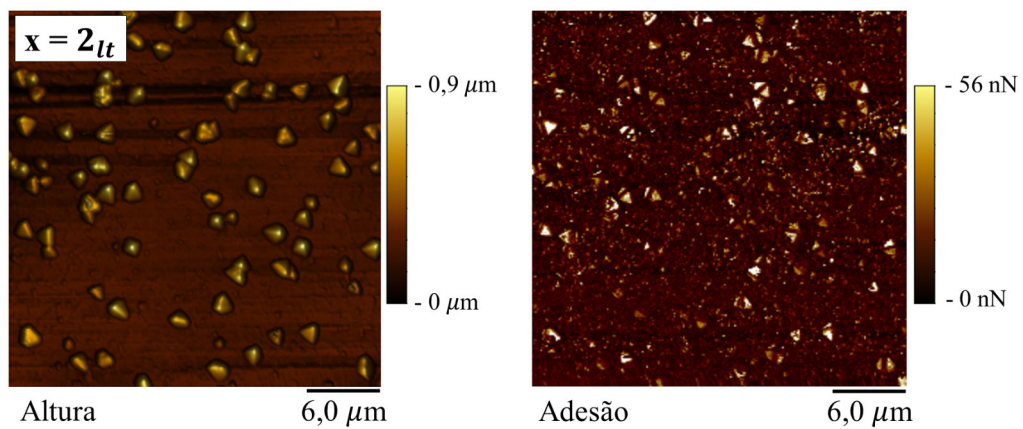


Figura 4.36: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura 30 x 30 μm, para a amostra $x = 2_{lt}$.

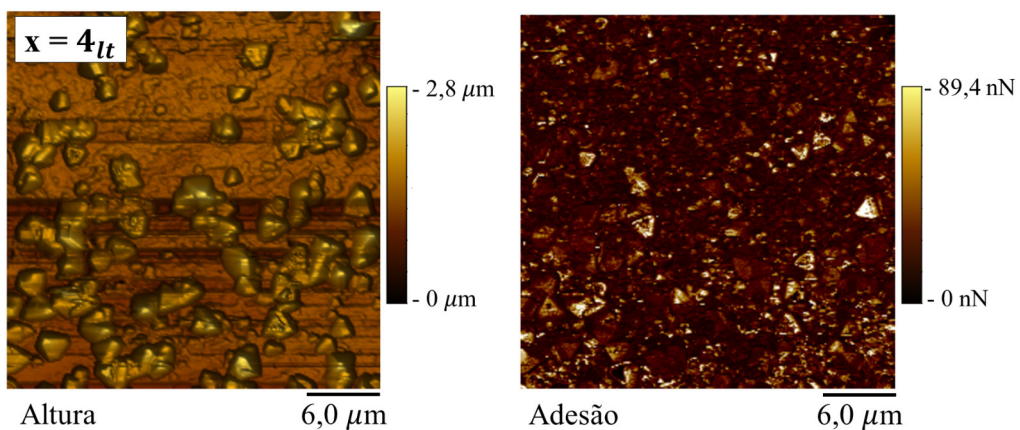


Figura 4.37: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura 30 x 30 μm, para a amostra $x = 4_{lt}$.

A Figura 4.40 mostra os dados de adesão das amostras $x = 0_l$ a 9_l (Figura 4.40 a) e das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} (Figura 4.40 b)), descritos estatisticamente nas Tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente. Nota-se que a adesão das amostras que passaram pelo mesmo acabamento superficial (lixamento) aumentou naquelas em que há os cristais provenientes do tratamento termoquímico, com valor médio de até 19,91 nN em $x = 4_{lt}$. Quanto as amostras $x = 0_{lt}$ e 6_{lt} ,

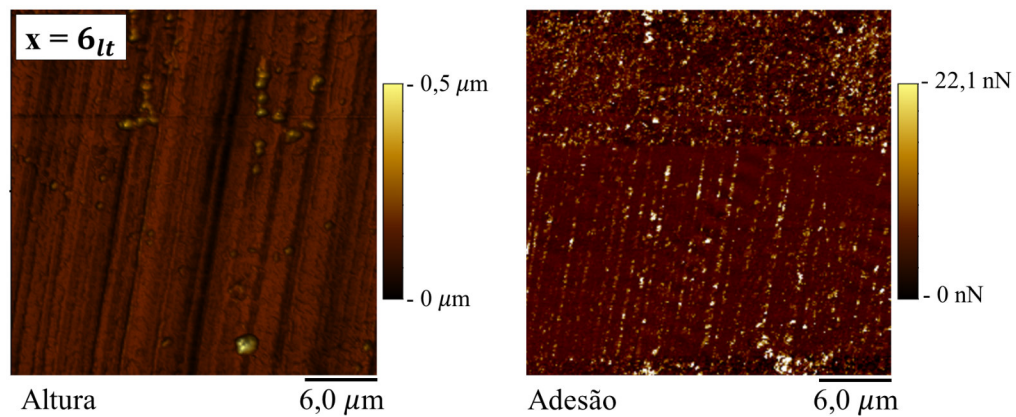


Figura 4.38: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 6_{lt}$.

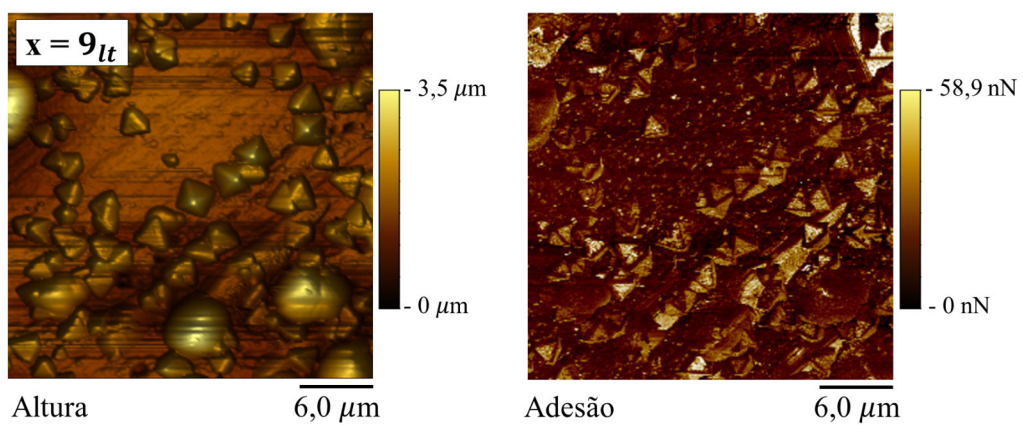


Figura 4.39: Mapa de adesão em comparação ao mapa de altura, com varredura $30 \times 30 \mu\text{m}$, para a amostra $x = 9_{lt}$.

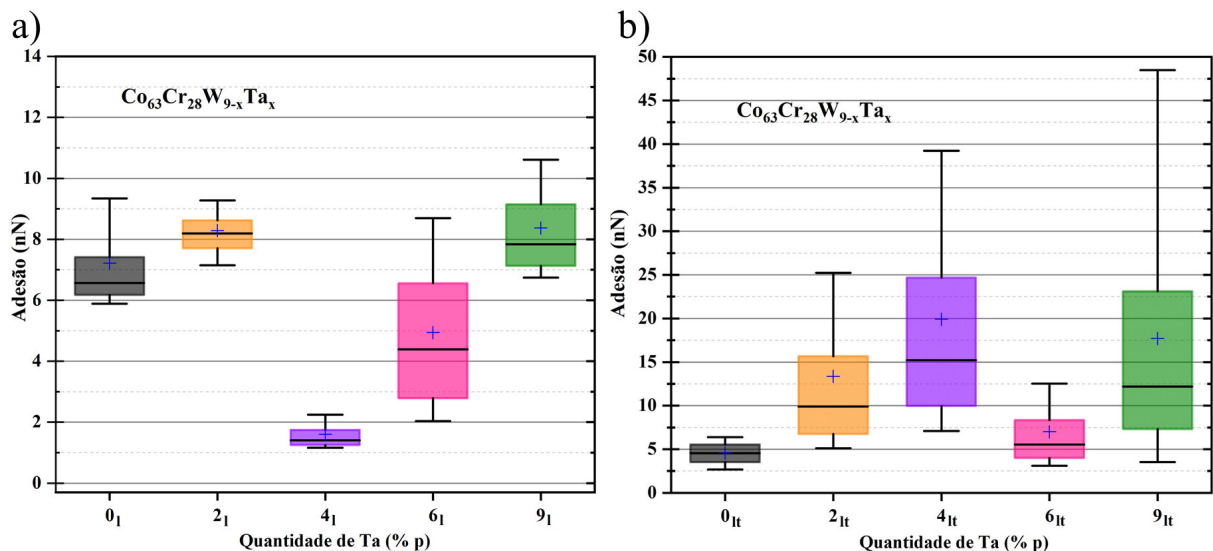


Figura 4.40: Adesão calculada a partir dos mapas de $30 \times 30 \mu\text{m}$. a) amostras $x = 0_l$ a 9_l . b) amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} .

sem os cristais, exibiram adesão na mesma faixa das amostras sem tratamento termoquímico ($x = 0_l$ e 6_l) em torno de 5 nN, como também visto para a rugosidade. As amostras $x = 4_{lt}$ e 9_{lt} apresentaram valores médios e variabilidade próximos por terem cristais mais semelhantes,

tendo a $x = 9_{lt}$ valor máximo maior. Destaca-se então que as fases ρTaO e σCaTaO contribuíram para maior resposta adesiva nas amostras com tratamento termoquímico.

Tabela 4.10: Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_l$ a 9_l .

Quantidade de Ta (% p)	0_l	2_l	4_l	6_l	9_l
N° de regiões	196.608	196.608	196.608	196.608	196.608
Adesão (nN)					
Média	7,21	8,29	1,60	4,94	8,37
Desvio padrão	2,01	1,23	0,64	2,66	1,78
Erro padrão da média	0,01	0	0	0,01	0
Mínimo	2,55	2,62	0,04	0	3,02
1° quartil	6,18	7,71	1,25	2,79	7,13
Mediana	6,57	8,19	1,40	4,39	7,84
3° quartil	7,42	8,62	1,75	6,56	9,15
Máximo	24,96	28,65	10,41	21,79	20,28

Tabela 4.11: Descrição dos dados estatísticos de adesão com varredura de $30 \times 30 \mu\text{m}$ das amostras $x = 0_{lt}$ a 9_{lt} .

Quantidade de Ta (% p)	0_{lt}	2_{lt}	4_{lt}	6_{lt}	9_{lt}
N° de regiões	196.608	196.608	196.608	196.608	196.608
Adesão (nN)					
Média	4,57	13,35	19,91	6,91	17,70
Desvio padrão	1,53	11,03	14,95	4,98	15,36
Erro padrão da média	0	0,03	0,03	0,01	0,04
Mínimo	0,06	0	0	0	0
1° quartil	3,52	6,76	9,97	4,02	7,32
Mediana	4,56	9,90	15,20	5,53	12,19
3° quartil	5,54	15,65	24,69	8,34	23,11
Máximo	43,24	121,58	130,56	112,46	125,66

Apesar de não haver um valor ideal de rugosidade para melhor desempenho clínico, as amostras $x = 2_{lt}$, 4_{lt} e 9_{lt} apresentaram valor de rugosidade mais próximos de ligas de Ti com bom desempenho clínico, com rugosidades de $0,198 \mu\text{m}$ [58], $3,51 \mu\text{m}$ e $2,7 \mu\text{m}$ [60]. Dessa forma, o tratamento termoquímico, além de fornecer uma superfície mais rugosa e adesiva com a presença dos cristais, pode promover os grupos de Ta-OH nas amostras quando imersas em SBF, devido a presença das fases ρTaO e σCaTaO .

4.2.3 Difração de raios X após a imersão em SBF

As amostras, sem e com tratamento termoquímico da superfície, foram imersas em SBF durante um período de 28 dias a fim de identificar o crescimento de hidroxiapatita em suas superfícies. Após o período de imersão foram realizadas medidas de DRX nas amostras lixadas e

sem tratamento ($x = 0_l^{SBF}$ a 9_l^{SBF}) e nas amostras lixadas e com tratamento ($x = 0_{lt}^{SBF}$ a 9_{lt}^{SBF}), mostradas nas Figuras 4.41 e 4.42, respectivamente. Conforme as medidas de DRX realizadas inicialmente, sabe-se que os picos identificados com figuras geométricas em vermelho, para ambas as amostras, são característicos das fases ϵCo , αCo e τCoTa , enquanto os picos identificados com figuras geométricas em azul (Figura 4.42) são característicos das fases ρTaO e σCaTaO devido o tratamento termoquímico.

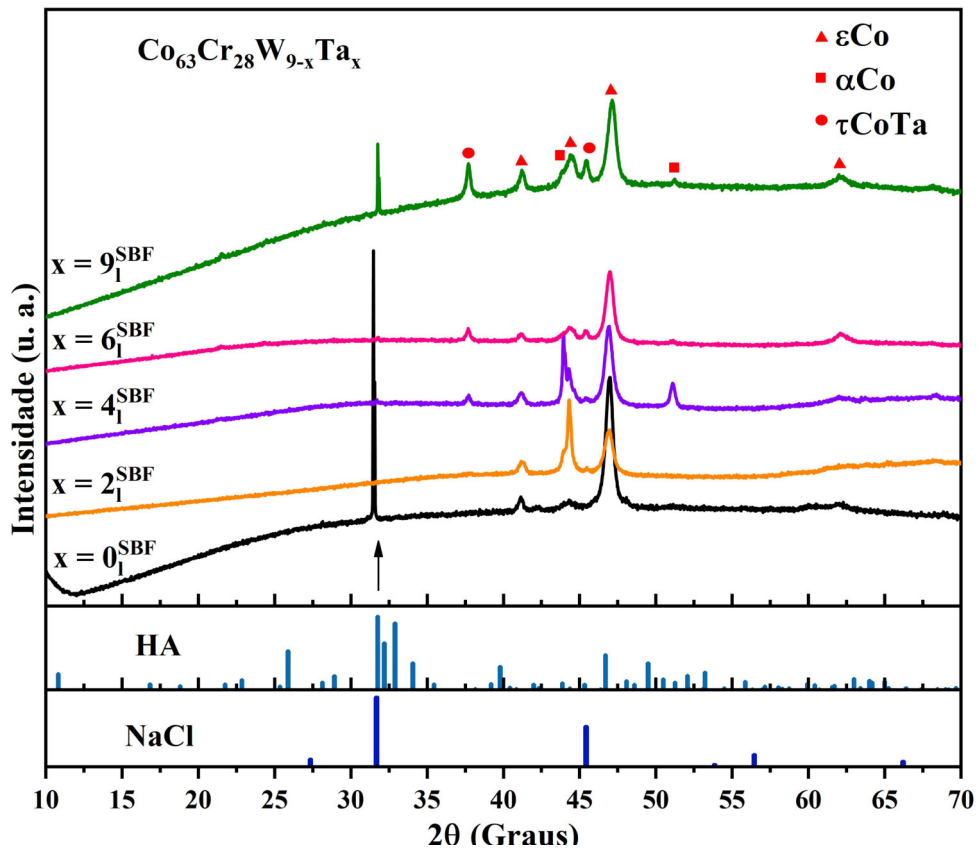


Figura 4.41: Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_l^{SBF}$, 2_l^{SBF} , 4_l^{SBF} , 6_l^{SBF} e 9_l^{SBF} comparados as posições (2θ) de reflexões da hidroxiapatita (HA) e do cloreto de sódio (NaCl). As figuras geométricas em vermelho indicam os picos característicos das fases de composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa).

Além dos picos característicos da composição das ligas e do tratamento, os difratogramas das amostras $x = 0_l^{SBF}$, 9_l^{SBF} e 0_{lt}^{SBF} a 9_{lt}^{SBF} exibem um pico próximo ao pico principal da HA e do NaCl em $2\theta = 31,76^\circ$, indicado pela seta. O surgimento deste pico após a imersão em SBF sugere a possível nucleação de HA, como também a formação de NaCl, e por estarem deslocados em relação ao padrão da HA, exceto em $x = 9_l^{SBF}$ e $x = 9_{lt}^{SBF}$, é possível que haja variações na composição da HA formada, além de possíveis contribuições de cristais de NaCl. Já o pico em $2\theta = 45,5^\circ$, indicado pela segunda seta, pode ser evidência da fase τCoTa como do NaCl, e sua alta intensidade atribuída a orientação preferencial. A fim de confirmar a nucleação de HA foram realizadas medidas de MEV/EDS nas amostras após a imersão em SBF.

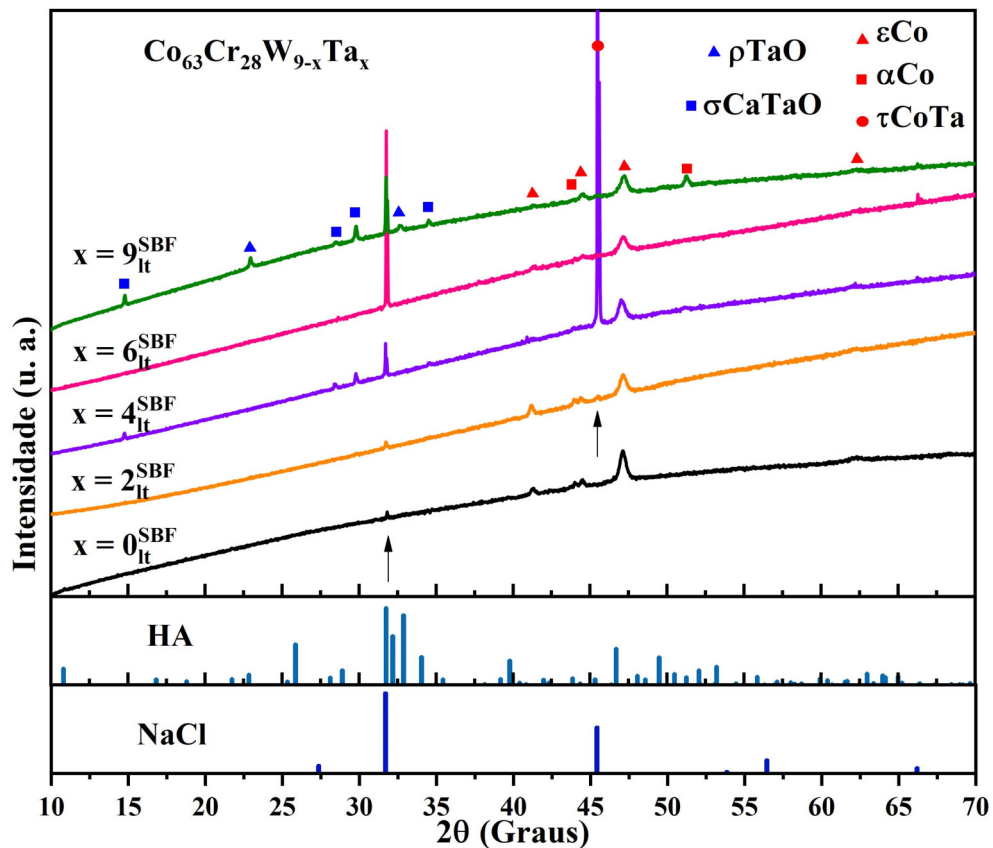


Figura 4.42: Padrões de difração de raios X das amostras $x = 0_{\text{SBF}}$, 2_{SBF} , 4_{SBF} , 6_{SBF} e 9_{SBF} comparados as posições (2θ) de reflexões da hidroxiapatita (HA) e do cloreto de sódio (NaCl). As figuras geométricas em azul e em vermelho indicam os picos característicos das fases obtidas pelo tratamento termoquímico da superfície (ρTaO e σCaTaO) e das fases de composição das ligas (ϵCo , αCo e τCoTa), respectivamente.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia após a imersão em SBF

Dispondo dos difratogramas das amostras, sem e com tratamento, após a imersão em SBF como base para identificar o crescimento de HA, realizou-se as medidas de MEV a fim de visualizar a morfologia da superfície das amostras, enquanto que por meio dos espectros EDS, obtidos em diferentes pontos das superfícies, identificar suas composições químicas. As Figuras 4.43 e 4.44 mostram imagens de MEV das amostras sem e com tratamento, respectivamente, que exibiram picos na região da HA e do NaCl no DRX após a imersão em SBF por 28 dias. Observa-se regiões com maior contraste de elétrons (regiões claras) dispersas na superfície, em pouca quantidade nas amostras sem tratamento (Figura 4.43), enquanto para as amostras com tratamento (Figura 4.44) essas regiões surgem em maior quantidade em todas. As características morfológicas dessas regiões são diferentes nas amostras com tantalato de cálcio e óxido de Ta, ainda com maiores concentrações a partir da $x = 4_{\text{SBF}}$ a 9_{SBF} .

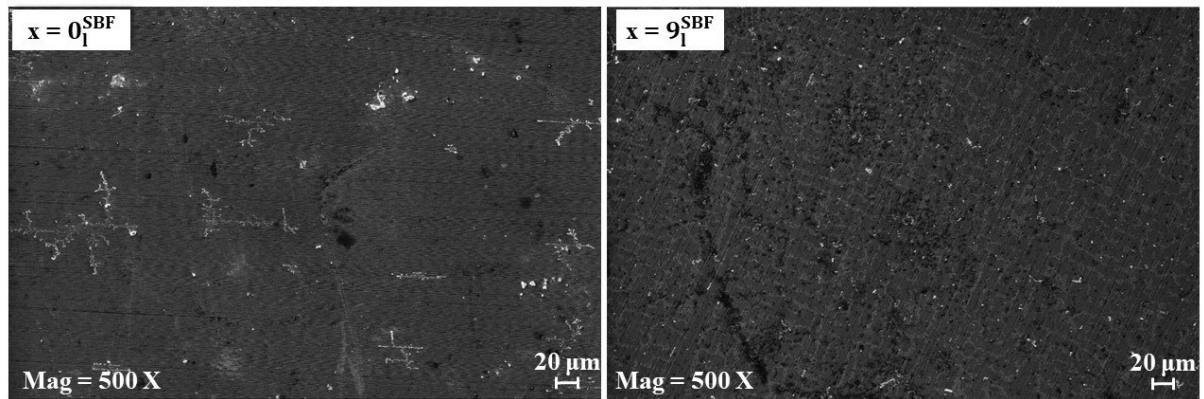


Figura 4.43: Fotomicrografia das amostras $x = 0_l^{SBF}$ e 9_l^{SBF} sem tratamento termoquímico, após a imersão em SBF por 28 dias.

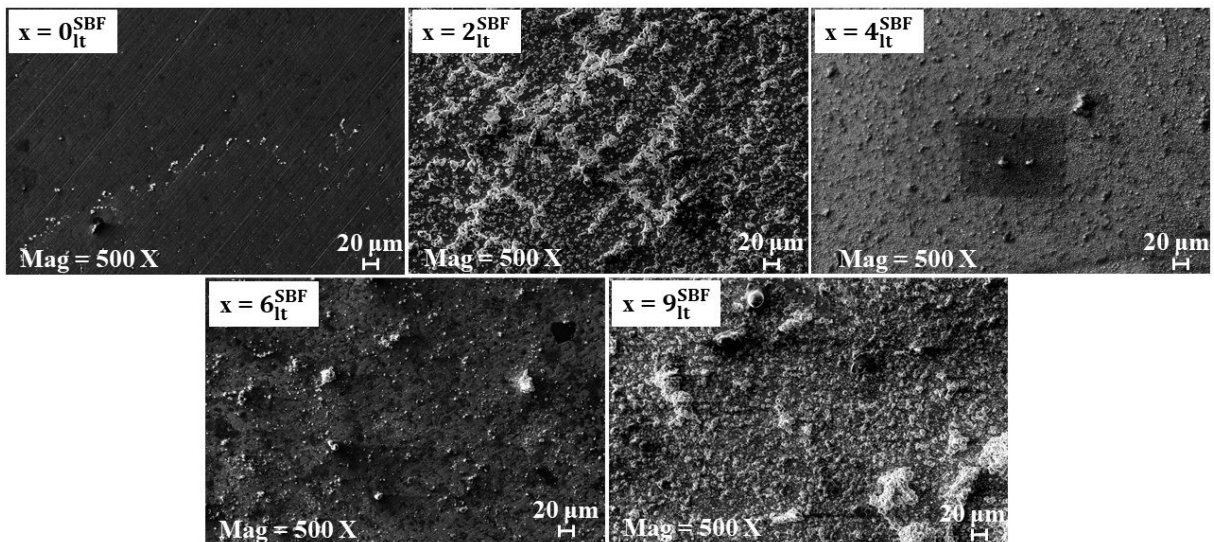


Figura 4.44: Fotomicrografia das amostras $x = 0_{lt}^{SBF}$, 2_{lt}^{SBF} , 4_{lt}^{SBF} , 6_{lt}^{SBF} e 9_{lt}^{SBF} com tratamento termoquímico, após a imersão em SBF por 28 dias.

Os espectros EDS das amostras sem tratamento, após imersão em SBF, são mostrados nas Figuras 4.45 a 4.48. Observa-se nessas amostras que as regiões com maior contraste de elétrons são NaCl, e não HA, como visto no espectro EDS para $x = 0_l^{SBF}$ (Figura 4.46) e para $x = 9_l^{SBF}$ (Figura 4.48). Além de identificar a presença de NaCl os espectros EDS indicam os elementos de composição das ligas (Co, Cr, W e Ta) e de elementos provenientes do SBF (C, Mg e K).

As Figuras 4.49 e 4.50 mostram os mapas composicionais da superfície das amostras $x = 0_l^{SBF}$ e 9_l^{SBF} , respectivamente. Revela-se uma distribuição uniforme dos elementos de composição da liga com concentrações de Co e Cr visivelmente mais intensas quando comparadas ao W em $x = 0_l^{SBF}$ e ao Ta em $x = 9_l^{SBF}$. Essa distribuição regular sobre a superfície indica que o Cr, o W e o Ta estão inseridos nos alótropos do Co como visto no DRX, assim como

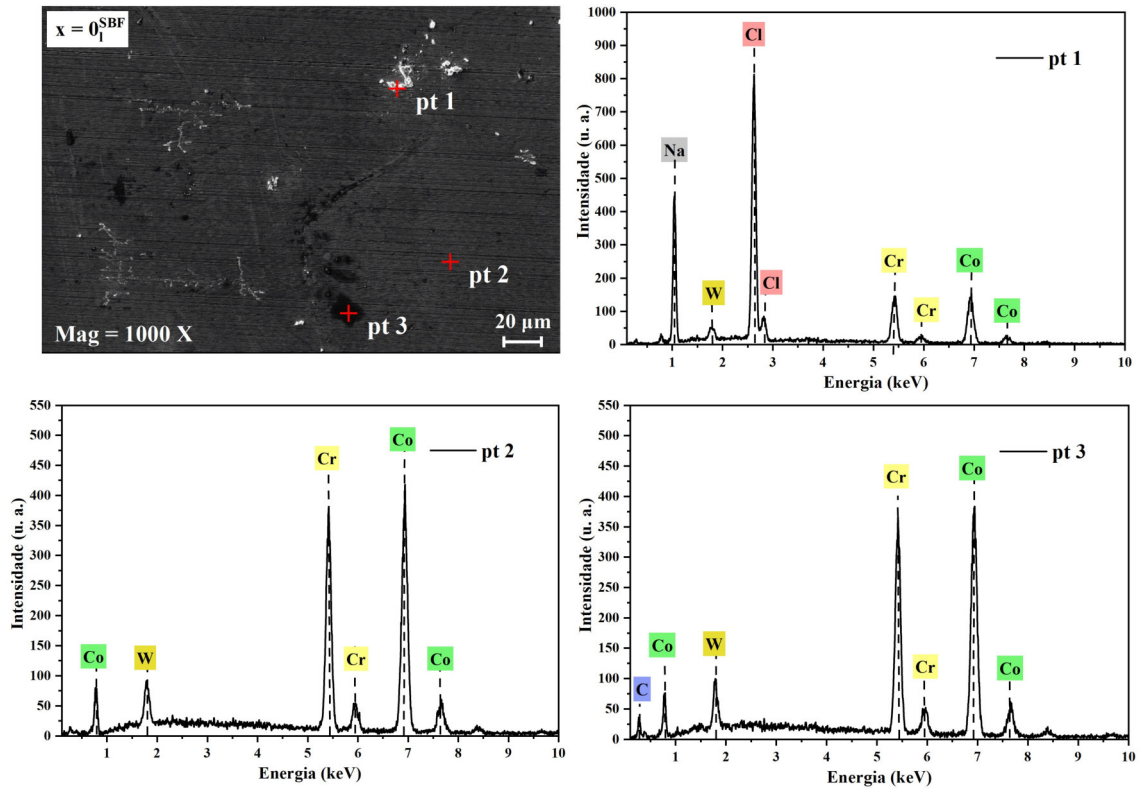


Figura 4.45: Fotomicrografia da amostra $x = 0_i^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.

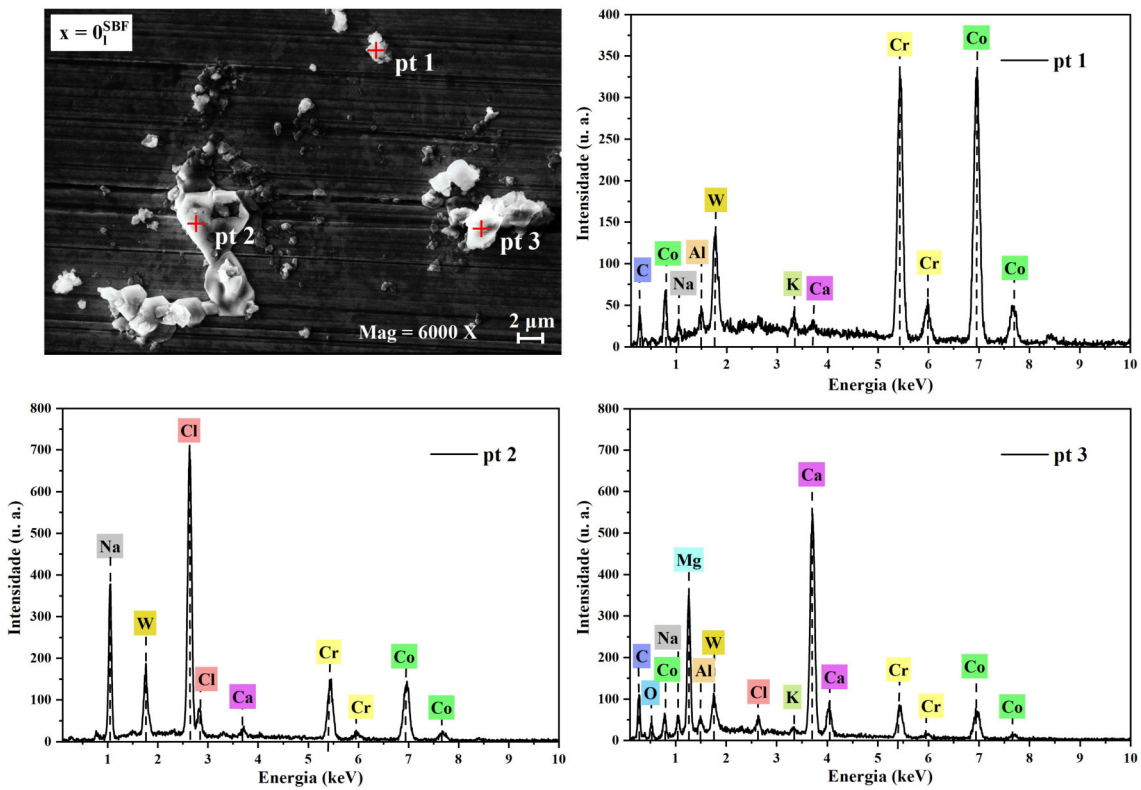


Figura 4.46: Fotomicrografia da amostra $x = 0_i^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

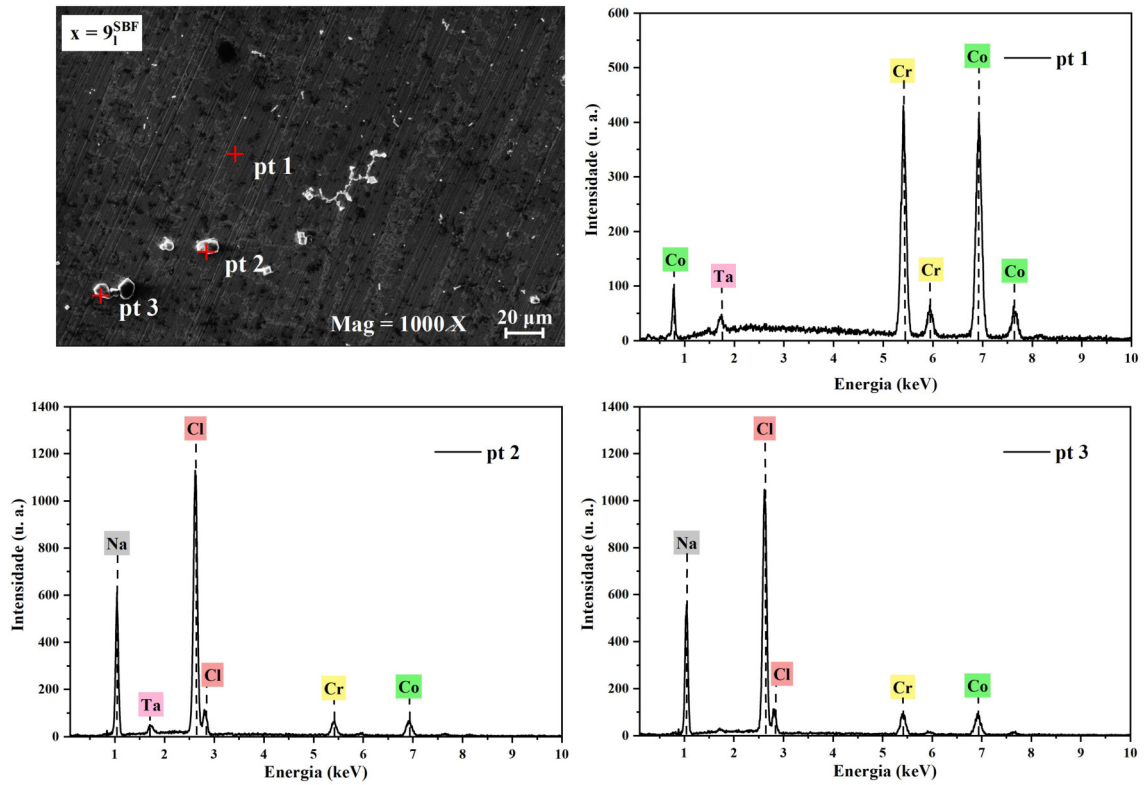


Figura 4.47: Fotomicrografia da amostra $x = 9_1^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.

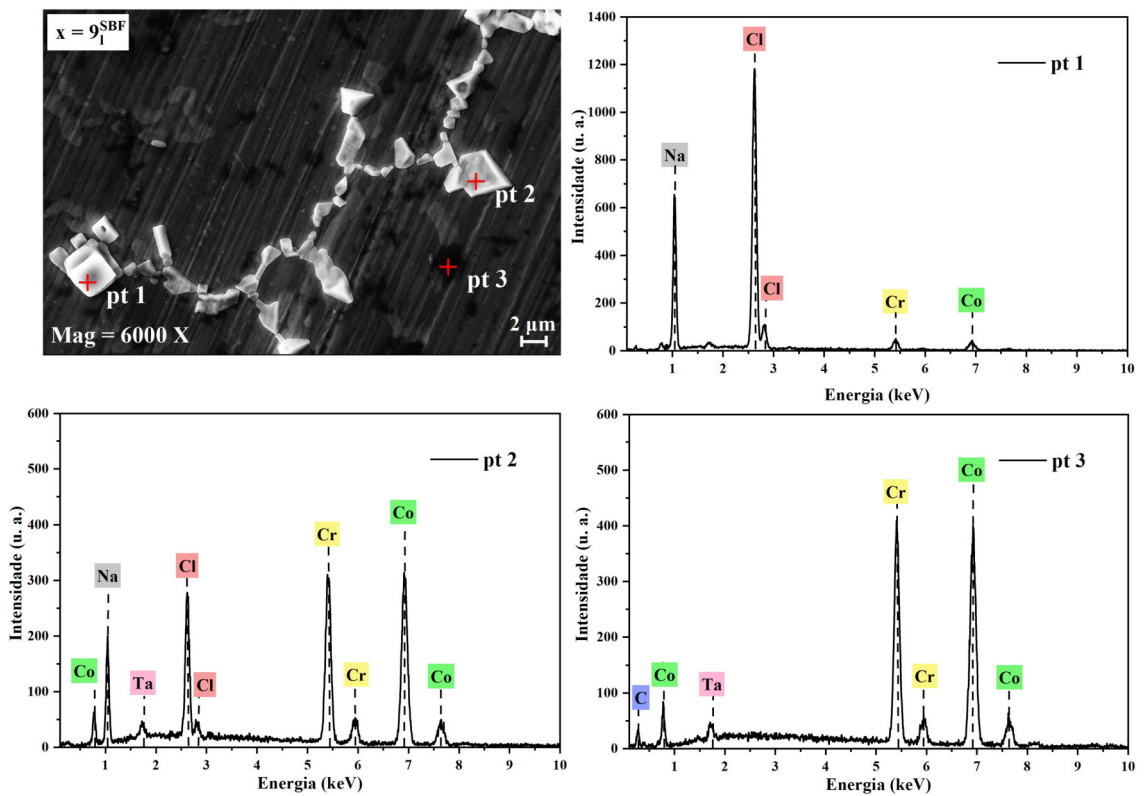


Figura 4.48: Fotomicrografia da amostra $x = 9_1^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

as regiões acinzentadas em $x = 9_{it}^{SBF}$ com maiores concentrações de Ta podem indicar a fase τ CoTa, identificada no DRX e atribuídas a precipitados no AFM. Enquanto isso, a distribuição irregular dos elementos Na e Cl, sobre regiões específicas, mostram os locais onde há NaCl.

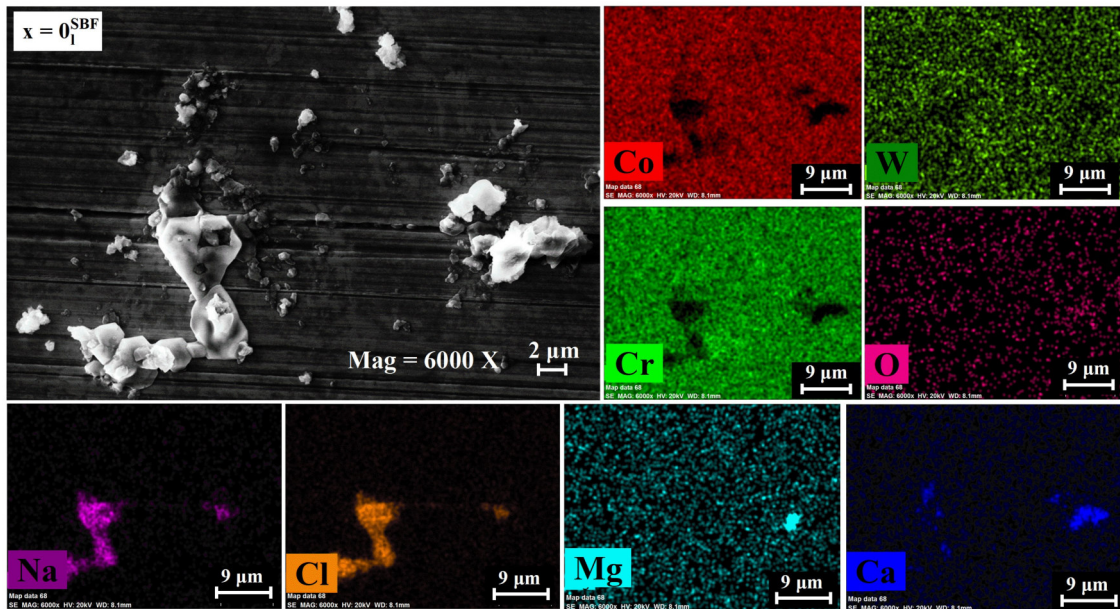


Figura 4.49: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, O, Na, Cl, Mg e Ca na amostra $x = 0_{it}^{SBF}$.

Os espectros EDS das amostras com tratamento após imersão em SBF são mostrados nas Figuras 4.51 a 4.63. Quanto as amostras com tratamento, afirma-se que houve a nucleação de HA naquelas com a presença de óxidos de Ta ($x = 2_{it}^{SBF}$ a 9_{it}^{SBF}) com base no DRX e nas razões Ca/P. É importante ressaltar que o equipamento não foi calibrado para os elementos químicos aqui analisados, no entanto, pensando nas intensidades relativas de Ca e P, calculou-se a razão entre os percentuais atômicos dos mesmos. A amostra $x = 0_{it}^{SBF}$ exibiu uma estrutura em formato de esponja com razão Ca/P não condizente com a da HA e sim com a de fosfato octacálcico (OCT) (Figura 4.51), formando assim em sua superfície NaCl e OCT. Já para as amostras $x = 2_{it}^{SBF}$ a 9_{it}^{SBF} apresentaram estruturas em formato de esponjas e placas com razões de Ca/P condizentes com a de HA, além da formação de NaCl e de OCT na amostra $x = 9_{it}^{SBF}$. Nos espectros EDS com picos intensos de Ca e P, devido a formação de HA, há também picos dos elementos Na, Mg, Cl, C e K que, em parte, podem ser atribuídos a incorporações na estrutura da HA.

Além disso, observa-se os cristais e grãos circulares vistos no AFM antes da imersão em SBF (Figuras 4.28 a 4.31), mostrando que o SBF não é responsável pela formação dessas estruturas e sim o tratamento termoquímico. As Figuras 4.55 (ponto 3), 4.57 (ponto 2) e 4.63 (pontos 2 e 3) mostram que essas estruturas são o óxido de tântalo (ρ TaO) e o tantalato de cálcio

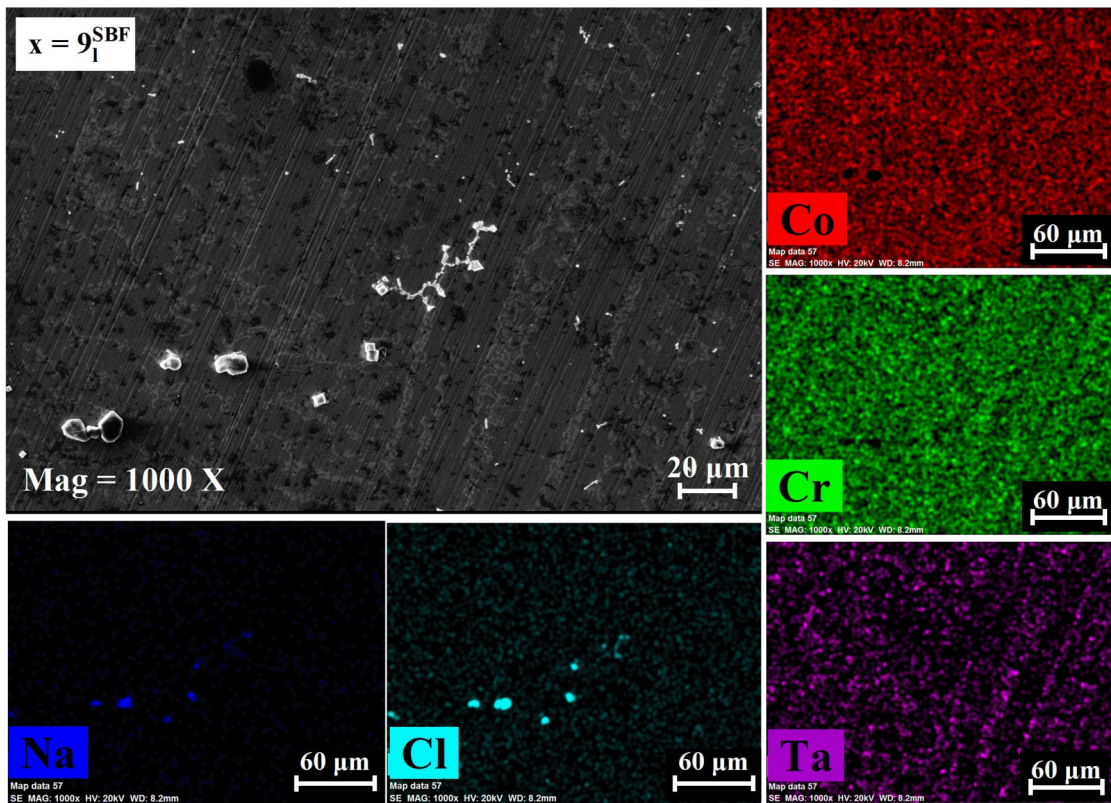


Figura 4.50: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, Ta, Na e Cl na amostra $x = 9_1^{SBF}$.

(σ CaTaO) identificados no DRX antes da imersão em SBF (Figura 4.26); além disso os seus raios estão de acordo com os valores medidos no AFM. Nota-se que os grãos de HA crescem sobre essas estruturas de óxido de tântalo e de tantalato de cálcio que, como vistos no AFM, são mais adesivos.

Os espectros EDS indicam também a presença de NaCl, elementos de composição das ligas (Co, Cr, W e Ta) e de elementos provenientes do SBF (C, N, Mg e K), e os mapas composicionais das Figuras 4.64 a 4.68 mostram a distribuição destes elementos sobre a superfície das amostras $x = 0_{lt}^{SBF}$ a 9_{lt}^{SBF} , respectivamente. Assim como nas amostras sem tratamento, os mapas composicionais das amostras com tratamento mostram uma distribuição uniforme dos elementos de composição da liga (Co, Cr, W e Ta) e concentrações localizadas de Ca, P, Na e Cl sobre a superfície das amostras.

Com base nesses resultados, confirmou-se a formação de HA nas amostras com maiores concentrações de óxidos de Ta, provenientes do tratamento termoquímico. Enquanto que, para as amostras sem tratamento termoquímico, apenas o Ta formando a nova fase τ CoTa não foi eficiente em proporcionar a nucleação de HA. Esperava-se o crescimento devido a formação do óxido de Ta e do tantalato de cálcio identificados no DRX após o tratamento termoquímico,

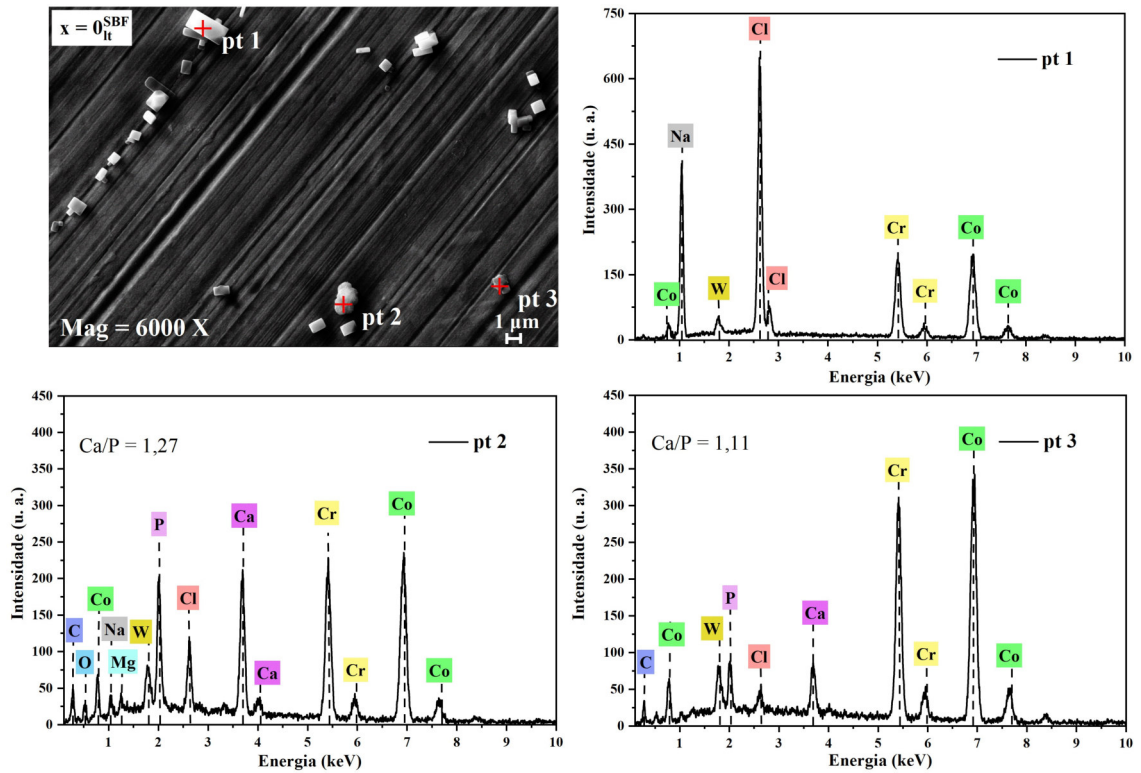


Figura 4.51: Fotomicrografia da amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

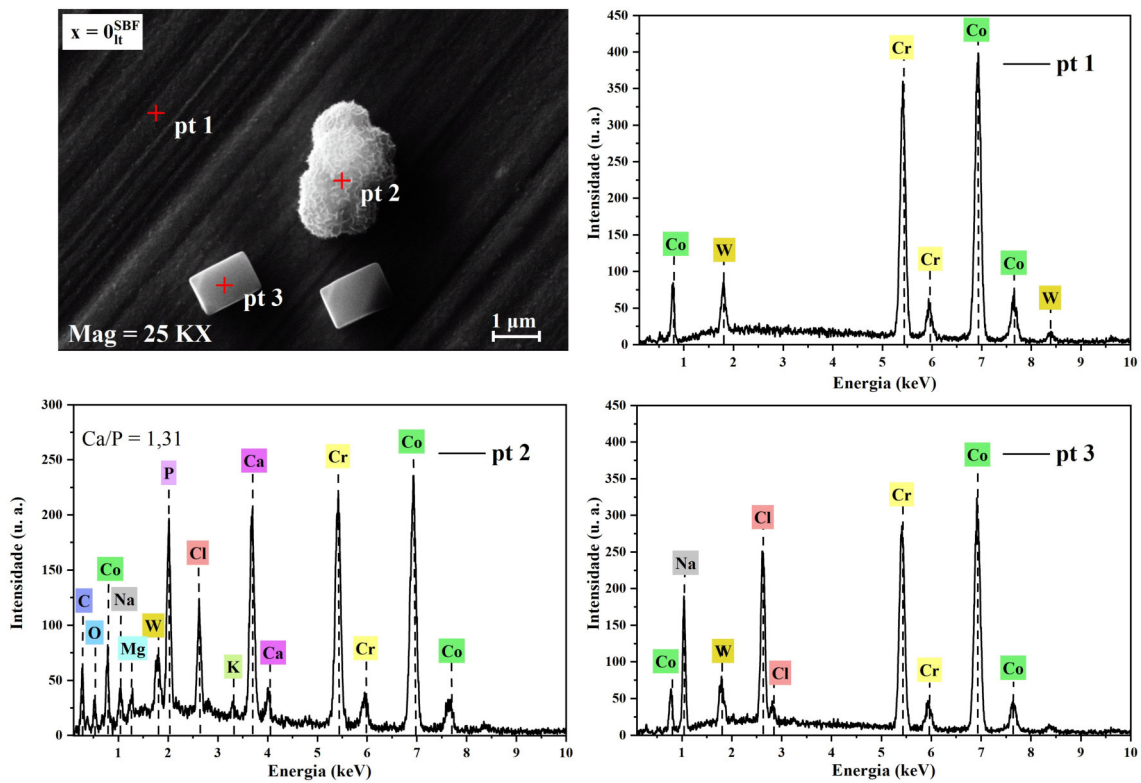


Figura 4.52: Fotomicrografia da amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 25 keV.

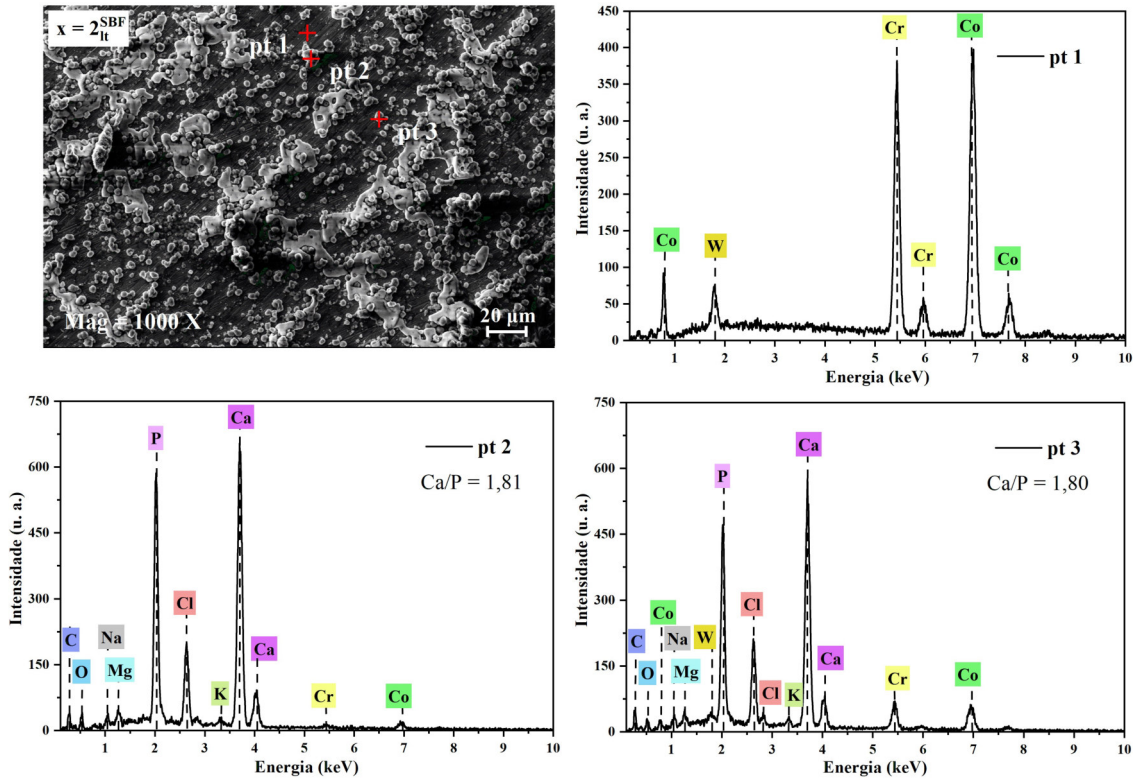


Figura 4.53: Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.

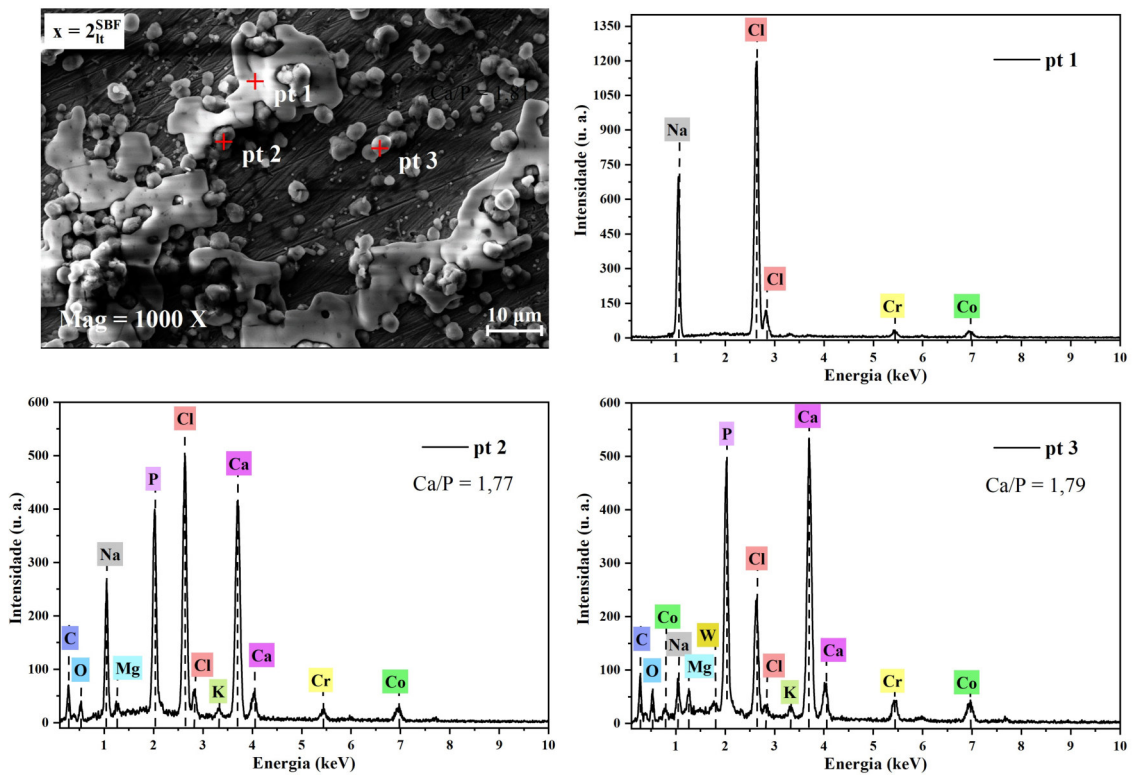


Figura 4.54: Fotomicrografia da amostra $x = 2_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.

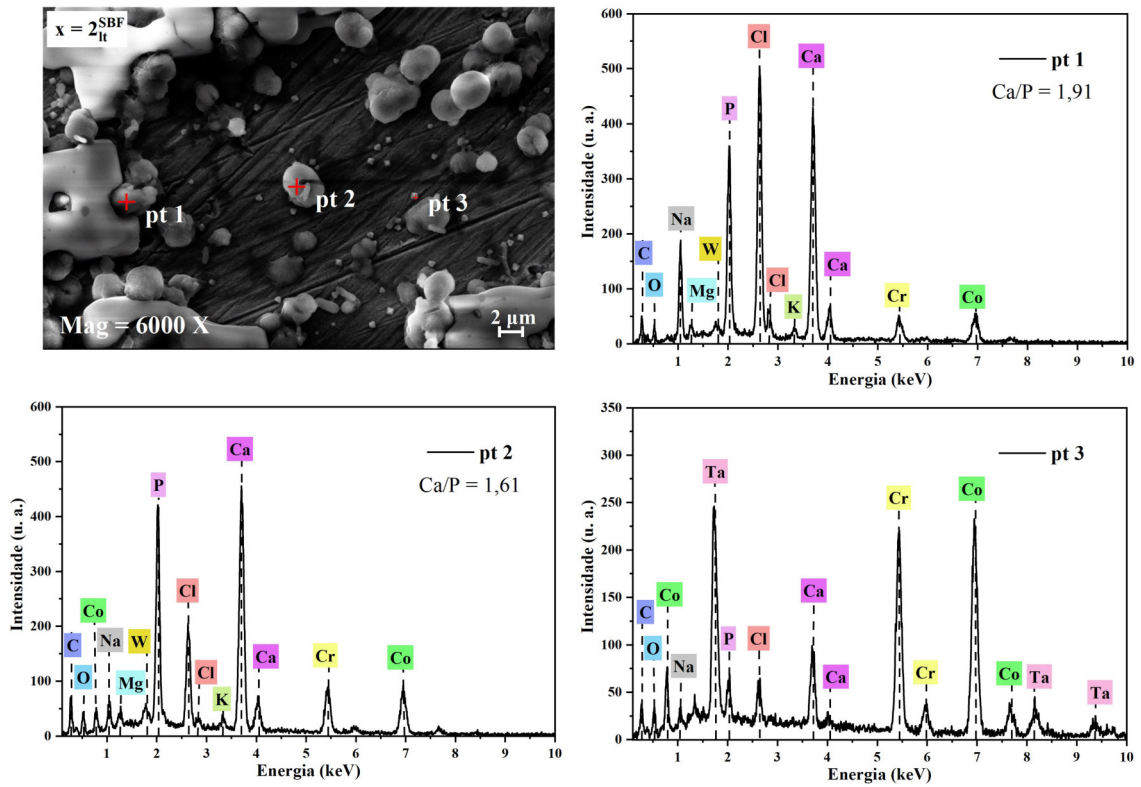


Figura 4.55: Fotomicrografia da amostra $x = 2^{SBF}_{lt}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

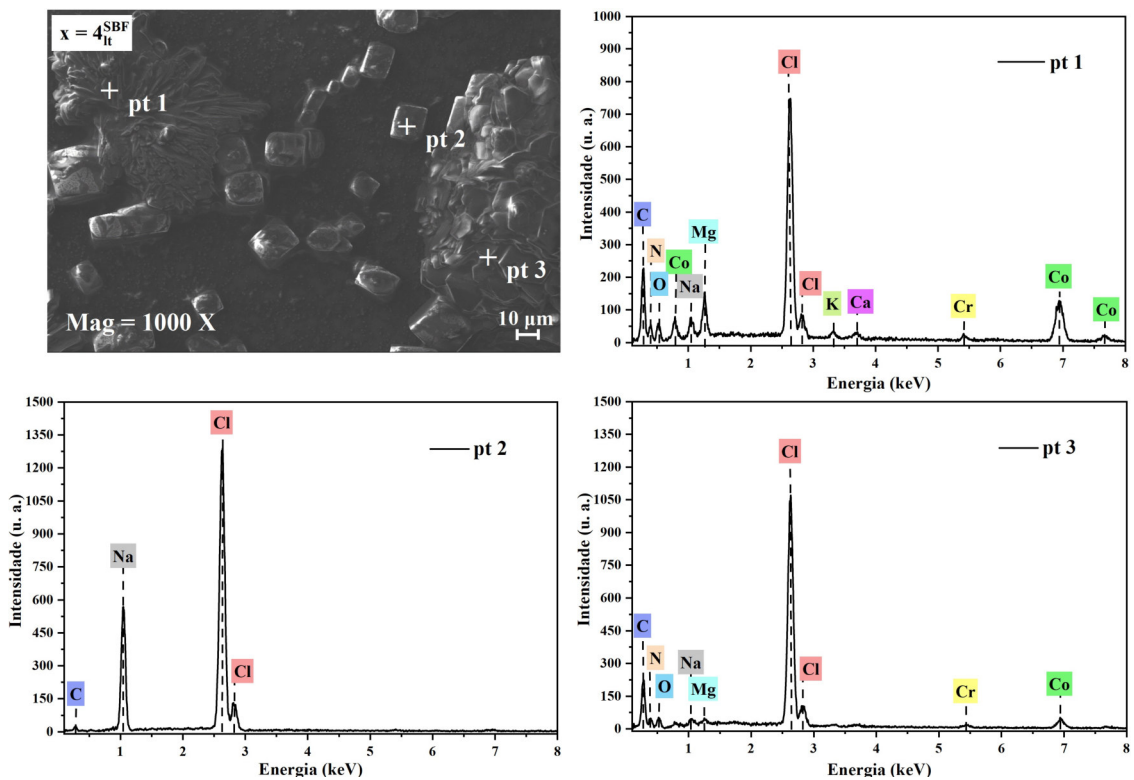


Figura 4.56: Fotomicrografia da amostra $x = 4^{SBF}_{lt}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.

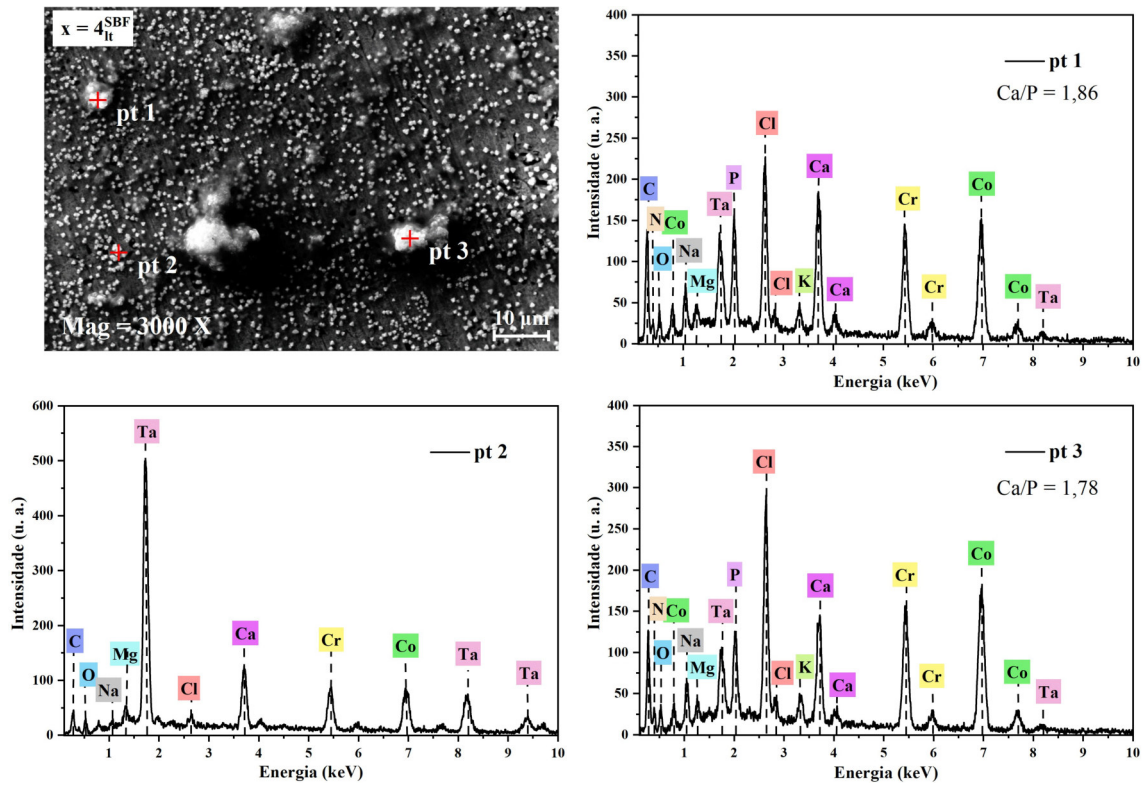


Figura 4.57: Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.

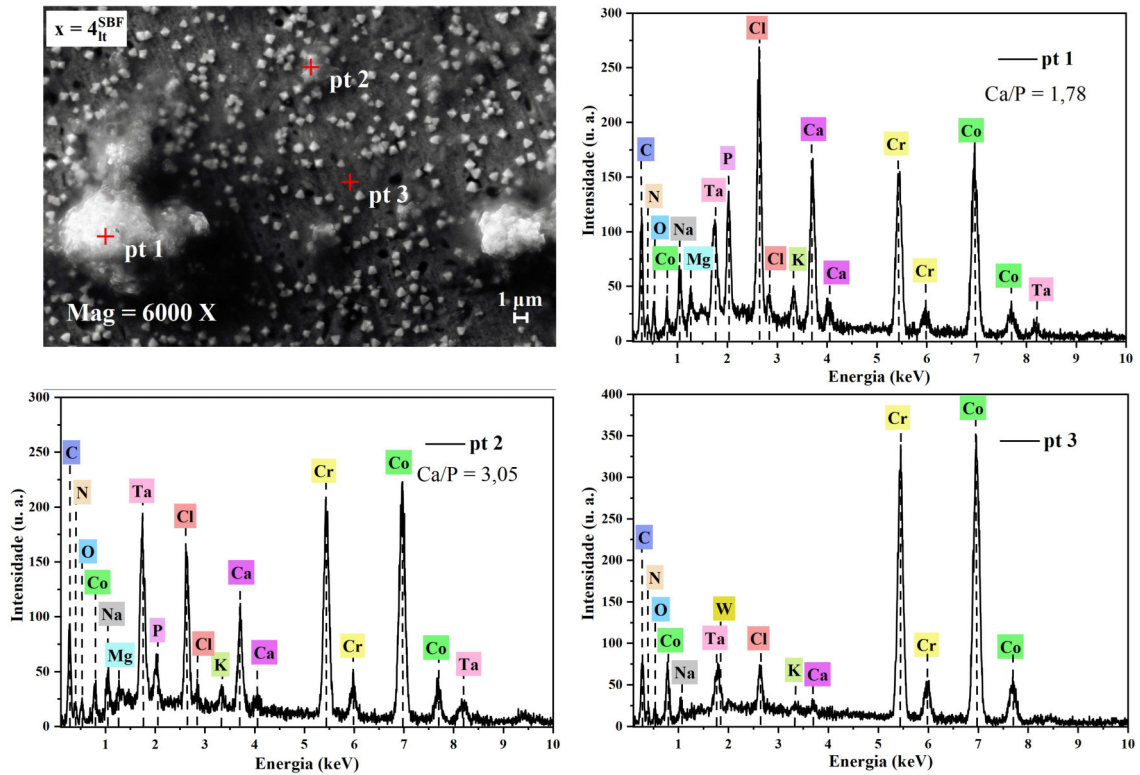


Figura 4.58: Fotomicrografia da amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

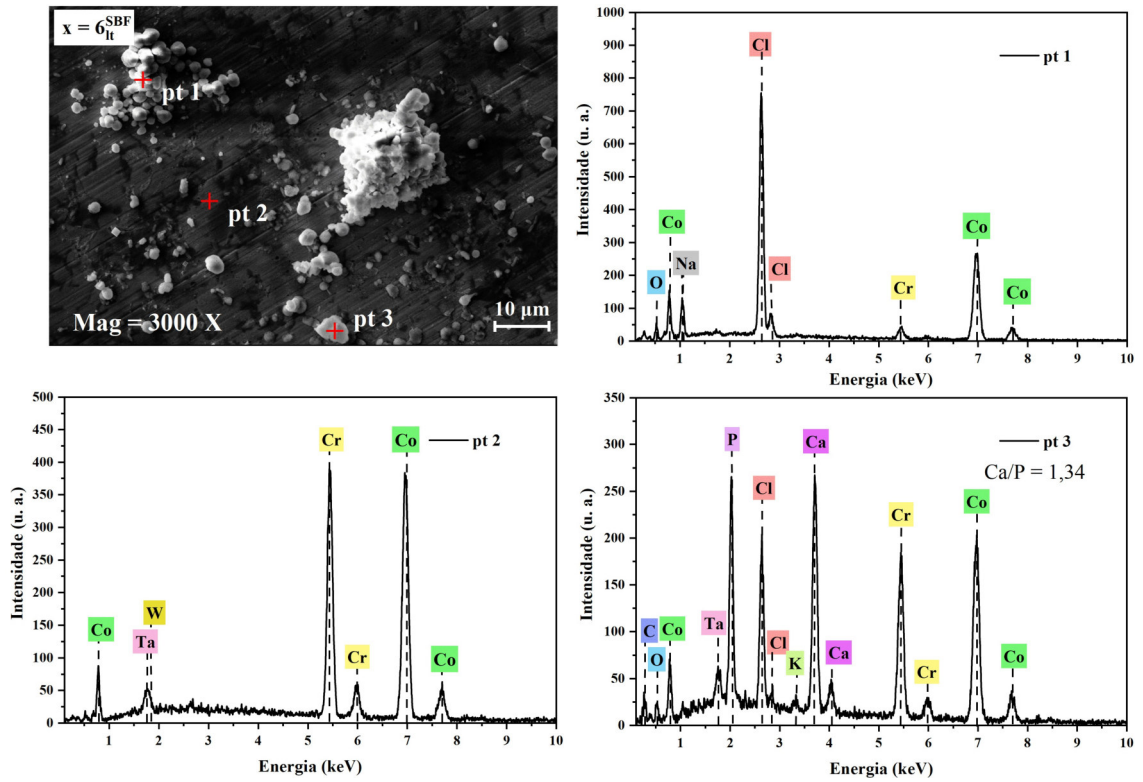


Figura 4.59: Fotomicrografia da amostra $x = 6_{it}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.

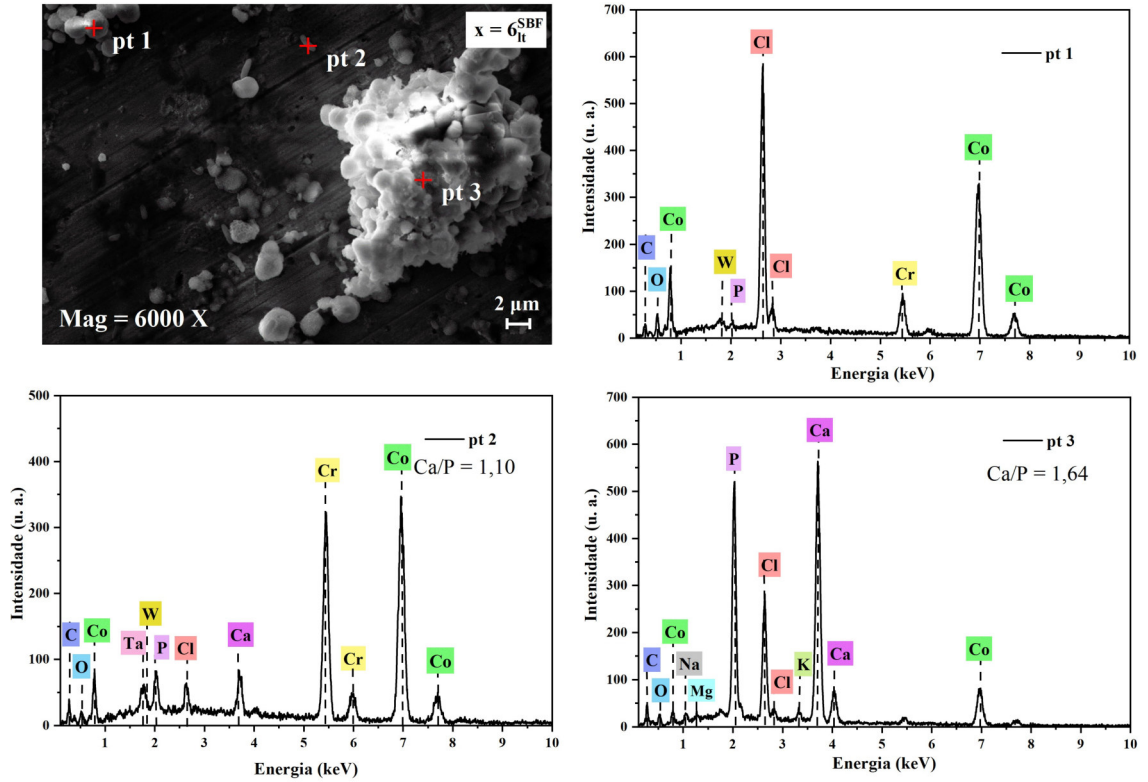


Figura 4.60: Fotomicrografia da amostra $x = 6_{it}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

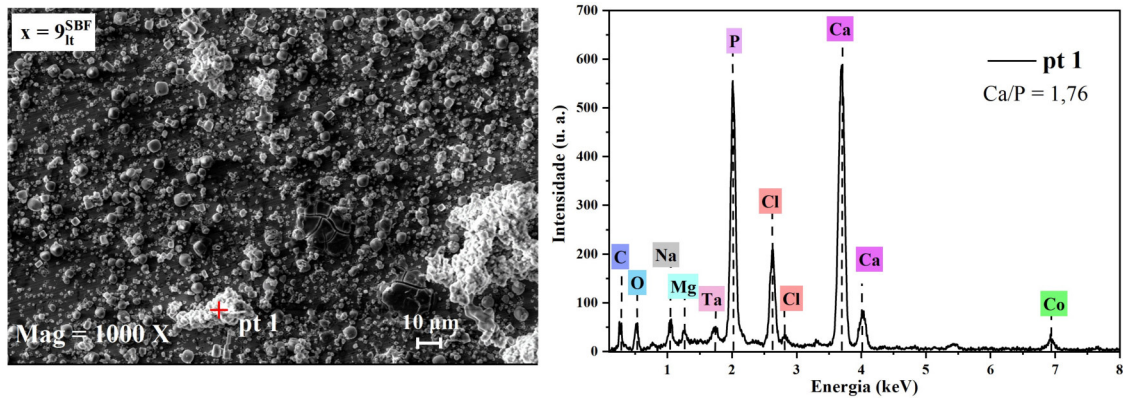


Figura 4.61: Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 1 keV.

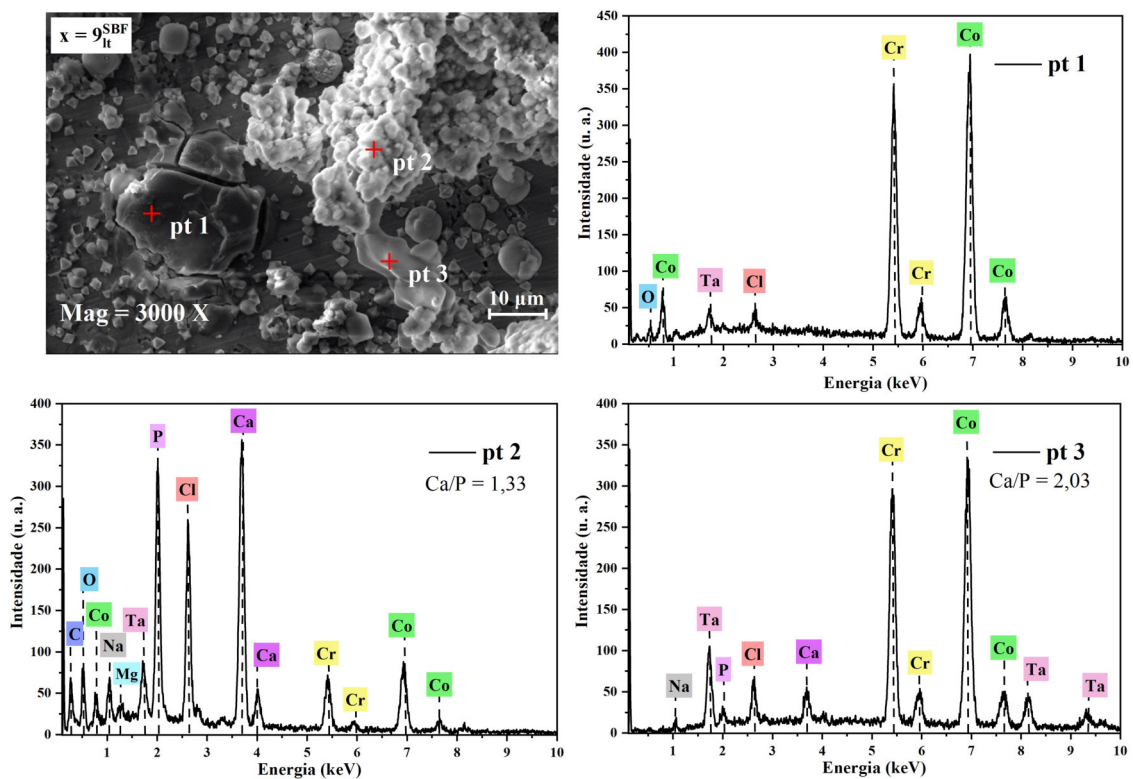


Figura 4.62: Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 3 keV.

pois há a formação dos grupos Ta-OH por meio de trocas iônicas dos íons Ca^{2+} por íons de H_3O^+ . Observou-se que a HA formada não recobriu por completo as superfícies das amostras, mas o fato de ter crescido mostra que houve bioativação devido a oxidação do Ta presente na composição de ligas de CoCr relatadas na literatura como bioinertes.

A formação de fosfato octacálcico (OCP) é condizente com o processo de nucleação de HA, pois a transformação de fosfato de cálcio amorfo em OCP já foi observada em testes *in vitro*, mostrando a conversão em seguida de OCP em HA ^[94], atuando como uma fase intermediária

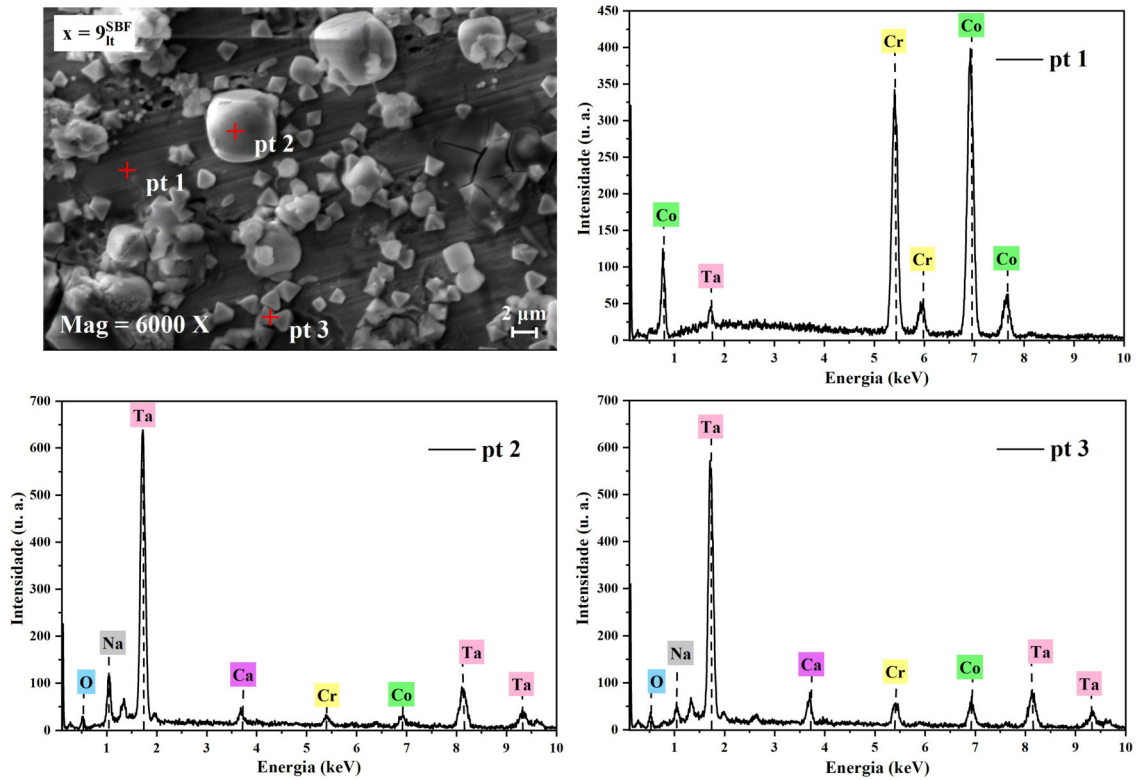


Figura 4.63: Fotomicrografia da amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ com pontos descritos pelo EDS com feixe de elétrons de energia 6 keV.

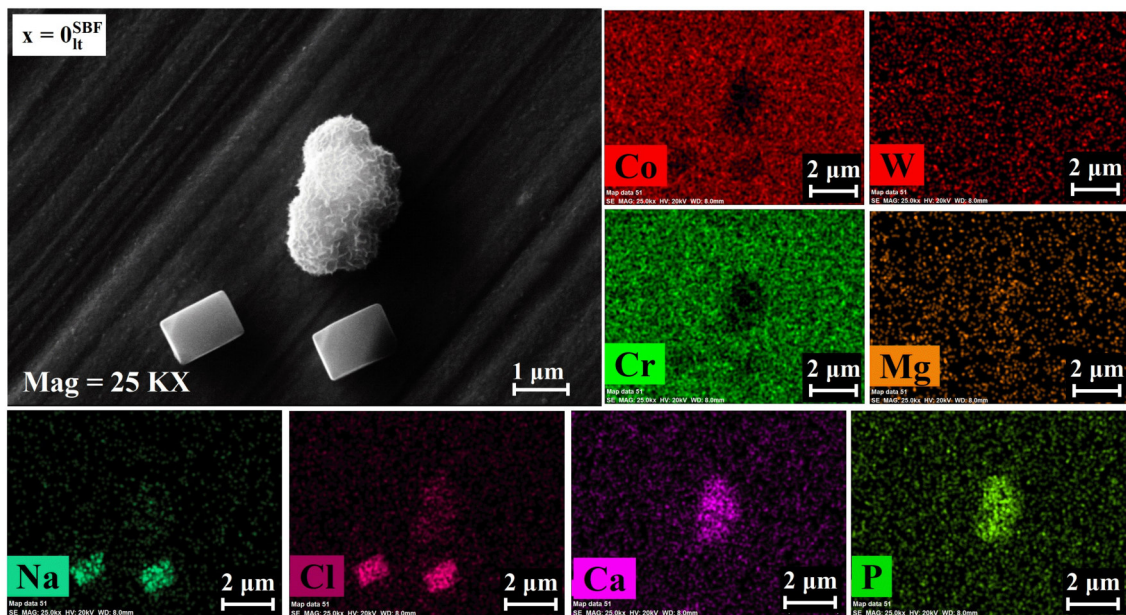


Figura 4.64: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Mg, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 0_{lt}^{SBF}$.

entre o fosfato de cálcio amorfo e a HA.

Além disso, observou-se que a morfologia da HA nucleada nas diferentes amostras foi diversificada. Na amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$ em formato de placas e na amostra $x = 4_{lt}^{SBF}$ em forma de es-

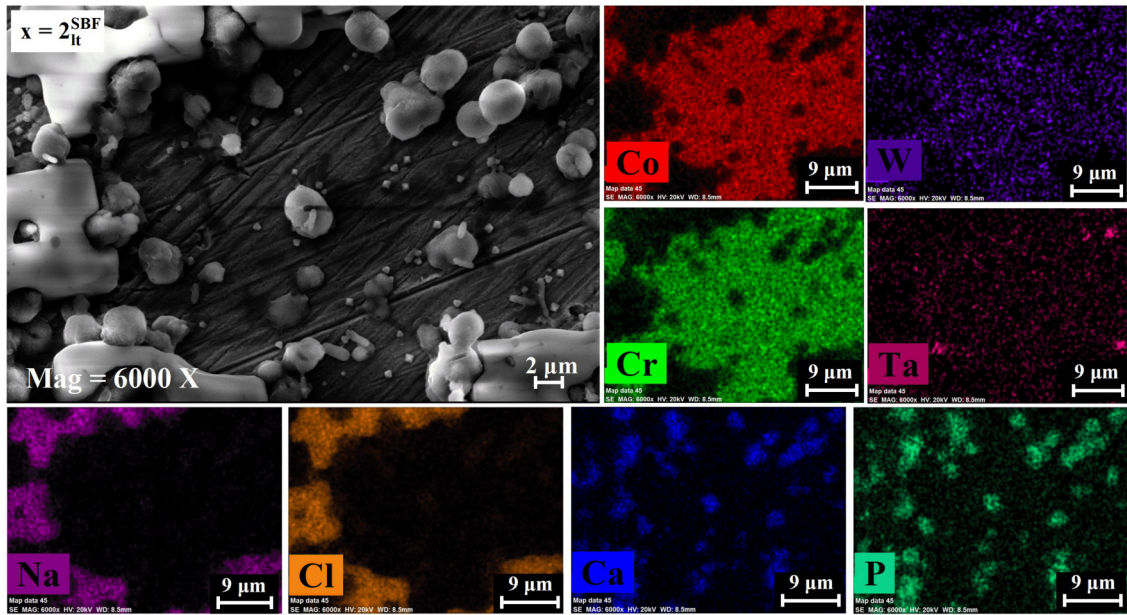


Figura 4.65: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 2^{SBF}_{It}$.

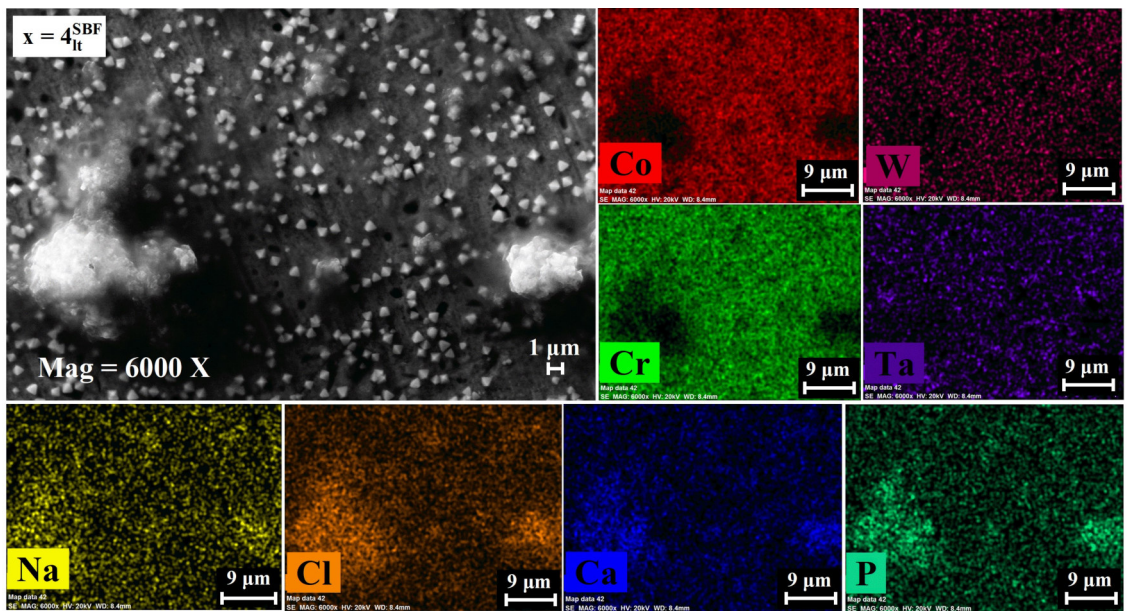


Figura 4.66: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 4^{SBF}_{It}$.

ponja. Isso está de acordo com o DRX dessas amostras que apresentaram picos deslocados, em comparação ao padrão de DRX da HA, e com as diferentes razões de Ca e P obtidas pelo EDS, mas ainda dentro do padrão relatado pela literatura para a HA biológica. Espera-se que com maior tempo de imersão em SBF, ou mesmo em testes *in vivo*, haja mais crescimento de HA sobre os cristais de óxido de tântalo que ainda permanecem espalhados pela superfície (mostrando boa aderência a superfície da liga) e nucleando sobre as estruturas de HA já formadas.

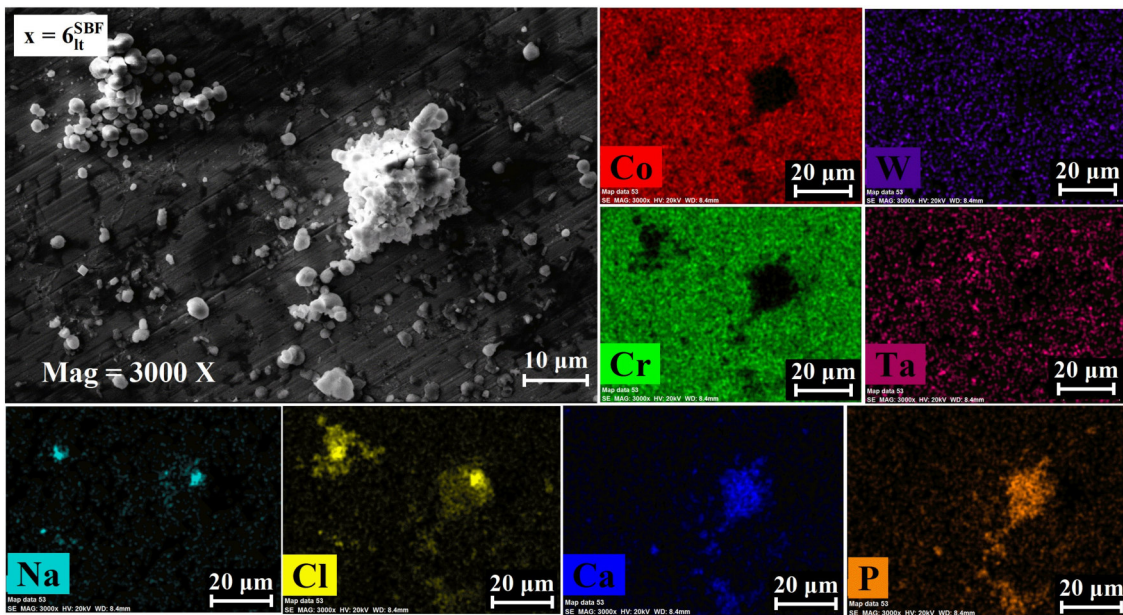


Figura 4.67: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, Ta, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 6_{lt}^{SBF}$.

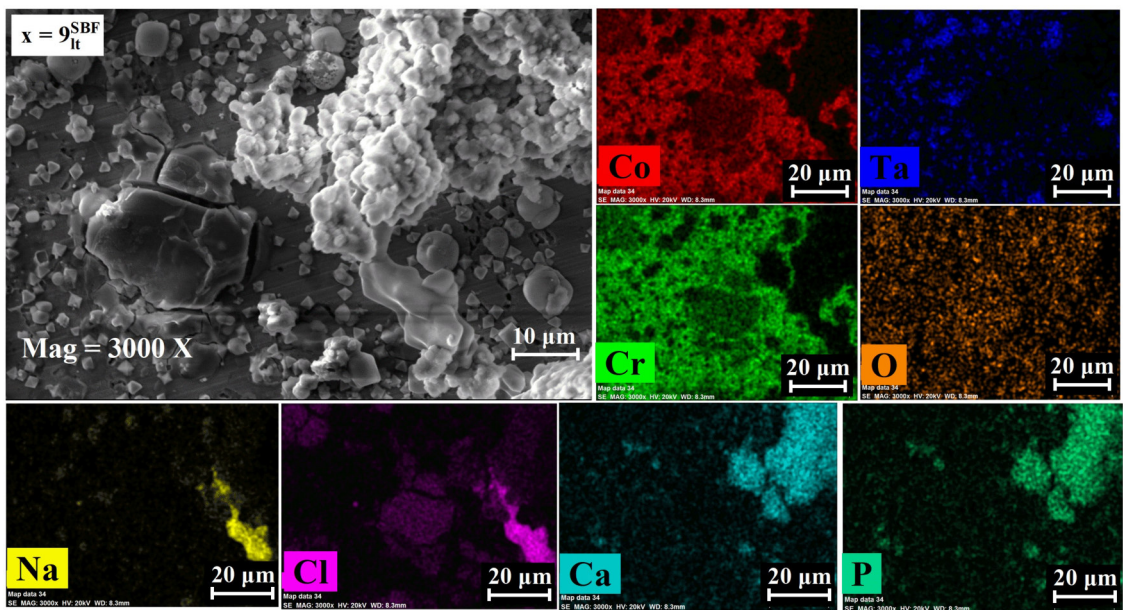


Figura 4.68: Mapas composicionais indicando a distribuição dos elementos químicos Co, Cr, W, O, Na, Cl, Ca e P na amostra $x = 9_{lt}^{SBF}$.

5. Conclusão e Perspectivas Futuras

Nesta pesquisa, sintetizou-se as ligas $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{W}_{9-x}\text{Ta}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ e 9% p) e discutiu-se a influência da substituição de W por Ta ao longo da série por meio de caracterizações estrutural, física, mecânica e morfológica de superfície. Os constituintes das ligas foram fundidos pelo método de fusão a arco voltaico, e obteve-se ligas com estrutura, densidade volumétrica e microdureza Vickers comparáveis as ligas utilizadas no setor biomédico, atrelado ao crescimento de HA nas ligas com óxidos de Ta. Em especial, a liga $\text{Co}_{63}\text{Cr}_{28}\text{Ta}_9$ ($x = 9$) e as amostras $x = 9_l$ e $x = 9_{lt}$ se destacam dentre as demais.

Mediante a análise estrutural, a substituição de W por Ta ao longo da série mostrou que o W e o Cr estão distribuídos na matriz do Co, sem a formação de fases extras, por não excederem o limite de solubilidade nos alótropos do Co. Enquanto o Ta, a partir 4% p, promoveu uma nova fase às ligas (τCoTa), crescente conforme a adição de Ta.

A tendência de diminuição da densidade volumétrica ao longo da série é provocada pela substituição de um elemento mais denso (W) por um menos denso (Ta). Enquanto que o aumento da fase τCoTa pode ter contribuído para o aumento da microdureza Vickers média, ao fornecer restrição aos movimentos de discordância. A liga $x = 9$ se destaca por apresentar o menor valor de densidade volumétrica e o maior valor de microdureza Vickers dentre as aqui apresentadas, além de possuir valores comparáveis a ligas utilizadas no setor biomédico.

Quanto aos acabamentos superficiais, o polimento com pasta de diamante de até $0,25\ \mu\text{m}$ foi eficiente em tornar as superfícies menos rugosas, em razão de ser um tipo de acabamento mais sutil, além de revelarem ultraestruturas (precipitados) provavelmente causadas pela adição de Ta, não distribuído totalmente nos alótropos do Co. Enquanto isso, o lixamento promoveu superfícies mais rugosas, com valores de R_q favoráveis para crescimento de HA de acordo com a literatura.

O tratamento termoquímico da superfície foi eficiente em formar os óxidos ρTaO e σCaTaO nas amostras com maiores quantidades de Ta suscetíveis a oxidação. A morfologia

desses óxidos foi identificada como a de cristais em formato de pirâmides, que promovem maiores respostas adesivas e de rugosidade às superfícies das amostras. Desta forma, a amostra x = 9_{lit} se destaca pelos valores de rugosidade favoráveis ao crescimento de HA e pelos valores mais expressivos, dentre as amostras, de força adesiva, possivelmente contribuindo para uma melhor fixação da HA na superfície.

Após a imersão em SBF, confirmou-se a formação de NaCl nas amostras sem tratamento e de HA nas amostras com tratamento de superfície. As quantidades de Ta aqui utilizadas não foram suficientes em induzir a formação de HA e, portanto, não as tornam bioativas. Enquanto isso, o tratamento termoquímico da superfície das ligas, por meio da oxidação do Ta (ρ TaO e σ CaTaO), foi eficiente em gerar íons de Ca²⁺ às amostras que, quando imersas em SBF, ocasionam trocas iônicas e formam o grupo Ta-OH, induzindo assim a formação de hidroxiapatita.

Como perspectivas futuras, sugere-se: realizar medidas de metalografia para revelar a distribuição de fases, empregar outros tratamentos de superfície a fim de induzirem maiores quantidades de hidroxiapatita, a caracterização elétrica por meio das técnicas *Kelvin Probe Microscopy* e *Electrostatic Force Microscopy*, bem como o cultivo de osteoblastos e osteoclastos na superfície das amostras selecionadas a partir deste trabalho para estudo da proliferação celular.

REFERÊNCIAS

- [1] WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, v. 29, n. 20, p. 2941–2953, 2008. DOI:10.1016/j.biomaterials.2008.04.023.
- [2] PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015. DOI:10.5935/0100-4042.20150094.
- [3] CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8a. ed. [S.l.]: LTC, 2012. ISBN 978-85-216-2124-9.
- [4] HOLZAPFEL, B. M. et al. How smart do biomaterials need to be? a translational science and clinical point of view. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 65, n. 4, p. 581–603, 2013. DOI:10.1016/j.addr.2012.07.009.
- [5] HARUN, W. S. W. et al. A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials. *Powder Technology*, v. 327, p. 128–151, 2018. DOI:10.1016/j.powtec.2017.12.058.
- [6] TAKAICHI, A. et al. Microstructures and mechanical properties of co–29cr–6mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 21, p. 67–76, 2013. DOI:10.1016/j.jmbbm.2013.01.021.
- [7] ZENG, L.; XIANG, N.; WEI, B. A comparison of corrosion resistance of cobalt-chromium-molybdenum metal ceramic alloy fabricated with selective laser melting and traditional processing. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 112, n. 5, p. 1217–1224, 2014. DOI:10.1016/j.prosdent.2014.03.018.
- [8] YAMANAKA, K.; MORI, M.; CHIBA, A. Effects of carbon concentration on microstructure and mechanical properties of as-cast nickel-free co–28cr–9w based dental alloys. *Materials Science & Engineering C*, v. 40, p. 127–134, 2014. DOI:10.1016/j.msec.2014.03.053.
- [9] YAMANAKA, K.; MORI, M.; CHIBA, A. Mechanical properties of as-forged ni-free co–29cr–6mo alloys with ultrafine-grained microstructure. *Materials Science & Engineering A*, v. 528, p. 5961–5966, 2011. DOI:10.1016/j.msea.2011.04.027.
- [10] HUANG, P.; LOPEZ, H. F. Athermal ϵ -martensite in a co-cr-mo alloy: grain size effects. *Materials Letters*, v. 39, n. 4, p. 249–253, 1999. DOI:10.1016/s0167-577x(99)00022-1.
- [11] STENLUND, P. et al. Osseointegration enhancement by zr doping of co–cr–mo implants fabricated by electron beam melting. *Additive Manufacturing*, v. 6, p. 6–15, 2015. DOI:10.1016/j.addma.2015.02.002.
- [12] MORI, M. et al. Effect of carbon on the microstructure, mechanical properties and metal ion release of ni-free co–cr–mo alloys containing nitrogen. *Materials Science & Engineering C*, v. 55, p. 145–154, 2015. DOI:10.1016/j.msec.2015.05.058.
- [13] LU, Y. et al. Effect of cu on microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and cytotoxicity of cocrw alloy fabricated by selective laser melting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 81, p. 130–141, 2018. DOI:10.1016/j.jmbbm.2018.02.026.

- [14] ZHANG, Z. et al. Rare earth effect on microstructure, mechanical and tribological properties of cocrw coatings. *Materials Science and Engineering A*, v. 444, p. 92–98, 2007. DOI:10.1016/j.msea.2006.08.091.
- [15] LU, Y. et al. Microstructure, mechanical property and metal release of as-slm cocrw alloy under different solution treatment conditions. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 55, p. 179–190, 2016. DOI:10.1016/j.jmbbm.2015.10.019.
- [16] LU, Y. et al. Investigation on the microstructure, mechanical property and corrosion behavior of the selective laser melted cocrw alloy for dental application. *Materials Science and Engineering C*, v. 49, p. 517–525, 2015. DOI:10.1016/j.msec.2015.01.023.
- [17] RODRIGUES, W. C. et al. Powder metallurgical processing of co–28%cr–6%mo for dental implants: Physical, mechanical and electrochemical properties. *Powder Technology*, v. 206, p. 233–238, 2011. DOI:10.1016/j.powtec.2010.09.024.
- [18] YAMANAKA, K. et al. Ultrafine grain refinement of biomedical co-29cr-6mo alloy during conventional hot-compression deformation. *Metallurgical and materials transactions A*, v. 40, n. 8, p. 1980–1994, 2009. DOI:10.1007/s11661-009-9879-0.
- [19] LUO, J. et al. The effect of 3 wt.% cu addition on the microstructure, tribological property and corrosion resistance of cocrw alloys fabricated by selective laser melting. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 29, n. 4, p. 233–238, 2018. DOI:10.1007/s10856-018-6043-7.
- [20] KARAALI, A. et al. Microstructural study of tungsten influence on co–cr alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 390, p. 255–259, 2005. DOI:10.1016/j.msea.2004.08.001.
- [21] RECLARU, L. et al. Corrosion behaviour of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomaterials*, v. 26, n. 21, p. 4358–4365, 2005. DOI:10.1016/j.biomaterials.2004.11.018.
- [22] CAO, W.; HENCH, L. L. Bioactive materials. *Ceramics International*, v. 22, n. 6, p. 469–507, 1996. DOI:10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [23] ANTUNES, L. H. M.; LIMA, C. R. P. de. Cobalt-chromium alloys - properties and applications. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, p. 1–5, 2018. DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.09386-3.
- [24] BERMUDEZ, M.-D. et al. Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium. *Wear*, v. 258, p. 693–700, 2005. DOI:10.1016/j.wear.2004.09.023.
- [25] ROBIN, A.; ROSA, J. L. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 18, p. 13–21, 2000. DOI:10.1016/S0263-4368(99)00034-7.
- [26] FINDLAY, D. M. et al. The proliferation and phenotypic expression of human osteoblasts on tantalum metal. *Biomaterials*, v. 25, p. 2215–2227, 2004. DOI:10.1016/j.biomaterials.2003.09.005.
- [27] WELLDON, K. J. et al. Primary human osteoblasts grow into porous tantalum and maintain an osteoblastic phenotype. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 84A, n. 3, p. 691–701, 2008. DOI:10.1002/jbm.a.31336.

- [28] KATO, H. et al. Bonding of alkali- and heat-treated tantalum implants to bone. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 53, n. 1, p. 28–35, 2000. DOI:10.1002/(sici)1097-4636(2000)53:1<28::aid-jbm4>3.0.coand2-f.
- [29] LEVINE, B. R. et al. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. *Biomaterials*, v. 27, n. 27, p. 4671–4681, 2006. DOI:10.1016/j.biomaterials.2006.04.041.
- [30] MIYAZAKI, T. et al. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. *Biomaterials*, v. 23, n. 3, p. 827–832, 2002. DOI:10.1016/s0142-9612(01)00188-0.
- [31] KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, v. 24, n. 3, p. 2161–2175, 2003. DOI:10.1016/s0142-9612(03)00044-9.
- [32] RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J. *Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine*. 3a. ed. [S.l.]: Elsevier, 2013. ISBN 978-00-808-7780-8.
- [33] DEE, K. C.; PULEO, D. A.; BIZIOS, R. *An introduction to tissue-biomaterial interactions*. 1a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2002. ISBN 0471253944.
- [34] GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 1352–1358, 2010. DOI:10.1590/s0100-40422010000600025.
- [35] AGRAWAL, C. M. Reconstructing the human body using biomaterials. *Journal of Operations Management*, v. 50, p. 31–35, 1998. DOI:10.1007/s11837-998-0064-5.
- [36] SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials—review. *Materials Science and Engineering C*, v. 24, n. 6-8, p. 753–760, 2004. DOI:10.1016/j.msec.2004.08.030.
- [37] HANAWA, T. Materials for metallic stents. *Journal of Artificial Organs*, v. 12, n. 2, p. 73–79, 2009. DOI:10.1007/s10047-008-0456-x.
- [38] DAVIS, J. R. *Handbook of Materials for Medical Devices*. 1a. ed. [S.l.]: ASM International, 2003. 179-194 p. ISBN 978-1-61503-259-4.
- [39] POINERN, G. E. J.; BRUNDAVANAM, S.; FAWCETT, D. Biomedical magnesium alloys: A review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. *American Journal of Biomedical Engineering*, v. 2, p. 218–240, 2012. DOI:10.5923/j.ajbe.20120206.02.
- [40] HAYNES, E. Alloys of cobalt with chromium and other metals. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, v. 5, n. 3, p. 189–191, 1913. DOI:10.1021/ie50051a006.
- [41] VIENNOT, S. et al. Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *European Journal of Oral Sciences*, v. 113, n. 1, p. 90–95, 2005. DOI:10.1111/j.1600-0722.2005.00190.x.
- [42] EVANS, E. J.; THOMAS, I. The in vitro toxicity of cobalt-chrome-molybdenum alloy and its constituent metals. *Biomaterials*, v. 7, n. 1, p. 25–29, 1986. DOI:10.1016/0142-9612(86)90084-0.

- [43] MARTI, A. Cobalt-base alloys used in bone surgery. *Injury*, v. 31, p. D18–D21, 2000. DOI:10.1016/s0020-1383(00)80018-2.
- [44] JABBARI, Y. S. A. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of co-cr dental alloys: a review of the literature. *The journal of advanced prosthodontics*, v. 6, n. 2, p. 138–145, 2014. DOI:10.4047/jap.2014.6.2.138.
- [45] HUISKES, R.; WEINANS, H.; REITBERGEN, B. V. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, v. 274, p. 124–134, 1992. DOI:10.1097/00003086-199201000-00014.
- [46] BAUER, T. W.; SCHILS, J. The pathology of total joint arthroplasty. ii. mechanisms of implant failure. *Skeletal Radiol.*, v. 28, p. 483–497, 1999. DOI:10.1007/s002560050552.
- [47] RAHMATI, M. et al. Biological responses to physicochemical properties of biomaterial surface. *Chemical Society Reviews*, 2020. DOI:10.1039/d0cs00103a.
- [48] MENDES, V. C.; DAVIES, J. E. Uma nova perspectiva sobre a biologia da osseointegração. *Revista da Associação Paulista de Cirurgões Dentistas [online]*, v. 70, n. 2, p. 166–171, 2016. ISSN 0004-5276.
- [49] JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. *Histologia básica*. 12a. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2013. 136-148 p. ISBN 978-85-277-2311-4.
- [50] SOUZA, R. S. de; PINHAL, M. A. da S. Interações em processos fisiológicos: a importância da dinâmica entre matriz extracelular e proteoglicanos. *Arquivos Brasileiros de Ciências da Saúde*, v. 36, n. 1, p. 48–54, 2011.
- [51] BRUNSKI, J. B. In vivo bone response to biomechanical loading at the bone/dental-implant interface. *Advances in dental research*, v. 1, n. 13, p. 99–119, 1999. DOI:10.1177/08959374990130012301.
- [52] TAI, K. et al. Nanoscale heterogeneity promotes energy dissipation in bone. *Nature Materials*, v. 6, n. 6, p. 454–462, 2007. DOI:10.1038/nmat1911.
- [53] MAVROGENIS, A. F. et al. Biology of implant osseointegration. *Journal Musculoskelet Neuronal Interact*, v. 2, n. 9, p. 61–71, 2009. DOI:10.1038/nmat1911.
- [54] SCHNEIDER, G. B. et al. Implant surface roughness affects osteoblast gene. *Journal of Dental Research*, v. 5, n. 82, p. 372–376, 2003. DOI:10.1177/154405910308200509.
- [55] LÜTHEN, F. et al. The influence of surface roughness of titanium on β 1- and β 3-integrin adhesion and the organization of fibronectin in human osteoblastic cells. *Biomaterials*, v. 15, n. 26, p. 2423–2440, 2005. DOI:10.1016/j.biomaterials.2004.07.054.
- [56] SCHWARTZ, Z. et al. Implant surface characteristics modulate differentiation behavior of cells in the osteoblastic lineage. *Advances in Dental Research*, v. 1, n. 13, p. 38–48, 1999. DOI:10.1177/08959374990130011301.
- [57] RONOLD, H. J.; ELLINGSEN, J. E. Effect of micro-roughness produced by tio₂ blasting—tensile testing of bone attachment by using coin-shaped implants. *Biomaterials*, v. 21, n. 23, p. 4211–4219, 2002. DOI:10.1016/s0142-9612(02)00167-9.

- [58] OGAWA, T. et al. Biomechanical evaluation of osseous implants having different surface topographies in rats. *Journal of Dental Research*, v. 11, n. 79, p. 1857–1863, 2000. DOI:10.1177/00220345000790110701.
- [59] WENNERBERG, A. The importance of surface roughness for implant incorporation. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, v. 38, n. 5-6, p. 657–662, 1998. DOI:10.1016/s0890-6955(97)00114-4.
- [60] SANTIAGO, A. S. et al. Response of osteoblastic cells to titanium submitted to three different surface treatments. *Braz Oral Res*, v. 19, n. 3, p. 203–8, 2005. DOI:10.1590/S1806-83242005000300009.
- [61] POPA, M. et al. Characterization and corrosion resistance of anodic electrodeposited titanium oxide/phosphate films on ti-20nb-10zr-5ta bioalloy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 7, p. 1123–1134, 2013. DOI:10.5935/0103-5053.20130146.
- [62] AMARAVATHY, P. et al. Bioactive ha/tio₂ coating on magnesium alloy for biomedical applications. *Ceramics International*, v. 40, n. 5, p. 6617–6630, 2014. DOI:10.1016/j.ceramint.2013.11.119.
- [63] NAGARAJAN, S.; RAJENDRAN, N. Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316l stainless steel for orthopaedic applications. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 7, p. 3927–3932, 2009. DOI:10.1016/j.apsusc.2008.10.058.
- [64] RAJENDRAN, A. et al. Role of calcium ions in defining the bioactivity of surface modified ti metal. *Materials Science and Engineering: C*, v. 98, p. 197–204, 2019. DOI:10.1016/j.msec.2018.12.096.
- [65] AKEDA, K. et al. Bioactive pedicle screws prepared by chemical and heat treatments improved biocompatibility and bone-bonding ability in canine lumbar spines. *PLoS ONE*, v. 13, n. 5, p. 1–20, 2018. DOI:10.1371/journal.pone.0196766.
- [66] FUKUDA, A. et al. Bone bonding bioactivity of ti metal and ti-zr-nb-ta alloys with calcium ions incorporated on their surfaces by simple chemical and heat treatments. *Acta Biomaterials*, v. 7, n. 3, p. 1379–1386, 2011. DOI:10.1016/j.actbio.2010.09.026.
- [67] SHIBATA, Y. et al. The characteristics of in vitro biological activity of titanium surfaces anodically oxidized in chloride solutions. *Biomaterials*, v. 31, n. 33, p. 8546–8555, 2010. DOI:10.1016/j.biomaterials.2010.07.098.
- [68] SAJI, V. S.; CHOE, H. C. Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular ti–13nb–13zr alloy in ringer’s solution. *Corrosion Science*, v. 51, n. 8, p. 1658–1663, 2009. DOI:10.1016/j.corsci.2009.04.013.
- [69] KOKUBO, T. et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure change in bioactive glass-ceramic a–w. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 24, p. 72–134, 1990. DOI:10.1002/jbm.820240607.
- [70] PAN, Y.; FLEET, M. E. Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 48, n. 1, p. 13–49, 2002. 10.2138/rmg.2002.48.2.

- [71] MA, G.; LIU, X. Y. Hydroxyapatite: Hexagonal or monoclinic? *Crystal Growth & Design*, v. 9, n. 7, p. 2991–2994, 2009. DOI:10.1021/cg900156w.
- [72] LEGEROS, R. Z. *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine: Monographs in Oral Science, Vol. 15*. 1a. ed. [S.l.]: H. M. Myers Ed., 1991. ISBN 978-3-8055-5236-3.
- [73] KOKUBO, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials*, v. 12, p. 155–163, 1991. DOI:10.1016/0142-9612(91)90194-F.
- [74] YAMAGUCHI, S. et al. Apatite-forming ability of ti–15zr–4nb–4ta alloy induced by calcium solution treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 21, n. 2, p. 439–444, 2009. DOI:10.1007/s10856-009-3904-0.
- [75] KOKUBO, T.; TAKADAWA, H. How useful is sbf in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006. DOI:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [76] NOURI, A. D. P.; WE, C. Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications. *Biomimetics Learning from Nature*, p. 416–450, 2010. DOI:10.5772/8787.
- [77] NAPOLITANO, H. et al. Análise da difração dos raios x. *Revista Processos Químicos*, v. 1, n. 1, p. 35–45, 2007. DOI:10.19142/RPQ.v01i01.p35-45.2007.
- [78] BRAGG, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 17, n. 1, p. 43–57, 1912.
- [79] KITTEL, C. *Introdução a física do estado sólido*. 5a. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2002. 136-148 p.
- [80] BINNIG, G. et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, v. 49, n. 1, p. 57–61, 1982. DOI:10.1103/physrevlett.49.57.
- [81] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986. ISSN 00319007. DOI:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [82] EATON, P. *Atomic force microscopy*. 1a. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2010. ISBN 0199570450.
- [83] THOMAS, T. R. *Rough Surfaces*. 1a. ed. [S.l.]: Imperial College Press: London, 1999. ISBN 1860941001.
- [84] HOWLAND, T.; BENATAR, L. *A practical guide to scanning probe microscopy*. 1a. ed. [S.l.]: Park scientific instruments, 1996. ISBN 0788171267.
- [85] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. *Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens. Apostila.*, s. d.
- [86] OWEN, E. A.; JONES, D. M. Effect of grain size on the crystal structure of cobalt. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, v. 67, n. 6, p. 456–466, 1954. DOI:10.1088/0370-1301/67/6/302.
- [87] HULL, A.; DAVEY, W. DOI:10.1103/PhysRev.14.54.
- [88] ITOH, H. Crystal structures, homogeneity ranges and magnetic properties of tantalum-cobalt laves phases. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, v. 65, n. 2, p. 149–157, 1974.

- [89] ASHMAN, R. B. et al. A continuous wave technique for the measurement of the elastic properties of cortical bone. *Journal of Biomechanics*, v. 17, n. 5, p. 349–361, 1984. DOI:10.1016/0021-9290(84)90029-0.
- [90] WEIDMANN, S. M.; WEATHERELL, J. A.; HAMM, S. M. Variations of enamel density in sections of human teeth. *Archives of Oral Biology*, v. 12, n. 1, p. 85–97, 1967. DOI:10.1016/0003-9969(67)90145-8.
- [91] INTERNATIONAL, A. Chrome cobalt: cobalt-based alloys. *Acnis international*, 2020.
- [92] KHITROVA, V.; KLECHKOVSAYA, V. Electron-diffraction investigation of thin layers of tetragonal tantalum oxides. *Kristallografiya*, v. 27, p. 736–741, 1982.
- [93] GASPERIN, M. Synthèse et identification de deux oxydes doubles de tantale et d'étain. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, v. 240, p. 2340–2342, 1955.
- [94] REGI M. V.; CALBET, J. M. G. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1-2, p. 1–31, 2009. DOI:10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001.