



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA
INTEGRADA

GABRIEL CRISPIM VILAR

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA REAÇÃO DE FOTO-FENTON NA MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO

Maringá

2017

GABRIEL CRISPIM VILAR

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA REAÇÃO DE FOTO-FENTON NA MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Odontologia Integrada
do Departamento de Odontologia da
Universidade Estadual de Maringá, como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Odontologia Integrada

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Matarazzo Martins

Co-orientadora: Profa. Dra. Mychelle Vianna Pereira Companhoni

Maringá

2017

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)**

V697a Vilar, Gabriel Crispim
Avaliação do efeito da reação de foto-fenton na morfologia e propriedades químicas da superfície do titânio / Gabriel Crispim Vilar. -- Maringá, 2017.
59 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Flávia Matarazzo Martins.
Coorientadora: Profa. Dra. Mychelle Vianna Pereira Companhoni.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências da Saúde, Departamento de Odontologia, Programa de Pós-Graduação em Odontologia, 2017.

1. Implantodontia. 2. Periodontia. 3. Óxido de titânio. 4. Tratamento de superfície. 5. Foto-Fenton. I. Martins, Flávia Matarazzo, orient. II. Companhoni, Mychelle Vianna Pereira. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências da Saúde. Departamento de Odontologia. Programa de Pós-Graduação em Odontologia. IV. Título.

CDD 21.ed.617.632

ECSL

GABRIEL CRISPIM VILAR

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA REAÇÃO DE FOTO-FENTON NA MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES QUÍMICAS DA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia Integrada do Departamento de Odontologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para obtenção do título de Mestre em Odontologia Integrada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Profa. Dra. Flávia Matarazzo Martins
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Maurício Guimarães Araújo
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Alexandre Mello
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo de bom que tem acontecido na minha vida e por todas as pessoas que ele tem colocado no meu caminho.

Aos meus Pais que sempre me apoiaram e estiveram presentes, mesmo a alguns quilômetros de distância, sustentando a base da minha construção e batalha.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Flávia Matarazzo Martins, pelos seus conhecimentos e discussões ao longo desse trabalho e por ter me apoiado ao longo de todo o desenvolvimento da dissertação até a defesa, pela disponibilidade e pela dedicação e atenção dedicada a mim, serei sempre muito grato . E, a minha co-orientadora, Prof^a.

Dr^a Mychelle Vianna por ter ajudado na busca de trabalhos que auxiliassem o desenvolvimento da dissertação e pela disposição em ensinar. Além de ter me fornecido materiais necessários para que este projeto virasse realidade e a análise feita por MEV-FEG.

Aos Prof. Dr. André Luiz Tessaro e ao Prof. Dr Noboru Hioka do centro de ciências exatas do departamento de química da UEM, também pelo fornecimento de materiais e instrumentos que viabilizaram a realização desta pesquisa, como também pela sua dedicação, seriedade, auxílio no tratamento realizado e discussões.

Ao Prof. Dr. Alexandre Mello do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas análises (CBPF) feitas pelo XPS e pelo esclarecimento de pontos levantados nesta análise.

E por fim, aos colegas do mestrado, pelo carinho, companheirismo e união do começo ao fim do curso.

Avaliação do efeito da reação de Foto-Fenton na morfologia e propriedades químicas da superfície do titânio

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da reação de Foto-Fenton na morfologia e composição química da superfície de titânio. Quatro misturas (M1-M4) foram manipuladas em laboratório, na forma de solução (Sol) em baixas temperaturas, e na forma gelatinosa (Gel) a temperaturas próximas à corpórea, entre 36° a 36,7°, em pH inferior a 3. Discos de titânio (n=8) medindo 6 mm de diâmetro foram submetidos a diferentes tipos de tratamento de superfície: G1 (n=2) M1 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 17 mg FeSO₄.7H₂O) + LED; G2 (n=2) M2 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 20 mg FeSO₄.7H₂O) + LED; G3 (n=2) M3 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 27mg FeSO₄.7H₂O) + LED; G4 (n=2) M4 (~1,8 g de Pluronic®+ 5% de concentração de H₂O₂ + 27 mg FeSO₄.7H₂O) +LED. A aplicação de Luz LED (Fotopolimerizador Emitter A – Schuster, LED), com comprimento de onda 420 a 480 nm, foi realizada por 5 min em todos os grupos. Um disco de titânio (n=1), com o mesmo diâmetro, mas sem tratamento, foi utilizado como controle. A caracterização da superfície foi realizada empregando-se as seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), para avaliar a morfologia de superfície, difração de Raio-X (DRX), para identificar as fases cristalinas presentes na amostra, e espectroscopia de fotoelétrons de Raio-X (XPS) para avaliar a formação de óxidos após o tratamento com o Sol-Gel. Dos 5 grupos avaliados, os grupos G2, G3 e G4 apresentaram modificações na sua superfície avaliados pelo MEV-FEG. As maiores intensidades de picos para o C1s e O1s foram para o grupo 4, através do XPS. O DRX revelou a presença de carbono e oxigênio no grupo G2. Ainda, o XPS revelou a presença de compostos formadores de TiO₂. Nas condições testadas neste estudo, a reação de Foto-Fenton parece ter alterado a morfologia e ter levado a um aumento na formação de óxidos na superfície dos discos de tratados.

Palavras-Chave: Óxido de Titânio; Tratamento de Superfície; Foto-Fenton.

Evaluation of the effect of the photo-Fenton reaction on the morphology and chemical composition of the titanium surface

ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the effect of the photo-Fenton reaction on the morphology and chemical composition of the titanium surface. Four blends (M1-M4) were handled in the laboratory, in the form of solution (Sol) at low temperatures, and in the gelatinous form (Gel), at temperatures close to the body, between 36° to 36,7°, at pH of less than 3. Titanium discs (n = 8) measuring 6 mm in diameter were subjected to different types of surface treatment: G1 (n = 2) M1 (~2 g Pluronic® + 2.8% H₂O₂ + 17 mg FeSO₄.7H₂O) + LED; G2 (n = 2) M2 (~2 g Pluronic® + 2.8% H₂O₂ + 20 mg FeSO₄.7H₂O) + LED; G3 (n = 2) M3 (~2 g Pluronic® + 2.8% H₂O₂ + 27 mg FeSO₄.7H₂O) + LED; G4 (n = 2) M4 (~ 1.8 g Pluronic® + 5% H₂O₂ concentration + 27 mg FeSO₄.7H₂O). An application of LED Light (Emitter A - Schuster Photopolymerizer, LED), with wavelength 420 at 480 nm, was performed for 5 min in all groups. A titanium disc of the same diameter, but without treatment, was used as a control. The surface characterization was performed using the following analyzes: high resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG) to evaluate the surface morphology, X-ray diffraction (XRD), to identify the crystalline phases present in the sample, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to evaluate the formation of oxides after treatment with Sol-Gel. About 5 groups evaluated, the G2, G3 and G4 groups showed modifications on their surface by MEV-FEG. The highest peak intensities for C1s and O1s were for group 4, through XPS. DRX reveals a presence of carbon and oxygen in the G2 group. In addition, the XPS revealed a presence of TiO₂ formulators. Under the conditions tested in this study, a photofenton reaction appears to have altered the morphology and led to an increase in the formation of oxides on the surface of the treated discs.

Key-Words: Titanium Oxide; Surface treatment; Foto-Fenton.

1 Sumário

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	10
LISTA DE SIGLAS	11
1 Introdução.....	12
2 Revisão de Literatura.....	13
2.1 Titânio como biomaterial	13
2.2 Características da superfície.....	15
1.2.1 Propriedades Mecânicas	15
1.2.2 Propriedades Físicas	16
1.2.3 Propriedades Químicas	18
1.2.4 Propriedades Topográficas.....	20
2.3 Técnica de Modificação da Superfície.....	21
2.3.1 Superfície com tratamento ácido	22
2.3.2 Plasma Spray	24
2.3.3 Jateamento	25
2.3.4 Anodizada.....	26
2.4 Reação de Foto-Fenton	27
3 Artigo	30
3.1 Materiais e Métodos	30
3.1.1 Material.....	30
3.1.2 Preparo da Amostra.....	30
3.2 Resultados	33
3.2.1 Coloração dos discos de titânio	33
3.2.2 DRX	33
3.2.3 MEV-FEG	35
3.2.4 XPS	37

3.3	Discussão.....	48
3.4	Conclusão	52
4	Referências bibliográficas.....	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ÁREAS DE ROSCA DO IMPLANTE. VERMELHO: TOPO; VERDE: FLANCO; LARANJA:VALE. ADAPTADO DE ROSA ET AL. (2013); (B) MICROGRAFIA DA REGIÃO DO TOPO DE ROSCA; E (C) MICROGRAFIA DE UM IMPLANTE COM AUMENTO DE 1000X. ADAPTADO DE SARDINHA (2003).	21
FIGURA 2 - MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE TITÂNIO USINADA (A) 100X E (B) 800X (C) 1500X. ADAPTADO DA SILVA, 2006.	22
FIGURA 3 - MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE IMPLANTES (A) LISO E (B) COM ATAQUE ÁCIDO AMBAS COM AMPLIAÇÃO DE 500X. ADAPTADO DE CIUCCIO (2011).	23
FIGURA 4 - MEV IMAGENS COM UMA AMPLIAÇÃO DE 3000X SUBMETIDA A ATAQUE ÁCIDO. ADAPTADO DE SVANBORG ET AL. (2010).	24
FIGURA 5 - (A) MICROGRAFIA DE UM IMPLANTE EM AUMENTO DE 500X, REGIÃO DE TOPO DE ROSCA. (B) REGIÃO DE VALE, EM AUMENTO DE 1000X. ADAPTADO DE SARDINHA (2003). ..	25
FIGURA 6 - IMPLANTE COM TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE – JATEAMENTO DE ÓXIDOS NA MEV. ADAPTADO DE FAVERANI ET AL. (2011).	26
FIGURA 7 - MICROGRAFIAS REPRESENTATIVAS DAS SUPERFÍCIES ANALISADAS ANODIZADAS (A E B), AMBAS COM AUMENTO DE 5.000 X. ADAPTADO DE ROMEIRO ET AL. (2010).	27
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE DISCOS DE TI. (A) GRUPO CONTROLE, GC: SEM TRATAMENTO, (B) GRUPO G1: M1 + 5 MIN LED, (C) GRUPO G2: M2 + 5 MIN LED, (D) GRUPO G3: M3 + 5MIN LED E (E) GRUPO G4: M4 + 5MIN LED.	34
FIGURA 9 - MICROGRAFIAS DE MEV-FEG DAS SUPERFÍCIES DE TITÂNIO. (A), (A1) E (A2) IMAGENS DO GRUPO CONTROLE (GC). (B), (B1) E (B2) IMAGENS DO GRUPO G1: M1 + 5 MIN LED. (C), (C1) E (C2) IMAGENS DO GRUPO G2: M2 + 5 MIN LED. (D), (D1) E (D2) IMAGENS DO GRUPO G3: M3+ 5 MIN LED. (E), (E1) E (E2) IMAGENS DO GRUPO G4: M4 + LED 5 MIN. IMAGENS COM MAGNIFICAÇÃO DE X1000 - X30000.	36
FIGURA 10 - ESPECTRO DE XPS DOS DISCOS DE TITÂNIO, SEM TRATAMENTO (GC, A), E APÓS TRATAMENTO COM SOL-GEL E FOTO-ILUMINAÇÃO COM LED POR 5 MIN, (B) GRUPO G1: M1, (C) GRUPO G2: M2, (D) GRUPO G3: M3, (E) GRUPO G4: M4.	38
FIGURA 11 - ESPECTRO DE XPS DA REGIÃO DO TI 2P DOS DISCOS DE TITÂNIO, SEM TRATAMENTO GC(A), E APÓS TRATAMENTO COM SOL-GEL E FOTO ILUMINAÇÃO COM LED POR 5 MIN, G1(B), G2(C), G3(D) E G4(E).	40
FIGURA 12 - ESPECTRO DE XPS DA REGIÃO DO O 1S DOS DISCOS DE TITÂNIO ESPECTRO DE XPS DA REGIÃO DO O 1S DOS DISCOS DE TITÂNIO, SEM TRATAMENTO GC(A), E APÓS TRATAMENTO COM SOL-GEL E FOTO ILUMINAÇÃO COM LED POR 5 MIN, G1(B), G2(C), G3(D) E G4(E).	42
FIGURA 13 - ESPECTRO DE XPS DA REGIÃO DO C1S DOS DISCOS DE TITÂNIO, SEM TRATAMENTO GC(A), E APÓS TRATAMENTO COM SOL-GEL E FOTO ILUMINAÇÃO COM LED POR 5 MIN, G1(B), G2(C), G3(D) E G4(E).	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PICOS DE AJUSTE DO XPS: ENERGIAS DE LIGAÇÃO E SUAS ATRIBUIÇÕES.....	45
TABELA 2 - INFORMAÇÕES QUANTITATIVAS DOS GRUPOS CONTROLE, G1-G4, DEPOIS DO TRATAMENTO COM SOL-GEL E LED 5MIN.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

SEM – Microscopia eletrônica de varredura.
EDS – Espectroscopia de energia dispersa por raios – X.
AES – Espectroscopia de elétrons Auger.
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raio – X
DRX – Difração de raios – X
MEV - Microscopia eletrônica de varredura.
HA – Hidroxiapatita
MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.

SÍMBOLOS

Ti6Al7Nb – Liga de titânio e nióbio.
Ti6Al4v – Liga de titânio e vanádio.
CO₂ – Dióxido de carbono.
Fe⁺² – íon Ferro com valência +2.
Fe⁺³ – íon Ferro com valência +3.
H⁺ - íon hidrogênio.
FeSO₄.7H₂O – Sulfato ferroso heptahidratado.
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio.
µm – Unidade de medida em micrômetro.
nm – Unidade de medida em nanômetro.
Hv – Valores de dureza do titânio.
Mpa – Unidade de medida da resistência a tração.
SOL-GEL – Substancia que se apresenta variação entre as fases líquida e sólida dependendo da temperatura.
Gpa – Unidade de medida da resistência de elasticidade.

LISTA DE SIGLAS

JCPDS – Joint committee of powder diffractor standards

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisa Física

LABNANO E LABSURF – Laboratório de nanotecnologia e superfície.

COMCAP (UEM) – Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa.

DQI – Departamento de Química.

1 Introdução

O titânio é empregado há mais de 40 anos em próteses ortopédicas e em implantes dentários devido à suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, estabilidade da superfície de óxidos e biocompatibilidade (DAW et al., 2013).

Quando a superfície do titânio é exposta à atmosfera, existe a formação espontânea de uma camada fina e protetora de óxido, o dióxido de titânio (TiO_2). Esta camada de óxido é muito aderente e eletroquimicamente inerte. Os óxidos são mais biocompatíveis quando comparados com a fase amorfa ou metálica do titânio, com relação à osseointegração. Dentre eles, o rutilo tem sido associado a uma melhor formação óssea (MEIRELLES et al., 2013). Quando um implante de Ti é introduzido no corpo humano, o tecido circundante está em contato direto com a camada externa do metal. Sendo assim, a biocompatibilidade do implante de titânio, depende das propriedades desta camada de óxido na superfície, tais como a sua microestrutura, composição química e morfologia (BURGOS et al., 2008).

2 Revisão de Literatura

2.1 Titânio como biomaterial

O titânio existe como elemento puro listado na tabela periódica com número atômico 22 e peso atômico de 47,9, sendo o nono elemento mais abundante na natureza. Como biomaterial, o titânio pode ser utilizado em sua forma pura (titânio comercialmente puro, Ti cp), ou associado a outros elementos, sendo empregado há mais de 40 anos em próteses ortopédicas (DAW et al., 2013) e em implantes dentários (BRÅNEMARK et al., 1983) (ALBREKTSSON et al., 1986).

Segundo a Sociedade Americana para Testes de Materiais (1991) (“American society for testing and materials. Standard practice for checking the operating characteristics of X-ray photoelectron spectrometers (E902-88)”, 1991), o Ti cp possui quatro graus, sendo eles: Grau 1, com o limite de 0,03% de N, 0,20% de Fe, 0,18% de O, 0,10 % de C e 0,01% de H e apresentar resistência a tração de 240 mPa e alongamento de 24%; Grau 2, com o limite de 0,03% de N, 0,30% de Fe, 0,25% de O, 0,10 % de C e 0,01% de H e apresentar resistência a tração de 340 mPa e alongamento de 20%; Grau 3, com o limite de 0,05% de N, 0,30% de Fe, 0,35% de O, 0,10 % de C e 0,01% de H e apresentar resistência a tração de 450 mPa e alongamento de 18%; e Grau 4, com o limite de 0,05% de N, 0,30% de Fe, 0,40% de O, 0,10 % de C e 0,01% de H e apresentar resistência a tração de 550 mPa e alongamento de 15%. O Grau 1 é o mais puro, apresentando a menor resistência mecânica à torção e o maior alongamento. A adição de quantidades de elementos como carbono, oxigênio, nitrogênio e ferro melhoram significativamente as propriedades mecânicas do Ti cp (JANUARIO, 2001). O Grau 3 é o mais utilizado para a confecção de próteses e implantes atualmente (DA SILVA, 2006). Adicionalmente, este material, o Ti cp de grau 3, possui alta ductibilidade e é capaz de resistir às forças cíclicas no ambiente bucal (SARTORI et al., 2007).

O titânio e suas ligas possuem um alto índice de sucesso, em relação a osseointegração devido à uma combinação favorável de suas propriedades mecânicas, físicas e químicas como baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão, baixo

módulo de elasticidade e excelente biocompatibilidade (SARTORI et al., 2007). As ligas de titânio usadas em Odontologia são de três formas: alfa, beta e alfa-beta (JANUARIO, 2001). Esses tipos se originam quando o titânio puro é aquecido e misturado com elementos como alumínio e vanádio em certas concentrações e depois resfriados (JANUARIO, 2001). Esses elementos atuam como estabilizadores da condição da fase. As ligas mais comumente usadas para implantes dentais são as variedades de alfa-beta, destas a mais comum contém 6% de alumínio e 4% de vanádio (Ti-6Al-4V) (JANUARIO, 2001). Após tratamento de calor essas ligas apresentam propriedades físicas e mecânicas mais favoráveis, tornando-se excelentes materiais para implantes. A variação dos valores de dureza do titânio, em geral, pode ir de 150 até 330 HV, dependendo do grau do titânio, sua pureza e outros elementos químicos utilizados nas ligas (SARTORI et al., 2007).

O titânio é um dos metais mais reativos da natureza, isso significa que em contato com ar, água ou qualquer outro eletrólito um óxido é formado espontaneamente na superfície do metal. O Ti puro, teoricamente, pode formar vários óxidos, entre eles TiO, TiO₂ e Ti₂O₃, que são os três estados de oxidação (SCHROEDER et al., 1996).

Na usinagem do titânio há a absorção de moléculas, as quais se dissociam, e após cerca de 10 nanossegundos, há a formação da primeira monocamada de oxigênio, que se transforma em óxido em alguns milissegundos (SCHROEDER et al., 1996). Basicamente, o óxido titânio nativo formado sobre implantes usinados apresenta espessura entre 1,5 e 17 nm (LUIZ EDUARDO SERRA CARNEIRO PINTO, 2006). Por outro lado, JANUARIO 2001 trouxe um estudo no qual eles avaliaram a espessura da camada de óxidos presentes em implantes utilizados e em alguns implantes tratados. Encontraram que a camada de óxido presente nesses implantes estudados, poderiam variar de 2 nm a 11 nm, dependendo do tratamento recebido. Ainda em outro estudo trazido por eles de SUNNY & SHARMA (1991), em que superfícies submetidas a tratamento por anodização, essas espessuras poderiam variar de 26nm a 129 nm. Por fim, um outro estudo, realizado por APARÍCIO & OLLIVÉ (1992), avaliaram e compararam a composição, topografia e espessura da camada de óxido de implantes que nunca haviam sido implantados comparando com os implantes que foram

implantados e falharam, a análise foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de energia dispersa por raios X (EDS) e espectroscopia de elétrons de Auger (AES), através desta análise eles encontraram que não houve diferenças entre as amostras analisadas, quando avaliada a espessura de óxidos presentes nestas amostras, as quais apresentaram espessuras próximas a 10 nm.

A espessura, composição e microestrutura do óxido dependerá da pressão, velocidade de usinagem, procedimentos de limpeza e esterilização. A lavagem e o processo de esterilização por vapor incrementam o crescimento da camada de óxido, assim como a incorporação de radicais hidroxila. A espessura da camada de óxido aumenta muito mais rápido quando o implante entra em contato com o vapor da esterilização e quando em contato com o osso do que quando este é deixado ao ar (JANUARIO, 2001).

Quando um implante de Ti é introduzido no corpo humano, o tecido circundante está em contato direto com a camada externa do metal. Sendo assim, a biocompatibilidade do implante Ti, depende das propriedades desta camada de óxido na superfície, tais como a sua microestrutura, composição química e morfologia (BURGOS et al., 2008).

2.2 Características da superfície

Geralmente as superfícies modificadas são descritas quanto à suas propriedades, destacando-se as mecânicas (tensão residual), físicas (molhabilidade), químicas (composição, presença de impurezas) e topográficas, sendo de extrema importância para a osseointegração (DE CARVALHO et al., 2009) (COUTINHO; ELIAS, 2010) (LORENZONI et al., 2016). As superfícies dos implantes orais têm estruturas mensuráveis na escala de comprimento de mm, μm e nm (SVANBORG; ANDERSSON; WENNERBERG, 2010).

1.2.1 Propriedades Mecânicas

As resistências de tração e de elasticidade do Ti e suas ligas são de: Ti c.p. 240-550 Mpa e 105 Gpa; Ti-6Al-4V 860-930 Mpa e 110 Gpa; Ti-6Al-7Nb 900-1050 Mpa e 105

Gpa, respectivamente. O módulo de elasticidade destes materiais é de aproximadamente 110 GPa, cerca da metade do valor de outros metais, como aço inoxidável para uso cirúrgico ou as ligas cromo/cobalto, sendo comparável ao módulo de elasticidade próximo ou compatível com o do osso. Esta propriedade diminui os fenômenos de tensões nos tecidos ósseos vizinhos, podendo favorecer a remodelação óssea. Outro fator importante é a resistência à fadiga, um fator crítico na vida útil do implante de titânio, devendo suportar cargas cíclicas de flexão-torsão, que conduzem à ruptura e à degradação mecânica associadas. Isso justifica o Ti c.p. não ser utilizado em situações que excedam a tensão de 200 MPa e as suas ligas, principalmente Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb à tensão de 700 MPa, pela possibilidade de sofrer deformação permanente (BINI, 2007).

1.2.2 Propriedades Físicas

O processo de levar um líquido para contatar uma superfície sólida é referido como molhamento e está relacionado à capacidade do líquido de molhar uma superfície mediante a ação de forças de coesão e adesão. O fenômeno é caracterizado pelo ângulo de contato (BARBOSA, 2016).

A molhabilidade da superfície é largamente dependente da energia de superfície e influencia o grau de contato entre o implante e o ambiente fisiológico; quanto maior a molhabilidade, maior é a interação da superfície do implante com o ambiente biológico. Em consequência, a tensão crítica da superfície pode ser usada para avaliar a energia da superfície.

É importante mencionar que o ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida vai depender da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que contraem a gota na forma de uma esfera com superfície mínima. Caso a gota repouse sobre uma superfície homogênea nivelada de forma perfeita, o ângulo de contato depende das tensões, entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha que separa

as fases sólidas e líquidas, bem como das tensões entre o sólido e a fase de vapor (COUTINHO, 2007).

Um ângulo de contato inferior a 90° indica que o molhamento da superfície é favorável e o fluido irá espalhar sobre uma grande área na superfície. Por outro lado, ângulos de contato maiores que 90° , geralmente indicam que o molhamento da superfície é desfavorável, de modo que o fluido vai minimizar o seu contato com a superfície formando uma gota compacta de líquido (BARBOSA, 2016). Por exemplo, ocorre o molhamento completo quando o ângulo de contato é 0° , como se a gota se transformasse em uma poça plana, sendo esta superfície então denominada de hidrofílica. Para superfícies hidrofóbicas, ângulos de contato da água são maiores do que 90° , mostrando quase nenhum contato entre a gota e a superfície. Já as superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 150° são denominadas de superhidrofóbicas (BARBOSA, 2016).

A força que opera na superfície e atua perpendicularmente e para dentro do volume tentando reduzir a área da interface é denominada de tensão superficial. Como ela atua em toda a fronteira do líquido, a unidade da tensão superficial é definida como força por unidade de comprimento (N/m). A tensão superficial também pode ser vista como a energia livre da superfície e definida como trabalho por unidade de área (J/m^2 – equivalente a multiplicar N/m por m/m) que é necessário para gerar uma nova superfície (BARBOSA, 2016). Para se determinar a tensão superficial de um sólido é mais conveniente trabalhar com sistemas onde o “vapor” da interface sólido-vapor seja o ar ambiente. Existem diversos métodos para avaliar a energia superficial, de sólidos ou líquidos.

Utilizando o princípio aditivo introduzido por FOWKES (1963), pode-se chegar a uma expressão que define a tensão superficial de um material como sendo a soma das componentes apolar (Lifshitz –van der Waals) e polar (ácido-base). Barbosa et al.2016, verificou que para a se obter o valor da tensão superficial dos discos e implantes, o método da média geométrica é o mais completo e confiável, em relação aos métodos testados, por obter os valores das componentes polar e dispersiva da tensão superficial do sólido através de um sistema de equações que relaciona os três líquidos utilizados nos ensaios.

Ainda não se conhece muito bem como funciona a atração celular pela superfície do implante, mas uma das hipóteses é que o molhamento da superfície influencia as interações do implante e o meio envolvente. Moléculas orgânicas (proteínas, lipoproteínas, peptídeos) e inorgânicas (cálcio, fosfato) são prontamente atraídas do sangue para a superfície do TiO₂ hidratado/hidroxilado, com alto grau de molhabilidade. Então, podem ocorrer interações eletrostáticas entre aminoácidos de carga positivas e a superfície do implante carregado negativamente ou em grupos de aminoácidos carregados negativamente com pontes de hidrogênio absorvidas pela superfície do implante previamente. Tem sido relatado que uma rede de fibrina é formada sobre a superfície do implante, o que facilita a fixação dos osteoblastos locais (BORGES, 2013).

A proliferação das células aumenta com a molhabilidade superficial e os fibroblastos têm maior aderência em superfícies hidrofílicas do que em superfícies hidrofóbicas. O aumento da molhabilidade pode também contribuir para a uma nova osseointegração de falhas de implantes devido a peri-implantite. Vazouras (2013), aplicou um plasma de descarga gasosa à pressão atmosférica fria para reduzir os ângulos de contato de água em discos de titânio com diferentes topografias de superfície e para melhorar a propagação de células osteoblásticas. Foram significativamente reduzidas perto de 0° independentemente da topografia de superfície após a aplicação de plasma de argônio. Indicando que o plasma frio poderia ser potencialmente útil no tratamento da peri-implantite (VAZOURAS, 2013).

1.2.3 Propriedades Químicas

A análise química de superfícies pode ser realizada pelos seguintes métodos: Espectroscopia de fotoelétrons de Raio-X (XPS), que é a técnica analítica mais usada na caracterização de superfícies, sendo empregada na análise de vários tipos de amostras: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes (CASTILHO,) (NASCENTE, 2010); Difração de Raio-X (DRX), que corresponde a uma das principais

técnicas de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na Engenharia e Ciências de Materiais e muito empregado para identificar cada fase das nano partículas de TiO_2 (MIRELLA et al.,); e a Espectroscopia Raman que é uma técnica usada para determinar a estrutura molecular de uma substância representando uma análise rápida, não-destrutiva, sem a necessidade de contato, muito sensível a qualquer alteração na composição química e resolução espacial do material (MACHADO, 2002).

Podemos encontrar algumas substâncias químicas em comum nas superfícies tratadas dos implantes, independente do tratamento de superfície realizado, como a presença dos elementos titânio (Ti), nos níveis 3p ou 2p e 3s, oxigênio (O), no nível 2s ou 1s. Além disso, pode-se encontrar o silício (Si), nos níveis 2p e 2s, o carbono (C), no nível C1s (SARDINHA, 2003) (RENZ, 2008) (CASTILHO, 2006) (LORENZONI et al., 2016) e Nitrogênio (N) nas camadas 1s (CASTILHO, 2006) .

Titânio com oxigênio podem formar vários óxidos: TiO , TiO_2 e Ti_2O_3 , que são os 3 estados de oxidação(SCHROEDER et al., 1996). O TiO_2 apresenta o maior pico de energia, seguido do Ti_2O_3 , TiO e Ti metálico.

O carbono geralmente se encontra na forma de compostos como o C-C, C-O e C=O que são típicos de hidrocarbonetos adsorvidos em superfícies de óxido metálico encontrados nos implantes (ZINELIS, 2012). O carbono presente na superfície dos implantes pode ter origem nos compostos carbônicos, como o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera ambiente, no momento que os implantes são embalados. A presença de uma pequena quantidade de silício, pode ser atribuída à contaminação pelas janelas de vidro do reator ou do talco das luvas, usadas durante o manuseio das amostras (RANGEL, 2012). Por fim, considerando que todo átomo de nitrogênio que atinge a superfície fica adsorvido, ou seja, logo após a obtenção de uma superfície limpa, ela se contaminará por substâncias presentes no ar como o N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , dentre outros compostos, impedindo o estudo das verdadeiras propriedades do titânio (CASTILHO, 2006).

1.2.4 Propriedades Topográficas

Durante o preparo de uma superfície de implante, são diversos os processos que podem ser modificados para alterar o resultado final, como por exemplo, a temperatura, a pressão, o tempo, o tipo e tamanho de partículas e o tipo de concentração de cada ácido. Assim, o resultado final da superfície do implante vai variar de cada fabricante, mesmo que usem a mesma técnica (BORGES, 2013).

Existem diversas técnicas que podem ser empregadas na análise da superfície do implante, cada técnica é responsável por analisar uma característica específica e podem empregar a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material analisado. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é bastante empregado para verificar a morfologia topográfica da superfície de implantes assim como a existência de aglomerados de forma micro e nanométrica (NOGUEIRA, 2014) (MIRANDA, 2015); o interferômetro pode ser utilizado para avaliar a rugosidade de implantes com roscas a nível micrométrico (ROSA et al., 2013); e a perfilometria, que é um sistema de detecção de foco, permite medir, através de um foco de luz, a rugosidade da superfície dos implantes em três dimensões, sem contato com a amostra representando um teste não-destrutivo (MIRANDA, 2015).

Com o intuito de caracterizar a superfície dos implantes e avaliar controle de qualidade do tratamento de superfície de companhias brasileiras, Rosa et. al (2013) lançaram mão do interferômetro e MEV. Desta forma, avaliaram a média aritmética do desvio de altura em relação ao plano médio (altura), do número de picos por unidade de área (densidade) e da relação entre a área de superfície tratada e uma área de referência plana (área não tratada) para realizar uma análise qualitativa das alterações causadas pelos diferentes tratamentos de superfície e visualizaram as características da rugosidade, respectivamente.

As regiões mais utilizadas para avaliação da superfície dos implantes são as áreas de topo, flanco e vale (CIUCCIO, 2011) (SVANBORG; ANDERSSON; WENNERBERG, 2010) (ROSA et al., 2013), devido à importância que a geometria da rosca, implante e protocolo de perfurações desempenham sobre a estabilidade do implante e conseqüentemente na futura osseointegração (RICHARD LAUBE, 2014). As regiões de topo, flanco e vale podem ser observadas na figura 1.

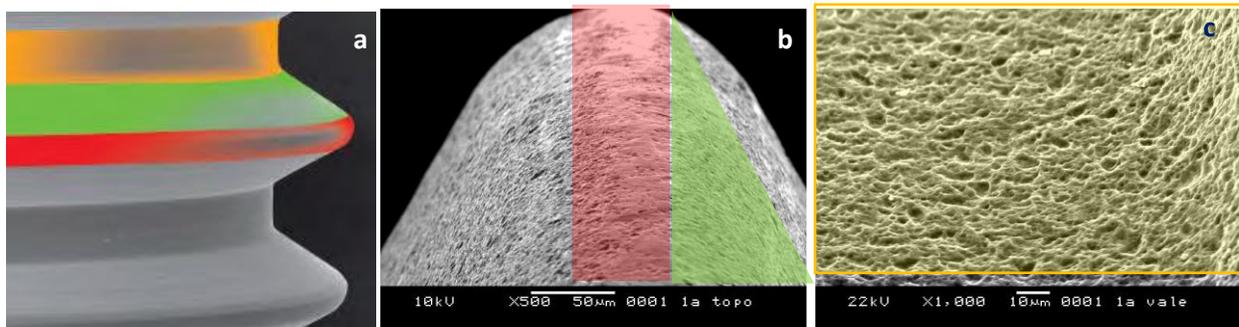


Figura 1. Áreas de rosca do implante. Vermelho: Topo; Verde: Flanco; Laranja: Vale. Adaptado de Rosa et al. (2013); (b) Micrografia da região do topo de rosca; e (c) Micrografia de um implante com aumento de 1000x. Adaptado de Sardinha (2003).

De acordo com Albrektsson & Wennerberg 2004, os implantes podem ser divididos em quatro categorias diferentes, dependendo da rugosidade da superfície. A superfície é considerada lisa quando a média aritmética do desvio de altura em relação ao plano médio da superfície do implante for $< 0,5 \mu\text{m}$, minimamente áspera quando a média deste desvio estiver entre $0,5$ e $1,0 \mu\text{m}$, moderadamente áspera entre $1,0$ e $2,0 \mu\text{m}$ e áspera $> 2,0 \mu\text{m}$.

2.3 Técnica de Modificação da Superfície

As principais técnicas utilizadas para a modificação da superfície podem ser divididas em três grupos principais: as que realizam adição de material, como a projeção de plasma de titânio (TPS, TiO_2) e revestimento com hidroxiapatita ou fosfato de cálcio; as que fazem a remoção de material (subtração), como o jateamento de areia, o ataque ácido (com o ácido fluorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e combinações entre estes) e o tratamento à laser; e, por fim, as que atuam na modificação de superfície sem remover ou adicionar material, como é feito no tratamento térmico por feixe de elétrons e a implantação iônica (VAZOURAS, 2013).

Os implantes com superfície lisa são fabricados a partir de barras cilíndricas laminadas de titânio. Neste processo a microestrutura apresenta aproximadamente 2 a $8 \mu\text{m}$ de diâmetro. A superfície do implante liso, através de uma análise topográfica feita pelo MEV apresenta-se normalmente com riscos, ranhuras, incrustações do processo de

usinagem e algumas rebarbas (SVANBORG; ANDERSSON; WENNERBERG, 2010) (SARDINHA, 2003) (FAVERANI et al., 2011) (RENZ, 2008), como pode ser observado na Figura 2.

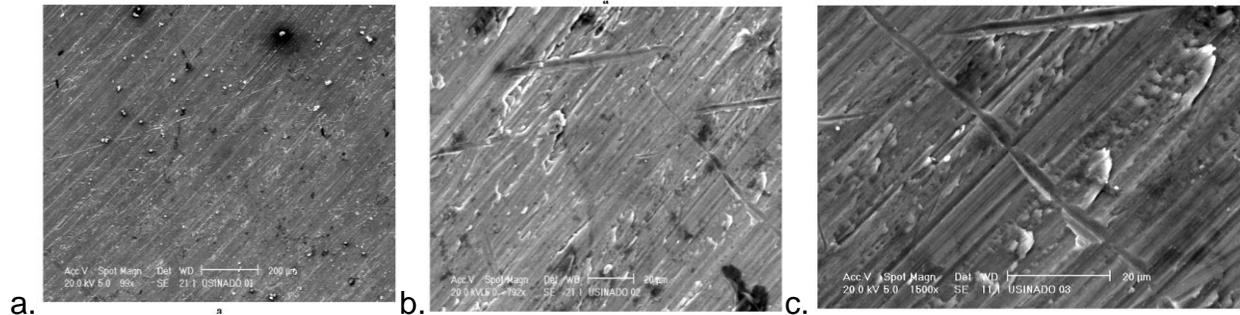


Figura 2 - Morfologia da superfície de titânio usinado (a) 100X e (b) 800X (c) 1500X. Adaptado Da Silva, 2006.

O implante usinado tem rugosidade de superfície entre 0,5 μm e 1 μm . Esses não recebem tratamento químico ou mecânico, apresentando apenas a macromorfologia de usinagem (LORENZONI et al., 2016). Os implantes originais de Branemark usinados apresentavam uma rugosidade entre 0,5 μm e 1,0 μm , que era considerado o ideal. Novos estudos comprovaram que medidas de 1,5 μm de rugosidade mostraram resultados melhores (LORENZONI et al., 2016).

2.3.1 Superfície com tratamento ácido

Na técnica de ataque ácido, os implantes metálicos usinados são imersos em um ácido, na sua forma pura, ou em solução, e mantidos por um intervalo de tempo determinado, criando-se pequenas rugosidades ou retenções nas superfícies. O tempo de aplicação do ácido e sua temperatura, juntamente com a concentração, determinarão a profundidade das rugosidades criadas; porém, em comparação com as rugosidades formadas pela técnica de jateamento, são de profundidade menor, sendo chamadas de micro-retenções, as quais podem medir de 0,5 a 3 μm (RENZ, 2008).

Quando o tratamento de superfície é realizado com ácido, podemos observar mudanças em sua topografia. A Figura 3 apresenta imagens das regiões de topo das

roschas de um implante liso e um implante submetido ao ataque ácido, captadas através de MEV³.

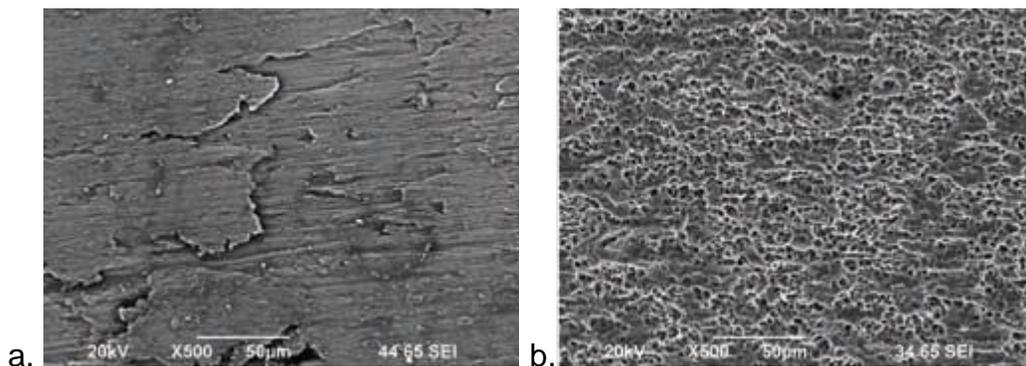


Figura 3 - Micrografias das superfícies de implantes (a) liso e (b) com ataque ácido ambas com ampliação de 500X. Adaptado de Ciuccio (2011).

Essas áreas apresentam poros típicos do tratamento de superfície, sendo que na região mais superior do topo da rosca, são vistas áreas planas com aspecto misto. Já nas paredes laterais do topo das roschas observa-se uniformidade, padrão regular e homogêneo dos poros, sem evidência de áreas planas (CIUCCIO, 2011) (ROSA et al., 2013) (SVANBORG; ANDERSSON; WENNERBERG, 2010).

Estes implantes apresentam uma microestrutura complexa de cavidades de aproximadamente de 20 a 40 μm de largura superpostos por microporos produzidos pelo ataque ácido, ao redor de 0,5 a 3 μm de diâmetro (CIUCCIO, 2011) (RENZ, 2008). O primeiro ataque ácido tem a função de alterar a micromorfologia (topografia e rugosidade), já o segundo ataque ácido tem a função de permitir a obtenção de uma superfície mais estável e uniforme (CIUCCIO, 2011). A Figura 4 apresenta uma imagem de MEV de uma superfície de titânio submetida ao ataque ácido demonstrando uma estrutura homogênea semelhante a um favo de mel.

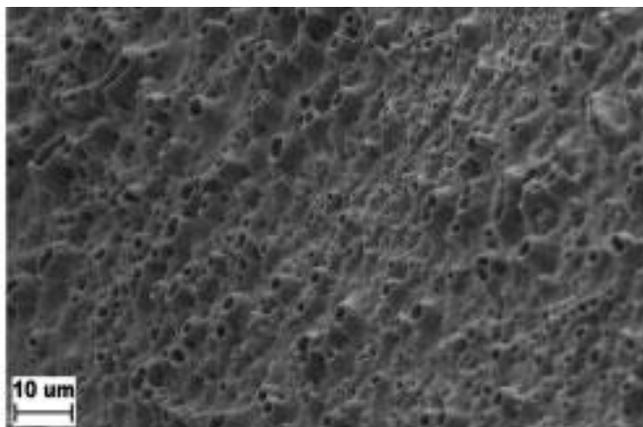


Figura 4 - MEV imagens com uma ampliação de 3000x submetida a ataque ácido. Adaptado de Svanborg et al. (2010).

O ataque ácido geralmente acarreta na formação de uma fina camada de óxido (< 10 nm) na superfície do titânio. Essa camada de óxido, quando em contato com o ar, aumenta sua espessura de maneira bastante lenta, de ~ 3 para ~ 6 nm em um período de 400 dias (RENZ, 2008).

2.3.2 Plasma Spray

O plasma spray é o tipo de tratamento mais comum, feito com a chama ionizada de um gás aquecido entre 10.000°C e 30.000°C, e as partículas são lançadas em grandes velocidades contra o corpo do implante. Após o contato, essas partículas resfriam e se solidificam. O spray de plasma é utilizado para aplicar e incorporar o Ti (titânio) e a HA (hidroxiapatita) na superfície do implante (LORENZONI et al., 2016). A partícula de titânio é fundida na superfície, formando uma camada de 50 µm de espessura. E o revestimento resultante fica entre 10 µm e 40 µm, aumentando a superfície do implante. Os implantes de superfície tratada com plasma spray de titânio têm sido pouco utilizados, pois aumentam a possibilidade de contaminação bacteriana (LORENZONI et al., 2016).

Quando analisamos uma superfície que recebeu o tratamento com o plasma spray de titânio, podemos observar um alto grau de rugosidade desta superfície, com aspecto lobulado, sendo aplicado em ambiente de vácuo e com ausência de espaços ou fendas

na cobertura (Figura 5). Neste método, o titânio em pó é aplicado usando um processo especial de plasma spray no vácuo, promovendo uma cobertura com alto grau de pureza.

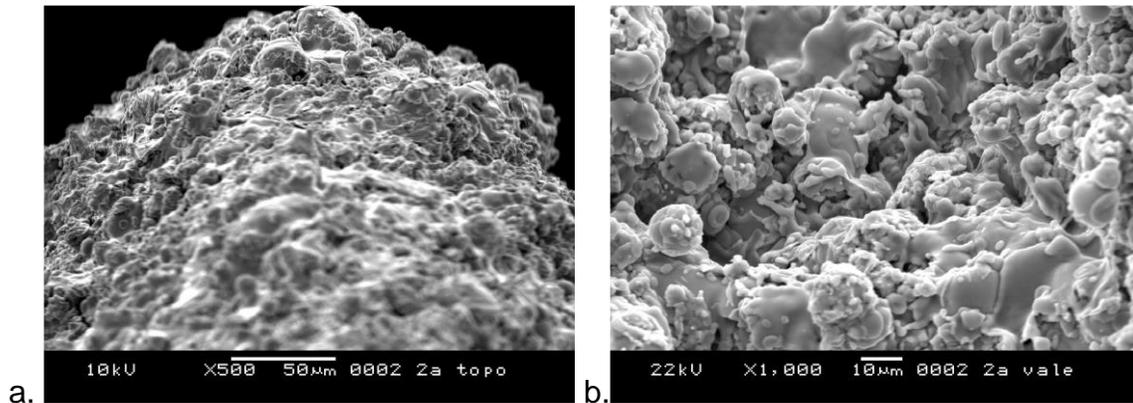


Figura 5 - (a) Micrografia de um implante em aumento de 500x, região de topo de rosca. (b) Região de vale, em aumento de 1000x. Adaptado de Sardinha (2003).

Podemos observar que existem grandes variações na topografia do implante de acordo com o tratamento de superfície realizado por cada fabricante.

2.3.3 Jateamento

O jateamento com partículas de vários diâmetros é outro método frequentemente usado para macro texturização superficial. A superfície do implante é bombardeada por partículas, como silício, óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2) e vidro, criando, por meio da abrasão, uma superfície com ranhuras irregulares, que variam de acordo com o tamanho e a forma das partículas e também das condições do jateamento (pressão, distância do bico do jato à superfície do implante, tempo de jateamento) (FAVERANI et al., 2011). O jateamento e o tratamento com ácido gravado normalmente produzem superfícies moderadamente rugosas, com um rugosidade de 1,0 e 2,0 μm (ROSA et al., 2013). A Figura 6 apresenta a imagem da superfície de um implante submetido ao jateamento.

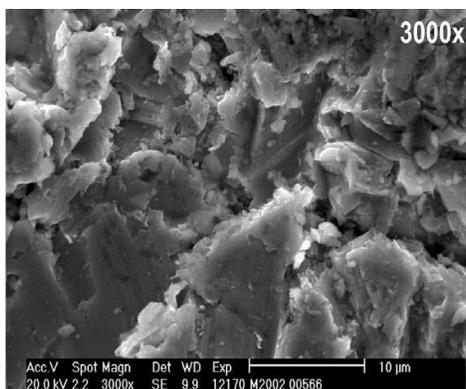


Figura 6 - Implante com tratamento de superfície – jateamento de óxidos na MEV. Adaptado de Faverani et al. (2011).

2.3.4 Anodizada

O tratamento de passivação eletroquímica das superfícies de titânio e de suas ligas, também denominado tratamento anódico ou anodização, consiste na formação, sob condições controladas, de um revestimento contínuo, liso e aderente de óxido sobre a superfície do metal de base. Esse processo se resume, basicamente, na imersão de peças metálicas em soluções químicas de ácidos fortes (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HF). Este tratamento promove o endurecimento superficial do metal e melhora sua resistência ao desgaste. O processo de anodização modifica a microestrutura e cristalinidade da camada de óxido de titânio. A camada de óxido formada por este processo é da ordem de 1000 nm, podendo ser densa ou porosa, cristalina ou amorfa, de acordo com os parâmetros do processo (RENZ, 2008).

Na clínica, o implante que possui ósseointegração mais rápida é o implante com a superfície anodizada, seguido pelo tratado com ácido (COUTINHO; ELIAS, 2010). A anodização eletroquímica em uma superfície de implante SLA, forma uma superfície de alto grau molhamento e uma camada de TiO_2 na superfície (SLAffinity). A resposta biológica *in vitro* foi favorável a atração de osteoblastos, sugerindo, um potencial para uma melhor osseointegração (BORGES, 2013). As amostras anodizadas apresentam saliências na forma de vulcões (COUTINHO; ELIAS, 2010). A Figura 7 apresenta micrografias representativas de superfícies anodizadas (a e b) (ROMEIRO et al., 2010).

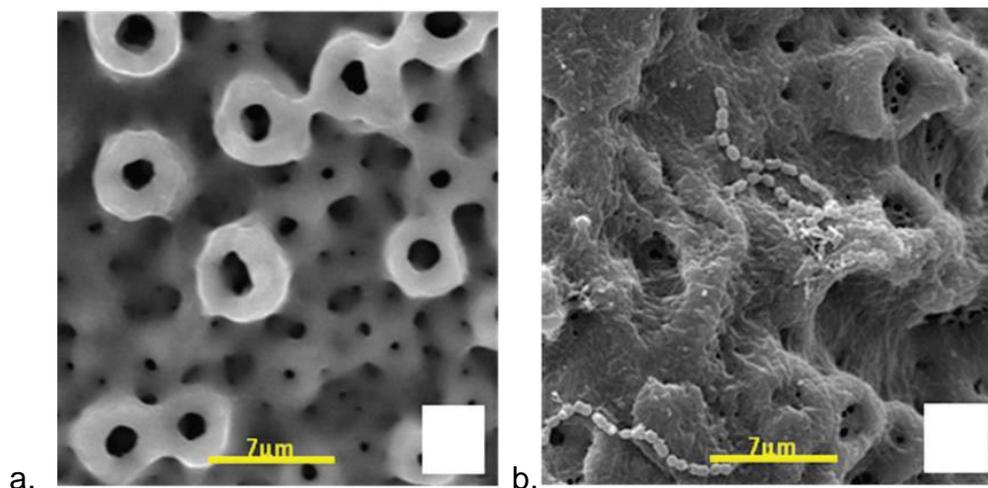


Figura 7 - Micrografias representativas das superfícies analisadas anodizadas (a e b), ambas com aumento de 5.000 x. Adaptado de Romeiro et al. (2010).

2.4 Reação de Foto-Fenton

A oxidação do titânio constitui a principal razão de sua excelente biocompatibilidade, pois o óxido de Ti pode pacificar agentes destruidores de tecidos imediatamente após o trauma cirúrgico inerente à instalação do implante. Em paralelo, a superprodução de H_2O_2 nos tecidos do hospedeiro, contra corpos estranhos, ou seja, contra o implante, permite o espessamento dessa camada de óxido de titânio (TiO_2) na superfície do implante (MOUHYI; DOHAN EHRENFEST; ALBREKTSSON, 2012).

A oxidação biológica de H_2O_2 começa após a implantação e continua durante todo o momento enquanto este implante estiver instalado. O peróxido de hidrogênio H_2O_2 é lisado em radicais hidroxilo OH° e superóxidos O_2^{2-} e O_2^- . Os radicais superóxido O_2^{2-} e O_2^- são incorporados na superfície do implante. O espessamento da camada de óxido de titânio e a incorporação óssea de íons cálcio e fósforo, dadas ao aumento da camada porosa, são fenômenos que continuam naturalmente durante toda a vida do implante. O estabelecimento dessa interface dinâmica entre o osso e o "corpo estranho" constitui o pano de fundo para a osseointegração do implante. A perda óssea marginal parece estar associada ao desaparecimento da interface biocompatível, formada pela camada de óxido de titânio de superfície do implante (TiO_2). A contaminação da superfície de implante desencadeia uma reação em cadeia levando à dissolução da camada de óxido

de titânio e tornando impossível a sua reconstituição natural (MOUHYI; DOHAN EHRENFEST; ALBREKTSSON, 2012).

Mouhi et al (2009) (MOUHYI; DOHAN EHRENFEST; ALBREKTSSON, 2012) sugerem que a camada de óxido de titânio, capaz de proporcionar uma nova osseointegração, volta à engrossar rapidamente, quando um potente oxidante é colocada em contato com ela, sendo que, quanto maior for a velocidade de decomposição deste oxidante maior é a deposição deste óxidos na superfície. Sendo que, o desenvolvimento da camada de óxido de titânio depende mais da velocidade de decomposição do que de sua concentração básica. Ainda, segundo estes autores, a terapia de superfície com o laser de Co_2 calor-induzido que utiliza uma temperatura de 80°C , associada ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2), comprovou acelerar consideravelmente o intercâmbio em titânio e de átomos de oxigênio através da camada superficial de óxido de titânio in vitro. Com a utilização do laser de CO_2 , o H_2O_2 é quebrado em radicais de hidroxila (OH^-) e superóxidos (2O_2) e (O_2). Os grupos (OH^-) são responsáveis pela destruição tecidual e indução fibroblástica, contribuem para orientar as células mesenquimais osteogênicas presentes no local do implante. Em paralelo, os radicais de superóxido (2O_2) e (O_2) são incorporados na superfície do implante gerando um espessamento da camada porosa de óxido de titânio, permitindo a incorporação de íons de cálcio e fósforo da matriz óssea. A eficácia deste protocolo, reestabeleceu a camada de óxido inicial e foi comprovada pela análise XPS e espectroscopia de elétrons Auger (MOUHYI; DOHAN EHRENFEST; ALBREKTSSON, 2012) (MEYLE, 2012). A luz destes lasers rapidamente é convertida em energia térmica, em vista da temperatura necessária para conseguir esta reação segundo o autor, essa técnica torna-se inviável para utilização em humanos, pois a técnica levaria a uma osteonecrose ($\sim 44^\circ\text{C} - 47^\circ\text{C}$), causando a desnaturação das proteínas, a decomposição do tecido, micro explosão de água da célula, carbonização óssea e conseqüentemente falha no processo de osseointegração (DEPPE; HORCH, 2007) (MCDAVID et al., 2001).

Tendo isso em vista, uma reação muito utilizada para a aumentar a velocidade da decomposição de compostos é a reação de Foto-Fenton, na qual são utilizados $\text{Fe}^{2+/3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação de luz. Esta reação é conhecida como uma das mais efetivas no método de oxidação de poluentes orgânicos, resultando

em produtos finais de Ferro +3 e radicais hidroxila. O produto final da reação de Foto-Fenton pode ser aumentado pela exposição à luz, com um laser diodo com comprimento de onda na faixa de 580 nm (BARBOSA, 2016). Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação de Fenton. A fotólise de H_2O_2 , gera dois radicais hidroxila. Sendo assim, o Fe^{3+} é convertido em íons Fe^{2+} , radical hidroxila e H^+ e dando origem a uma reação cíclica que dobrando os radicais hidroxila finais, $Fe^{3+} + H_2O_2 + LUZ \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\cdot} + H^+$.

O pH é um fator que também influencia na formação de espécies hidroxiladas, sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe^{+3} em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de radicais hidroxila. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).

Esta reação está sendo empregada ainda na degradação de herbicidas (NOGUEIRA et al., 2007), degradação de poluentes presentes no meio aquático (DURÁN; CRISTINA, 2016) (LIMA, 2015) (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; EMMEL, 2009), degradação de corantes (DE ARAUJO, 2002) e também na odontologia na degradação de clorexidina em meio aquático (LUCIETTO, 2014), degradação de revelador radiográfico (OSIPI; BORTOLETTO; TAVARES,) dentre outras aplicações. Pignatello (PIGNATELLO, 1992), observou um aumento da velocidade de degradação de um herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{+3} em relação à reação na ausência de luz (NOGUEIRA et al., 2007).

Desta maneira, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da reação de Foto-fenton na modificação da morfologia e propriedades químicas da superfície do titânio.

3 Artigo

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Material

Quatro misturas foram manipuladas em laboratório, na forma de Sol-Gel, para que em baixas temperaturas, houvesse a dissolução dos componentes misturados (Sol), e em temperaturas próximas a corpórea, entre 36° a 36,7°, se transformasse em (Gel).

As misturas foram compostas da seguinte maneira, à partir de uma titulação previamente realizada para definir a concentração do peróxido de hidrogênio: M1 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 17 mg FeSO₄.7H₂O) e M2 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 20 mg FeSO₄.7H₂O), M3 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 27mg FeSO₄.7H₂O) e M4 (~1,8 g de Pluronic®+ 5% de concentração de H₂O₂ + 27mg FeSO₄.7H₂O). O pH das soluções foi próximo de 3, para que a reação de Fenton acontecesse. O pH foi determinante para que a reação ocorresse, sendo que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Acima ou abaixo dessa faixa existe uma diminuição na velocidade de degradação, seja pelo fato de diminuir a interação do Fe+3 com o H₂O₂ ou pelo fato de radicais H+ interagirem com hidroxilas formando H₂O, respectivamente.

. A fonte de luz apresentou uma emissão de luz entre 420 a 480 nm (Fotopolimerizador Emitter A – Schuster, LED), aferido em um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse, fabricante Agilent, utilizando fenda de 2,5 nm.

Nove discos de titânio medindo ≈6 mm de diâmetro, foram preparados, inicialmente utilizando lixas D'Água (3M), com granulações de 280, 320 e 600. Para um melhor lixamento a lixa final foi a mais fina e de maior granulação.

3.1.2 Preparo da Amostra

Os 9 discos de titânio, foram então subdivididos em 5 grupos:

GC (n=1): sem tratamento;

G1 (n=2): M1 (~2 g de Pluronic®+ 2,8% de concentração de H₂O₂ + 17 mg FeSO₄.7H₂O);
+ foto-iluminação por 5 minutos - LED;

G2 (n=2): M2 (~2 g de Pluronic® + 2,8% de concentração de H₂O₂ + 20 mg FeSO₄.7H₂O);
+ foto-iluminação por 5 minutos - LED;

G3 (n=2): M3 (~2 g de Pluronic® + 2,8% de concentração de H₂O₂ + 27 mg FeSO₄.7H₂O);
+ foto-iluminação por 5 minutos - LED;

G4 (n=2): M4 (~1,8 g de Pluronic® + 5% de concentração de H₂O₂ + 27 mg FeSO₄.7H₂O);
+ foto-iluminação por 5 minutos - LED;

Todos os grupos, com exceção do grupo controle, receberam a mistura na forma de gel a uma temperatura de ≈36°C, com o auxílio de pipetas de transferência líquidas com o volume de 3ml, sendo que o gel tinha forma bastante aderente e permitiu manter os componentes ativos localizados. A distância de aplicação de luz foi de um centímetro, com angulação de 90° sobre a superfície das amostras que receberam a foto-iluminação – LED. Após a aplicação da solução sob iluminação de LED por 5 minutos, as amostras foram lavadas com água destilada até que visualmente fosse notado a saída completa da solução. Por fim, as amostras foram armazenadas, separadas de acordo com os grupos, em um recipiente escuro, para que não houvesse a incidência de luz sobre a superfície.

3.1.2.1 Caracterização da Superfície

Coloração dos discos de titânio

Os discos de titânio para serem utilizados na pesquisa deveriam apresentar uma coloração acinzentada e metalizada, compatível com discos não tratados e polidos (NAGASSA et al., 2008).

3.1.2.2 Difração de Raio-X (DRX)

Para identificar as fases cristalinas presentes procedeu-se a um ensaio de Difração de Raio-X (DRX) com o equipamento X'Pert PROda PANalytical. A radiação empregada foi a CuK α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) com filtro de ferro, a 40 kV e 30 mA. A varredura (2θ de 6 a 70°) foi feita com passo 0,02° (2θ) por 2 s de tempo por passo. As fases cristalinas foram identificadas por meio da comparação do ângulo de Bragg, distância

interplanar (hkl) e da intensidade relativa dos principais picos de difração com os valores tabelados pelo Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

3.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Para avaliar a morfologia da superfície foi utilizado o microscópio eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG, Jeol JSM-7100F), com ampliações de até 10000 a 50000 vezes, tensão de aceleração de 15 kV e distância focal média de trabalho de 17WD. Esta análise foi gentilmente realizada no LabNano, no Centro Brasileiro de Pesquisa Física (CBPF), localizado no Rio de Janeiro (RJ).

3.1.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons de Raio-X (XPS)

Para análise físico-química da superfície após o tratamento com Sol-gel em pH~3, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) foi utilizada. Esta técnica identifica as fases dos óxidos de titânio produzidas na superfície. Para a análise, foi utilizado o equipamento SPECS PHOIBOS 100/150 com energia policromática de 1486.6 eV produzida pela fonte de Al K α , ângulo de coleta de 30°, Epass de 30.0 eV e passos de 0.5 eV e 0.02 eV para as medidas de espectro survey e espectros de alta resolução, respectivamente. A calibração das amostras foi feita com respeito ao C1s = 284.6 eV. O ajuste dos picos referentes as energias de ligação para o Ti2p, O1s, C1s e S2p foi realizado usando o software CASA-XPS, com base de dados do XPS handbook (BRIGGS, 1981) e base de dados do NIST. A diferença de energia dos subníveis $\Delta(2p_{3/2} - 2p_{1/2})$ do Ti e S foram fixadas em 5.75 eV e 1.18 eV, respectivamente. As razões Ti/S, Ti/O e Ti/C foram calculadas a partir da relação das áreas de cada pico com respeito ao fator de sensibilidade de cada elemento. Esta análise foi gentilmente realizada no LabSurf, no Centro Brasileiro de Pesquisa Física (CBPF), localizado no Rio de Janeiro (RJ).

3.2 Resultados

3.2.1 Coloração dos discos de titânio

As amostras tratadas apresentaram uma coloração levemente amarelada, enquanto o disco do grupo G2 apresentou uma superfície fortemente pigmentada desta mesma cor. Já as amostras controle se mantiveram com sua coloração inicial.

3.2.2 DRX

A Figura 8 apresenta os difratogramas da amostra controle (a) e das amostras tratadas (b-e). Foram identificados picos de Ti metálico, referentes à ficha JCPDS 01-089-2959, em todas as amostras. Na Figura 8(c), porém, além dos picos referentes ao titânio, foram identificados os picos 2θ em 3,8 e 11,7, que podem indicar a presença de fases contendo carbono e oxigênio. Por esta técnica, não foi possível observar a presença de fases cristalinas de óxidos na superfície das amostras.

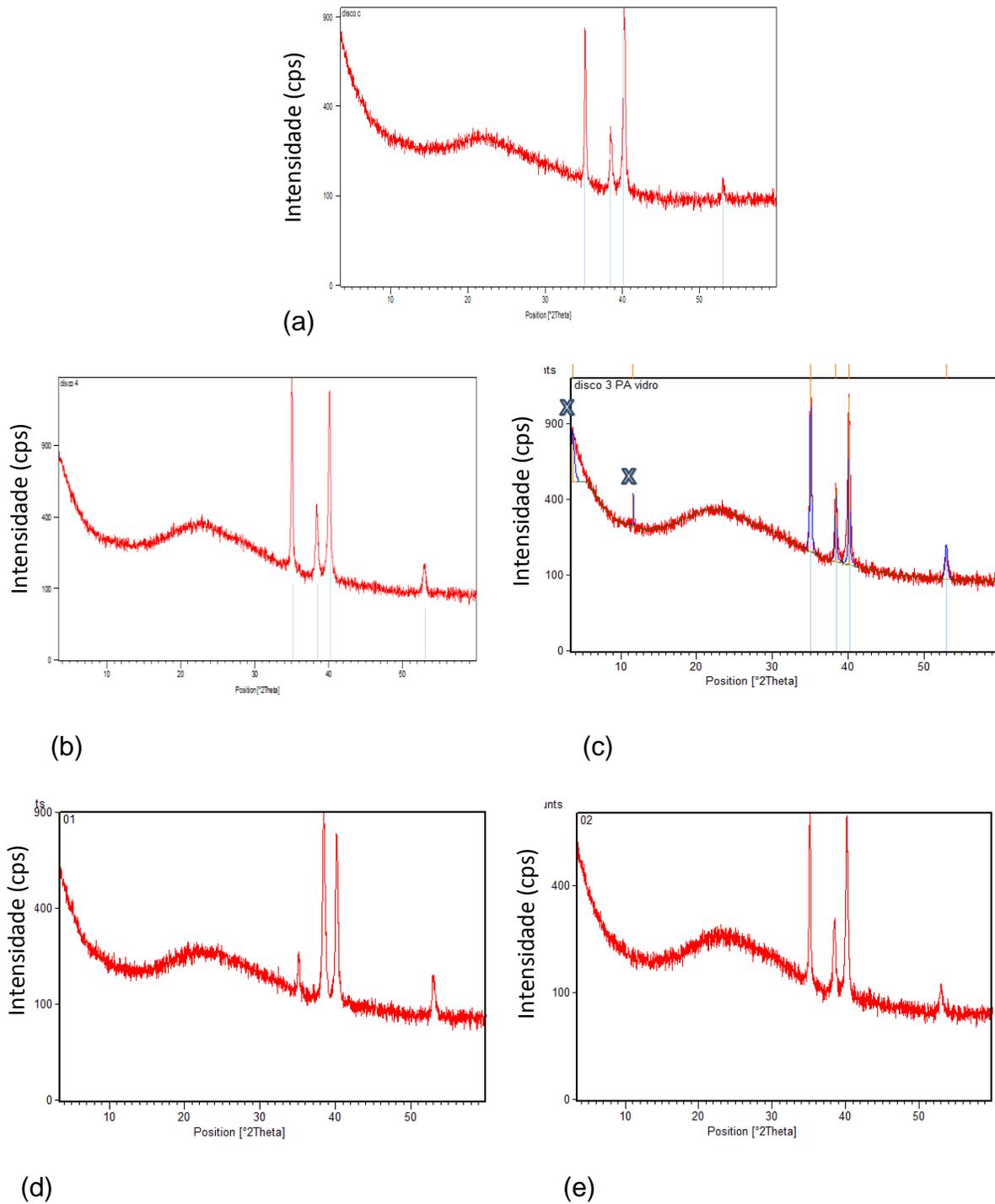


Figura 8 - Difratomogramas das amostras de discos de Ti. (a) Grupo controle, GC: sem tratamento, (b) Grupo G1: M1 + 5 min LED, (c) Grupo G2: M2 + 5 min LED, (d) Grupo G3: M3 + 5min LED e (e) Grupo G4: M4 + 5min LED.

3.2.3 MEV-FEG

A análise microscópica foi feita em toda a superfície do disco, mas apenas algumas regiões foram selecionadas de forma aleatória e fotografadas (Figura 9, A-E). Dos 5 grupos avaliados, apenas os grupos 2 (C) e 3 (D) apresentaram modificações em sua superfície, notadas pela presença de estruturas arredondadas, aglomeradas ou espalhadas, sobre toda a superfície. Especialmente nas imagens do grupo 2 (Figura 9 C, C1 e C2) foi possível observar uma morfologia sugestiva de recobrimento, com esferas em sua superfície. Os discos do grupos controle (A) e G1 (B), em contrapartida, não apresentaram alteração aparente, mantendo o aspecto liso, mesmo quando o maior aumento foi empregado. As imagens do disco do Grupo 4 (E, E1 e E2) demonstram uma alteração sugestiva de material amorfo, sem alteração de superfície. As ranhuras paralelas nas superfícies de titânio, devido ao polimento das amostras não apresentaram diferenças significativas entre elas.

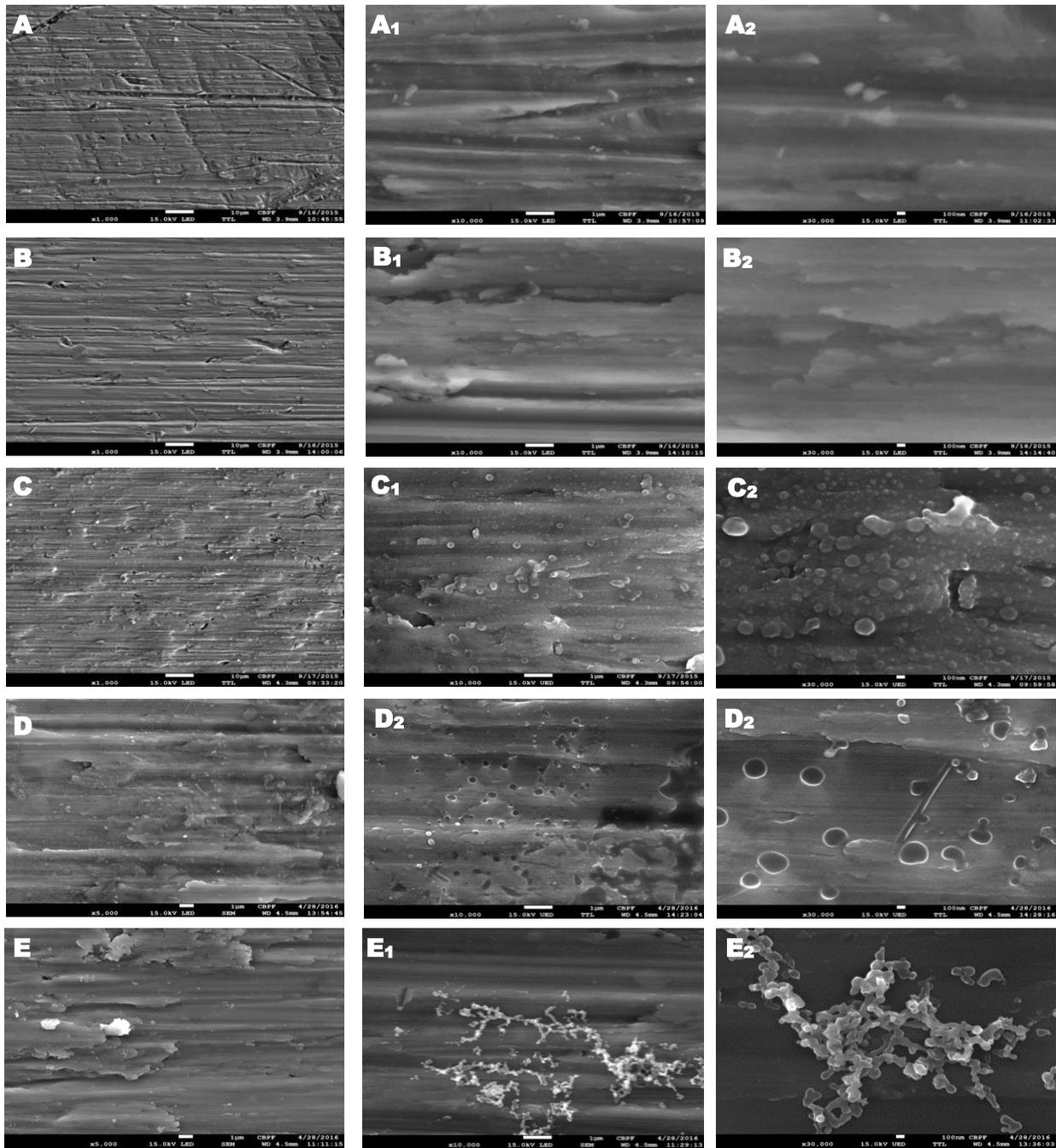
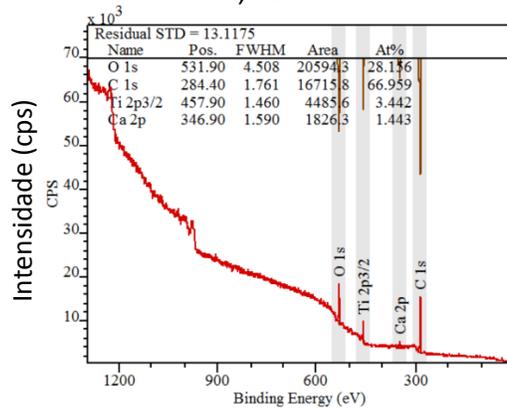


Figura 9 - Micrografias de MEV-FEG das superfícies de titânio. (A), (A1) e (A2) imagens do grupo controle (GC). (B), (B1) e (B2) imagens do grupo G1: M1 + 5 min LED. (C), (C1) e (C2) imagens do grupo G2: M2 + 5 min LED. (D), (D1) e (D2) imagens do grupo G3: M3+ 5 min LED. (E), (E1) e (E2) imagens do grupo G4: M4 + LED 5 min. Imagens com magnificação de x1000 - x30000.

3.2.4 XPS

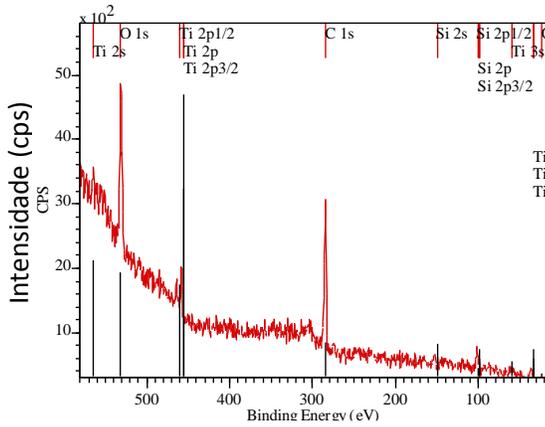
As análises feitas por XPS, na amostra controle e nas amostras tratadas, estão apresentadas na Figura 10 (a-e). O espectro do disco sem tratamento (GC) exibiu picos do titânio ($Ti2p_{3/2}$ e $Ti2p_{1/2}$) e oxigênio ($O1s$). Além disso, picos para carbono ($C1s$) e cálcio ($Ca2p$) também foram detectados nesta amostra, possivelmente devido à contaminantes ao expor as amostras ao meio ambiente ou na preparação da amostra de Ti, respectivamente. Titânio, oxigênio e carbono também foram detectados no grupo G1, o único que apresentou pico para silício ($Si2s$, $Si2p_{1/2}$, $Si2p$ e $Si2p_{3/2}$). Os espectros dos discos dos grupos G3 e G4 foram semelhantes ao espectro do disco controle, exceto pela ausência do pico de contaminação do cálcio e presença de um pico de enxofre ($S2p$) no espectro das amostras tratadas. O espectro do disco G2 exibiu apenas picos de $O1s$ e $C1s$. Nesta amostra (G2) o pico do Ti não foi detectado.

a) Controle



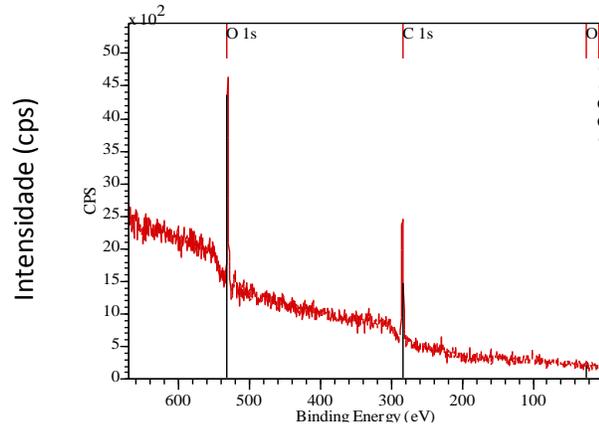
b) G1 (M1 + 5min LED).

Region3



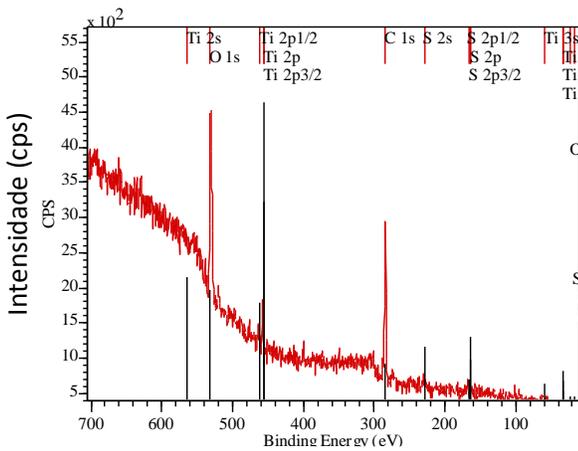
c) G2 (M2 + LED 5min).

Region3



d) G3 (M3 + 5min LED)

Region3



e) G4 (M4 + 5min LED)

Region3

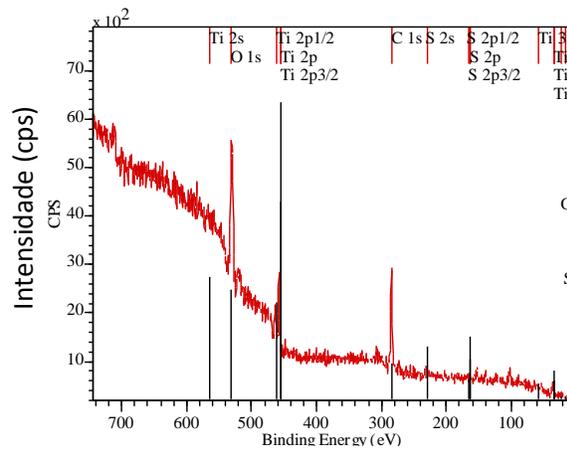
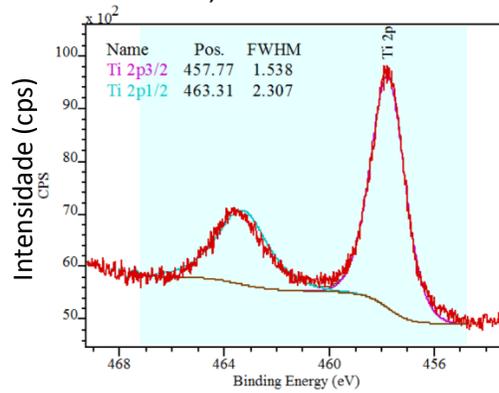


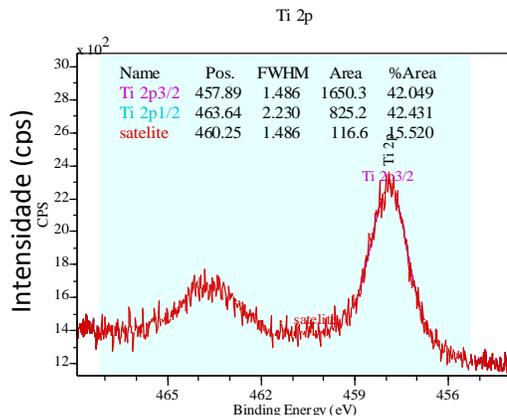
Figura 10 - Espectro de XPS dos discos de titânio, sem tratamento (GC, a), e após tratamento com sol-gel e foto-iluminação com LED por 5 min, (b) Grupo G1: M1, (c) Grupo G2: M2, (d) Grupo G3: M3, (e) Grupo G4: M4.

Os espectros em alta resolução em Ti2p, figura 11 (a-e), demonstraram pequena diferença entre o disco sem tratamento (GC) e os discos tratados (G1, G3 e G4). A energia de ligação do Ti2p_{3/2}, nestas amostras (456,95 eV - 457,97 eV), parece indicar um estado de oxidação de +3. Não foi possível comparar os resultados do disco G2 com o controle e os outros discos tratados em Ti2p, em vista da intensidade de ruídos que a amostra apresentou.

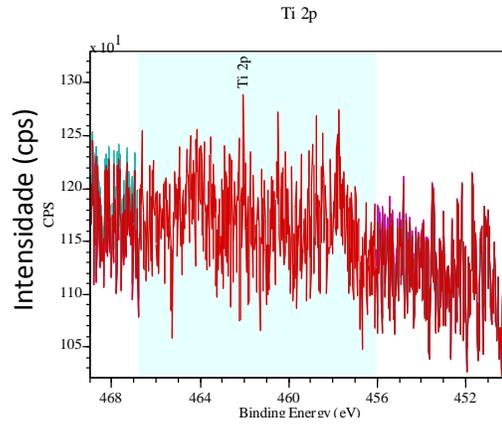
a) Controle



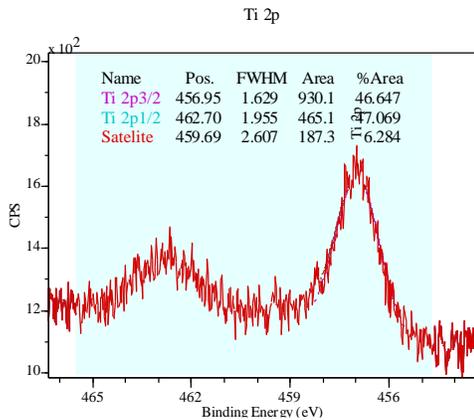
(b) G1 (M1 + 5min LED).



(c) G2 (M2 + LED 5min).



(d) G3 (M3 + 5min LED)



(e) G4 (M4 + 5min LED).

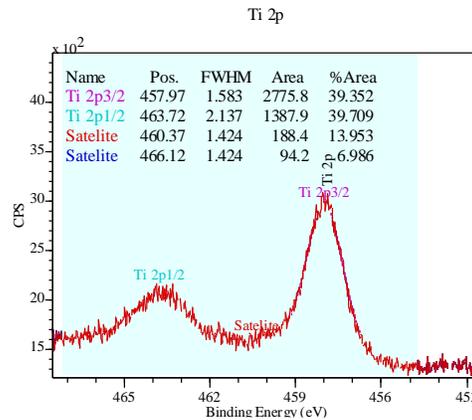
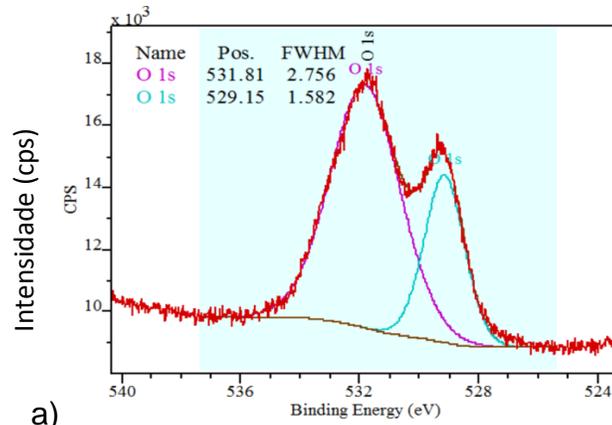


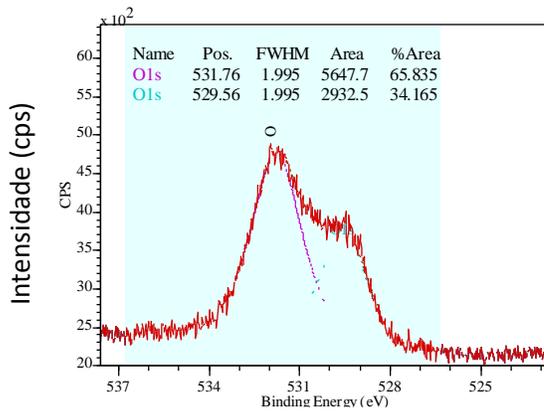
Figura 11 - Espectro de XPS da região do Ti 2p dos discos de titânio, sem tratamento GC(a), e após tratamento com sol-gel e foto iluminação com LED por 5 min, G1(b), G2(c), G3(d) e G4(e).

Os espectros em alta resolução em O1s, figura 12 (a-e), apontaram a presença de picos em 529.8 eV, que junto com Ti2p3/2 formam o composto Ti₂O₃. No entanto, houve um predomínio da intensidade do pico com energia de ligação em 531,8 eV, relacionada a ligações O-H ou C=O.

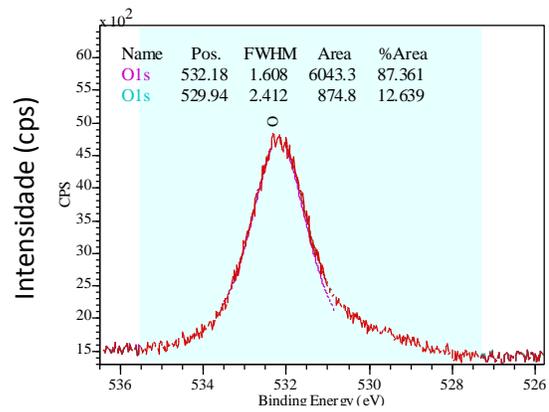


(b) G1 (M1 + 5min LED).

(c) G2 (M2 + LED 5min).



(d) G3 (M3 + 5min LED)



(e) G4 (M4 + 5min LED)

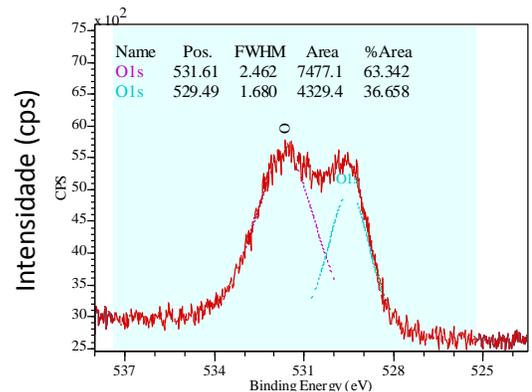
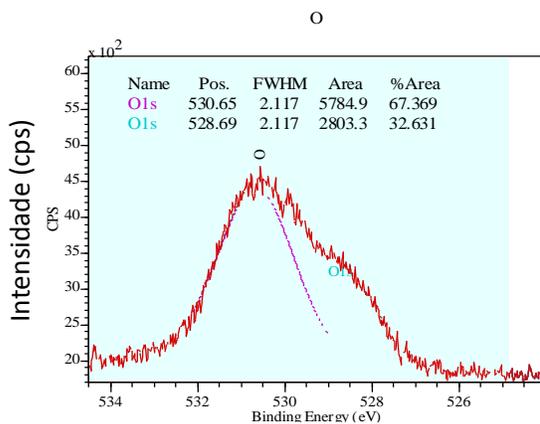
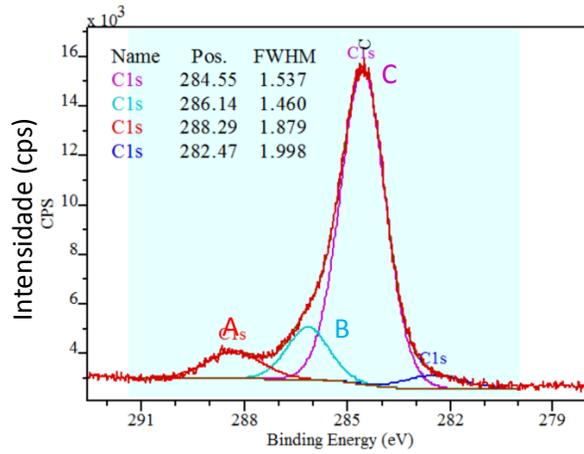


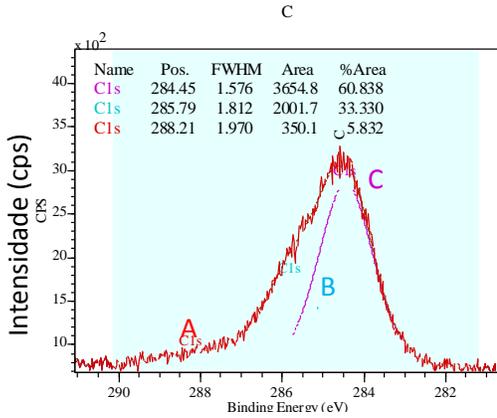
Figura 12 - Espectro de XPS da região do O 1s dos discos de titânio, sem tratamento GC(a), e após tratamento com sol-gel e foto iluminação com LED por 5 min, G1(b), G2(c), G3(d) e G4(e).

Os espectros com alta resolução em energia para o O1s dos grupos G4, G3 e G1 foram muito semelhantes em relação à intensidade do pico relacionado ao oxigênio ligado ao Ti_2O_3 . No entanto, o G4 apresentou a maior intensidade, seguido pelo G1 e G3. Já o espectro em alta resolução O1S, apresentado pelo grupo G2, apresentou maior intensidade do pico relacionado às ligações O-H e C=O.

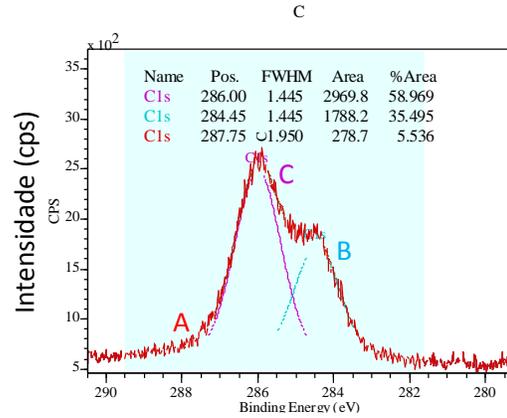
(a) Controle



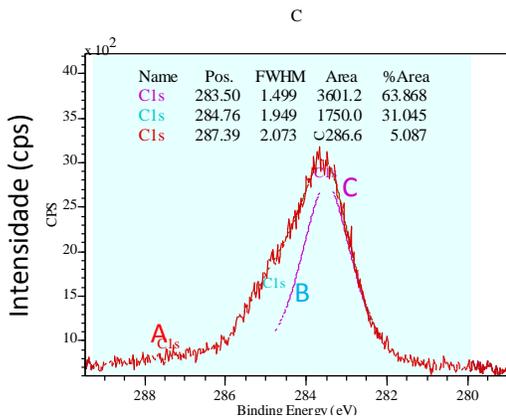
(b) G1 (M1 + 5min LED).



(c) G2 (M2 + LED 5min).



(d) G3 (M3 + 5min LED)



(e) G4 (M4 + 5min LED)

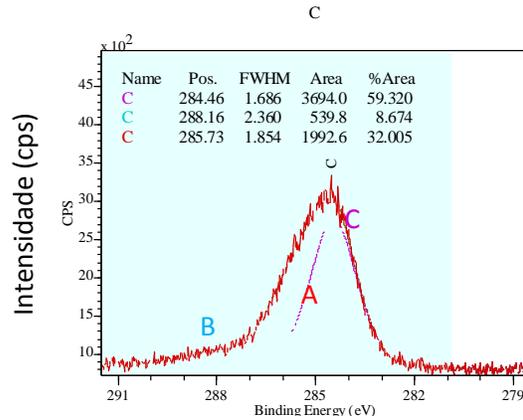


Figura 13 - Espectro de XPS da região do C1s dos discos de titânio, sem tratamento GC(a), e após tratamento com Sol-gel e foto iluminação com LED por 5 min, G1(b), G2(c), G3(d) e G4(e).

Os espectros com alta resolução em energia C1s, figura 13 (a-e), apresentaram picos 288.3 eV e 286.1 eV, que junto com O1s em 531.8 eV, estão relacionados às energias de ligação do tipo C-OH. O grupo controle apresentou a menor intensidade dos picos relacionados a este tipo de ligação quando comparado com os discos tratados. Porém, independente da amostra os picos com maior intensidade foram de energias de C1s em 284.6 eV e 282.5 eV que indicam produtos da contaminação ao expor as amostras no meio ambiente como de carbonos fracamente ligados na superfície da amostra.

A tabela 1 apresenta valores de referência de energia de ligação encontrados na literatura (Moulder et. al 1992) e (Castilho et. al. 1996), para a linha de emissão Ti 2p3/2, S2p3/2, C1s e O1s para as diferentes espécies químicas do titânio. Esses valores foram utilizados para identificar as fases encontradas nos ajustes dos espectros dos implantes estudados.

Tabela 1 - Picos de ajuste do XPS: Energias de ligação e suas atribuições.

Sample	Peak fit	B.E.(eV)	Composition	References
	Ti2p3/2	457,9	TiO2	Castilho et. al. (1996)
	O1s	529,7	TiO2	Moulder et. al 1992, Castilho et. al. (1996)
	O1s	531,6	Sulfatos	Moulder et. al 1992
Ti - 2.8%	C1s	284,5	Hidrocarbonetos	Moulder et. al 1992
	C1s	285,7	C-S	Moulder et. al 1992
	C1s	288,3	Carboxila (baixa intensidade)	Moulder et. al 1992
	S2p3/2	168,1	Sulfatos	Moulder et. al 1992
	Ti2p3/2	458	TiO2	Castilho et. al. (1996)
	O1s	529,5	TiO2	Moulder et. al (1992), Castilho et. al. (1996)
	O1s	531,6	Sulfatos	Moulder et. al (1992)

Ti - 5%	C1s	284,5	Hidrocarbonetos	Moulder et. al (1992)
	C1s	285,7	C-S	Moulder et. al (1992)
	C1s	288,2	Carboxila (baixa intensidade)	Moulder et. al (1992)
	S2p3/2	168,1	Sulfatos	Moulder et. al (1992)
Ti - 17.5%	Ti2p3/2	457,9	TiO ₂	Castilho et. al. (1996)
	O1s	529,6	TiO ₂	Moulder et. al (1992), Castilho et. al. (1996)
	O1s	531,8	Sulfatos	Moulder et. al (1992)
	C1s	284,5	Hidrocarbonetos	Moulder et. al (1992)
	C1s	285,8	C-S	Moulder et. al (1992)
Ti - 20%	C1s	288,2	Carboxila (baixa intensidade)	Moulder et. al (1992)
	S2p3/2	167,9	Sulfatos	Moulder et. al (1992)
	O1s	529,9	Óxidos	Moulder et. al (1992)
	O1s	532,2	O-Si	Moulder et. al (1992)
	C1s	284,5	Hidrocarbonetos	Moulder et. al (1992)
	C1s	286	C-O	Moulder et. al (1992)
	C1s	287,8	C-O	Moulder et. al (1992)

A quantificação da composição química dos discos de titânio após a aplicação de sol-gel, assim como as razões atômicas Ti/S, Ti/O e Ti/C, feitas pelo XPS estão listadas na (Tabela 2).

Tabela 2 - Informações quantitativas dos grupos controle, G1-G4, depois do tratamento com Sol-gel e LED 5min.

Amostra	Área Ti2p3/2	Área S2p3/2	Área O1s	Área C1s	Ti/S	Ti/O	Ti/C
Controle	4485.6	-	20594.3	16715.8	--	0.1222	0.13745
G1	1650.3	114	5195.1	3416.3	465.904	0.17831	0.09254
G2	-	-	4129.9	2876.4	--	--	--
G3	930.1	285.9	5199.8	3220.7	104.702	0.1004	0.05532
G4	2775.8	188.8	7237.2	3594.4	473.178	0.21529	0.14794

A superfície do disco do grupo G4 apresentou a maior razão de Ti/O, seguido pelo disco do grupo G1. Nos grupos G2 e G3, os valores desta razão foram semelhantes. Não foi possível calcular a razão Ti/O para o grupo G2, pois o titânio não foi detectado na sua superfície por XPS.

3.3 Discussão

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da reação de Foto-Fenton na morfologia e composição química da superfície de discos de titânio. Nas condições testadas neste estudo, a reação de Foto-Fenton parece ter provocado a formação de poucos óxidos na superfície dos discos tratados.

As soluções preparadas para realizar o tratamento da superfície dos discos de titânio deste estudo, foram elaboradas partindo do princípio utilizado por Mouhyi et al. (2009) onde sugere que a camada de óxido de titânio perdida por algum fator, seja bacteriano ou ambiental, volta a aumentar, quando um potente oxidante é colocado em contato com a superfície do titânio. Quanto maior for a velocidade de decomposição deste oxidante, mais rápido ocorre o aumento desta camada. O poderoso oxidante utilizado neste trabalho foi o H_2O_2 que com o efeito positivo da luz e associado a um catalisador, ferro (Fe^{+2} e Fe^{+3}), aumenta a velocidade de decomposição de H_2O_2 e duplicam a produção de radicais hidroxila, este processo é conhecido como reação de Foto-Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).

Dos 5 grupos avaliados, o G2, o G3 e o G4, apresentaram modificações em sua superfície quando comparados ao grupo controle ao serem avaliados pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). As amostras G2 e G4 apresentaram uma maior quantidade de corpos arredondados aglomerados na área analisada com ampliações de x30.000, o que nos leva a acreditar que estas amostras apresentaram maior deposição ou formação de corpos na sua superfície. Estes achados estão de acordo com as análises de XPS, onde as maiores intensidades de picos para o C1s e O1s foram para o grupo G4 e G2, o que pode justificar a dificuldade de leitura do disco do grupo G2.

A análise de XPS mostrou, ainda, que foram detectados os compostos Ti e O, formadores de óxido de titânio, na superfície dos discos estudados, com exceção do G2 onde o Ti não foi observado. Baseados nestes achados, é possível deduzir que o principal óxido de titânio encontrado foi o Ti_2O_3 (WERFEL; BRÜMMER, 1983). Por outro lado, outros óxidos estavam presentes em menor quantidade como o TiO e o TiO_2 e SO_4^- .

³, que apareceram no ajuste dos espectros com alta resolução em energia para o titânio. A razão de Ti/O do G4 foi maior que a do G1, seguidos dos GC e G3.

A análise por DRX revelou a presença de Ti metálico tanto na amostra sem tratamento quanto nas amostras tratadas e a ausência de fases cristalinas de óxido de titânio. Estes resultados parecem indicar que os tratamentos não foram capazes de formar óxidos na superfície. Por outro lado, podem também ser decorrentes do alcance da técnica do DRX convencional, que não é a mais indicada para ver alteração superficial (BINI, 2007). Neste sentido, os picos apresentados pelo G2, que a diferenciaram das outras amostras analisadas, sugerem a presença de uma espessa camada contendo carbono e oxigênio.

Devido à presença excessiva destes contaminantes sobre a superfície, não foi possível avaliar a composição química do grupo G2 pelo XPS. Acredita-se que as estruturas aglomeradas, arredondas caracterizadas na topografia de superfície seja o surfactante, com forma molecular $(HO \cdot (C_2H_4O)_m \cdot (C_3H_6O)_n \cdot H)$, fixado a superfície do titânio e por estarem em grande quantidade, tenha interferido na leitura da amostra. Os surfactantes agem através de um processo conhecido como "adsorção", que significa que eles coalescem sobre a superfície, criando uma película redutora de tensão superficial e melhorando a adesão (ANDRIANI, 2009). Por outro lado, apesar do surfactante ter sido usado em todas as amostras, esta cobertura só foi observada nos grupos G2. Quando os resultados do MEV são confrontados com os resultados do DRX na amostra G2, é possível que a cobertura observada na imagem seja uma precipitação de um dos componentes necessários para a reação de Foto-Fenton, o surfactante. O surfactante não é tóxico, é amplamente utilizado em cosméticos, pastas dentais e enxaguatórios bucais, o que possibilitaria seu uso sobre superfícies que estariam em contato com tecidos humanos.

O surfactante utilizado neste trabalho foi o Pluronic-F127, para que fosse possível criar o Sol-gel, uma substância que à temperatura corpórea se gelifica e à temperaturas baixas se apresenta de forma líquida. O pluronic F-127 também foi utilizado para manter a viscosidade da solução e que melhorasse o contato e adsorção do sol-gel com a superfície dos discos (ANDRIANI, 2009). O pH foi determinante para que a reação

ocorresse, sendo que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Acima ou abaixo dessa faixa existe uma diminuição na velocidade de degradação, seja pelo fato de diminuir a interação do Fe^{+3} com o H_2O_2 ou pelo fato de radicais H^+ interagirem com hidroxilas formando H_2O , respectivamente (NOGUEIRA et al., 2007).

Por fim, impurezas como o enxofre e silício foram detectadas em todas as amostras. A presença de uma pequena quantidade de silício, pode ser atribuída à contaminação pelas janelas de vidro do reator ou do talco das luvas, usadas durante o manuseio das amostras (RANGEL, 2012). Já a presença de enxofre, provavelmente se deve à liberação de íons SO_4^{-2} , presentes no sulfato de ferro heptahidratado, utilizado na reação de Fenton.

Em todos os grupos, C=O, C-O, SO_4 se mostraram presentes, na camada de contaminação, ou ainda, ligados a grupos hidroxila (OH) e adsorção de água (H_2O). Da mesma maneira, pode-se sugerir que grupos OH estejam ligados aos óxidos de superfície, pois os óxidos metálicos se dissociam da água e incorporam grupos hidroxila nas suas superfícies. A contaminação por hidrocarbonetos pode afetar a bioatividade da superfície do Ti. A presença relativamente alta de carbono pode ser considerada normal, em vista de que amostras foram expostas também ao ar (VAZOURAS, 2013).

Nota-se que o tratamento com H_2O_2 demonstrou alterar a intensidade dos picos para fotoemissão de O1s das amostras tratadas quando comparados ao grupo controle. Sabe-se que os metais podem ser oxidados na presença de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é decomposto em oxigênio e água na superfície do Ti. Segundo Tengval et al. (1989), a oxidação e a corrosão do Ti ocorrem simultaneamente com a captação de água e a formação do complexo Ti (IV)- H_2O_2 quando o Ti é incubado em soluções de H_2O_2 . A taxa de corrosão/ oxidação é aumentada com o aumento da concentração de H_2O_2 . A concentração de H_2O_2 nas soluções aquosas, abaixo da qual cessam as reações superficiais, parece ser muito baixa. A autodecomposição de peróxido de hidrogênio a pH neutro pode ser iniciada através de um passo catalítico de decomposição de H_2O_2 , mas é um processo muito lento. E a decomposição é uma reação em cadeia envolvendo radical hidroxilo (OH^\cdot) e formação de radical superóxido

(Oz-). Estes autores sugeriram, ainda, que os complexos $TiOOH(H_2O)$ são formados sobre e fora da superfície do Ti como consequência da interação entre Ti e espécies de oxigênio (por exemplo, O, - e H_2O_2) e que estes complexos se polimerizam à medida que a concentração de H_2O_2 diminui com o tempo.

Existem algumas limitações em relação aos discos, como a quantidade e ao polimento superficial que deve ser padronizado. Foi notado também a presença indesejada de enxofre na superfície dos discos derivado da degradação de sulfato ferroso heptahidratado, que deve ser substituído por outro composto com a ausência deste elemento em sua composição. Outras limitações seria em relação a quantidade de técnicas utilizadas, as amostras devem ser submetidas a novas análises de superfície, utilizando mais técnicas como a espectroscopia raman e a perfilometria. Apesar destas limitações, apenas com estes dados, já foi possível observar que o tratamento realizado mostrou aumentar a quantidade de óxidos presentes na superfície.

Sugestões para futuros trabalhos

Bombardeamento por sputtering na amostra do grupo G2, para possibilitar a leitura por XPS desta amostra.

Testes de biocompatibilidade usando células ósseas

Análise microbiológica da superfície, para avaliar proliferação bacteriana.

Utilização de politriz automática para padronização e garantir reprodutibilidade.

Substituição do sulfato ferroso por outro composto, para evitar a interferência do enxofre.

Utilização de solvente associado à limpeza com água destilada para melhorar a remoção de substâncias indesejadas na superfície das amostras.

Aplicar a análise de difração de raios – x de baixo ângulo sobre novas amostras.

3.4 Conclusão

Nas condições testadas neste estudo, a reação de Foto-Fenton pareceu ter alterado a morfologia e ter levado a um aumento da deposição de óxidos na superfície dos discos de titânio tratados.

4 Referências bibliográficas

ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. Oral implant surfaces: Part 1--review focusing on topographic and chemical properties of different surfaces and in vivo responses to them. **International Journal of Prosthodontics**, v. 17, n. 5, 2004.

ALBREKTSSON, T.; ZARB, G.; WORTHINGTON, P.; ERIKSSON, A. R. The long-term efficacy of currently used dental implants: a review and proposed criteria of success. **Int J Oral Maxillofac Implants**, v. 1, n. 1, p. 11–25, 1986.

American society for testing and materials. Standard practice for checking the operating characteristics of X-ray photoelectron spectrometers (E902-88). **Surface and Interface Analysis**, v. 17, n. 12, p. 889–892, 1991.

ANDRIANI, K. F. **Efeito da adsorção de surfactantes catiônicos e aniônicos nas propriedades superficiais, reológicas e eletrocinéticas, de suspensões de bentonita**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

APARICIO, C.; OLIVÉ, J. Comparative Surface Microanalysis of Failed Brånemark Implants. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 7, n. 1, 1992.

BARBOSA, T. P. **Características funcionais de implantes dentários: topografia superficial e molhabilidade**. 2016. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2016.

BINI, R. A. **Recobrimentos cerâmicos bioativos pelo processo sol-gel sobre Ti cp modificado por laser empregados em implantes**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

BORGES, P. B. **Tratamento da superfície de implantes**. 2013. 27f. Monografia (Especialista em Prótese Dentária) - Faculdade de Odontologia de Belo Horizonte, Belo Horizonte. 2013.

BRÅNEMARK, P. I.; ADELL, R.; ALBREKTSSON, T.; LEKHOLM, U.; LUNDKVIST, S.; ROCKLER, B. Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness. **Biomaterials**, v. 4, n. 1, p. 25–28, 1983.

BRIGGS, D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy CD Wanger, WM Riggs, LE Davis, JF Moulder and GE Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. **Surface and Interface Analysis**, v. 3, n. 4, pg. 5, 1981.

BURGOS, P. M.; RASMUSSEN, L.; MEIRELLES, L.; SENNERBY, L. Early Bone Tissue Responses to Turned and Oxidized Implants in the Rabbit Tibia. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 10, n. 3, p. 181–190, set. 2008.

CASTILHO, G. A. A. **Caracterização da superfície de implantes odontológicos a base de titânio**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações) - Centro de Desenvolvimento da tecnologia nuclear, Belo Horizonte. 2006

CASTILLO, B. R KOCH, P. R. DELMON, B. **Influence of the Amount of Titania on the Texture and Structure of Titania Supported on Silica.** journal of catalysis.v. 161, p 524–529,1996.

CIUCCIO, R. L. Caracterização microestrutural de superfícies tratadas de implantes de titânio. **Innov. implant. j., biomater. esthet.(Impr.)**, v. 6, n. 2, p. 8–12, 2011.

COUTINHO, M. P. Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro. **Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro**, p. 84, 2007.

COUTINHO, M. P.; ELIAS, C. N. Rugosidade e molhabilidade do titânio usado em implantes dentários com superfícies tratadas. **Revistas**, v. 66, n. 2, p. 234, 2010.

DA SILVA, J. C. **Estudo Comparativo de Superfícies de Titânio Utilizada em Implantes.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006

DAW, A. E.; KAZI, H. A.; COLOMBO, J. S.; ROWE, W. G.; WILLIAMS, D. W.; WADDINGTON, R. J.; THOMAS, D. W.; MOSELEY, R. Differential Cellular and Microbial Responses to Nano-/Micron-Scale Titanium Surface Roughness Induced by Hydrogen Peroxide Treatment. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, n. 1, p. 144–160, jul. 2013.

DE ARAUJO, R. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H2O2; UV/H2O2.Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

DE CARVALHO, B. M.; PELLIZZER, E. P.; DE MORAES, S. L. D.; FALCÓN-ANTENUCCI, R.; FERREIRA JÚNIOR, J. S. Tratamentos de superfície nos implantes dentários. **Rev. Cir. Traumatol. Buco-Maxilofac., Camaragibe**, v. 9, n. 1, p. 123–130, 2009.

DEPPE, H.; HORCH, H.-H. Laser applications in oral surgery and implant dentistry. **Lasers in medical science**, v. 22, n. 4, p. 217–221, 2007.

DURÁN, A.; CRISTINA, S. **Uso de resíduo de mineração de ferro em processo foto-fenton heterogêneo para a degradação de sulfonamidas.** 2016. 102f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2016.

FAVERANI, L. P.; RAMALHO-FERREIRA, G.; GAETTI-JARDIM, E. C.; OKAMOTO, R.; SHINOHARA, E. H.; ASSUNÇÃO, W. G.; JUNIOR, I. R. G. Implantes osseointegrados: evolução sucesso. **Salusvita**, v. 30, n. 1, p. 47–58, 2011.

JANUARIO, A. L. **Avaliação da espessura e contaminantes da camada de oxido de titânio de diferentes marcas comerciais de implantes dentais osseointegráveis: análise por espectroscopia de fotoeletrons excitada por raios-X (XPS).** 2001. 67f. Tese (Doutorado em Periodontia) - Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP, Piracicaba 2001.

LIMA, E. S. S. **Uso do processo foto-fenton no tratamento de água produzida de petróleo pré-tratada.** 2015. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015.

LORENZONI, F.; RODRIGUES, F.; PAMATO, S.; PEREIRA, J. R. Tratamento de superfície em implantes dentários: uma revisão de literatura. **Revista da Faculdade de Odontologia-UPF**, v. 21, n. 1, 2016.

LUCIETTO, G. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DE CLOREXIDINA DISSOLVIDA EM SOLUÇÕES AQUOSAS. **Revista Educação-UNG**, v. 9, n. 2 ESP, p. 34–35, 2014.

PINTO, L. E. S. C. **Tratamento químico da superfície de implantes de titânio**. 2006. 166p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

MACHADO, A. C. P. **Biocompatibilidade in vivo de implantes de titânio submetidos ao processo biomimético**. 2008. Tese (Doutorado em Biopatologia Bucal) - Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, Universidade Estadual Paulista, São José dos Campos, 2008.

MCDAVID, V. G.; COBB, C. M.; RAPLEY, J. W.; GLAROS, A. G.; SPENCER, P. Laser irradiation of bone: III. Long-term healing following treatment by CO₂ and Nd: YAG lasers. **Journal of periodontology**, v. 72, n. 2, p. 174–182, 2001.

MEIRELLES, L.; UZUMAKI, E. T.; LIMA, J. H. C.; MULLER, C. A.; ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A.; LAMBERT, C. S. A Novel Technique for Tailored Surface Modification of Dental Implants - a Step Wise Approach Based on Plasma Immersion Ion Implantation. **Clinical Oral Implants Research**, v. 24, n. 4, p. 461–467, abr. 2013.

MEYLE, J. Mechanical, chemical and laser treatments of the implant surface in the presence of marginal bone loss around implants. **Eur J Oral Implantol**, v. 5, n. Suppl, p. S71–S81, 2012.

MIRANDA, M. C. P. **Caracterização de superfície de um novo implante dentário cerâmico**. 2015. Dissertação (Mestrado em Medicina Dentária) - Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Católica Portuguesa, Viseu. 2015.

MIRELLA, N. de O.; ONO, E.; MANFRIM, T. P.; SANTOS, J. S.; SUZUKI, C. K. **Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas**. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, 2010. Campinas. Anais... Campos do Jordão, 2010. 1437-1444p.

MOUHYI, J.; DOHAN EHRENFEST, D. M.; ALBREKTSSON, T. The Peri-Implantitis: Implant Surfaces, Microstructure, and Physicochemical Aspects. **Clinical implant dentistry and related research**, v. 14, n. 2, p. 170–183, 2012.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1992.

NAGASSA, M. E.; DAW, A. E.; ROWE, W. G.; CARLEY, A.; THOMAS, D. W.; MOSELEY, R. Optimisation of the hydrogen peroxide pre-treatment of titanium: surface characterisation and protein adsorption. **Clinical oral implants research**, v. 19, n. 12, p. 1317–1326, 2008.

NASCENTE, P. A. Caracterização de materiais por espectroscopia de Fotoelétrons. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS–CBECIMat. Anais, Campos do Jordão, SP, Brasil, **Anais...**2010.

NOGUEIRA, M. V. Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol. 2014. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400, 2007.

OSIPI, S. R.; BORTOLETTO, E. C.; TAVARES, C. R. G. **Degradação de Revelador Radiográfico por Processo foto-fenton**. Maringá. Anais... Uberlândia: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.

RANGEL, C. C. **Efeito da implantação iônica por imersão em plasmas sobre a bioatividade de titânio**. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

RENZ, R. P. **Avaliação da osseointegração de implantes de titânio submetidos a diferentes tratamentos de superfícies**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LAUBE, R. **Immediate Function Immediate implant placement in extraction sites**. *Science First*. v. 2, n. 1, 2014.

ROMEIRO, R. de L.; PEREIRA, C.; SILVA, A. V. da; BERTRAMELO, L. A.; JORGE, A. O. C. Aderência de microrganismos em implantes dentários de superfície lisa ou tratada. **Innovations Implant Journal**, v. 5, n. 2, p. 25–29, 2010.

ROSA, M. B.; ALBREKTSSON, T.; FRANCISCHONE, C. E.; WENNERBERG, A. Micrometric characterization of the implant surfaces from the five largest companies in Brazil, the second largest worldwide implant market. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 28, n. 2, 2013.

SARDINHA, S. de C. S. **Análise química e topográfica da superfície de implantes de titânio comercialmente puro através de espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)**. 2003. 96f. Tese (Doutor em clínica Odontológica) - Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, Piracicaba, 2003.

SARTORI, R.; CORRÊA, C. B.; FERNANDES FILHO, R. B.; MARCANTONIO JR, E.; VAZ, L. G. Propriedades mecânicas de implantes dentários submetidos à ação de íons fluoretos. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 36, n. 4, p. 317–322, 2007.

SCHROEDER, A.; SUTTER, F.; BUSER, D.; KREKELER, G. **Oral Implantology: Basics, ITI Hollow Cylinder System, 231–255.** [s.l.] New York: Thieme Medical Publishers, 1996.

SUNNY, M. C.; SHARMA, C. P. Titanium-protein interaction: changes with oxide layer thickness. **Journal of Biomaterials applications**, v. 6, n. 1, p. 89–98, 1991.

SVANBORG, L. M.; ANDERSSON, M.; WENNERBERG, A. Surface characterization of commercial oral implants on the nanometer level. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 92, n. 2, p. 462–469, 2010.

TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I.; SJÖQVIST, L.; ELWING, H.; BJURSTEN, L. M. Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants. **Biomaterials**, v. 10, n. 3, p. 166–175, 1989.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2058–2063, 2009.

VAZOURAS, K. **Surface Analysis of SLA and SLActive Dental Implants.** 2013. Tese (Mestrado em filosofia) - Faculdade das Ciências Humanas e Médicas, Universidade de Manchester, Manchester. 2013.

WERFEL, F.; BRÜMMER, O. Corundum structure oxides studied by XPS. **Physica Scripta**, v. 28, n. 1, p. 92, 1983.

ZINELIS, S. **Surface characterization of SLActive® dental implant.** *The European Journal of Esthetic Dentistry*, v. 7, n. 1. Department of Biomaterials, University of Athens, 2012.